

УДК:539.141;537.868

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
В ЭЛЕКТРОДУГОВОМ ПЛАЗМОТРОНЕ****В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко*, В.Ж. Ушанов*, Е.И. Карпенко**, В.Г. Лукьященко*****

Институт теплофизики СО РАН, ул. академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, Россия

*Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики
пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан, E-mail: ust@physics.kz

**Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой 6, Улан-Удэ,

***Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

Аннотация

В этой статье представлены результаты физико-химического исследования месторождений образованного на дуге электродов плазмотрона при применении в зазоре электродов пропан-бутановой смеси. Исследования проводились с помощью оптического, электронного и комбинационного микроскопии. Согласно Раман спектрам были определены в катодном осадке различные формы нанок углерода. Факт был обнаружен после синтеза малеинового ангидрида и его ковалентной трансплантации к нанографитным, во время работы плазмотрона. Показано, что эта конструкция дуги плазмотрона с подачей углеводородного газа можно рассматривать как мини-реактор для синтеза различных форм нанок углерода, поверхностные и физико-химические свойства модификации.

Ключевые слова: нанок углеродные материалы, электродуговой плазмотрон, нанотехнологии, пылеугольные котлы, газовая смесь

Введение

В современном мире нанотехнологии воспринимаются как наиболее перспективные технологии, успешное развитие которых может обеспечить революционное развитие базовых отраслей промышленности, включая энергетику, металлургию и химическую промышленность [1]. Переход к наноразмерным системам приводит к возникновению принципиально новых физико-химических свойств материалов, позволяющих улучшить их технические и эколого-экономические характеристики.

В статье рассматривается получение наноструктурированных продуктов пиролиза углеводородного газа в электродуговых плазмотронах постоянного тока, используемых для плазменного воспламенения углей [2]. Для безмазутной растопки пылеугольных котлов и стабилизации горения факела на тепловых электростанциях применяют плазменно-топливные системы, основным элементом которых – плазмотрон. Увеличить ресурс электродов плазмотрона можно методом регенерации материала электродов, заключающийся в осаждении на их активной поверхности атомов и ионов из приэлектродной плазмы. Для реализации метода разработана технология плаз-

менного пиролиза углеводородных газов, сопровождающегося осаждением конденсированных продуктов пиролиза на электроды плазмотрона [2]. Пропанобутановая газовая смесь подается в зону дуги на катоде и аноде через отверстия в электродах. В полости катода и на внутренней поверхности анода в результате плазменной диссоциации молекул пропан-бутановой смеси и ионизации атомов углерода образуются положительно заряженные ионы углерода. Под воздействием прикатодного падения потенциала они осаждаются на поверхности электродов, формируя углеродный наноструктурированный слой [2]. Этот слой служит «истинным» катодом, износ материала которого компенсируется возвратным потоком ионов и атомов углерода. Толщина углеродного наноструктурированного слоя зависит как от соотношения расходов пропанобутановой смеси и воздуха, так и от тока дуги.

Методика эксперимента

В ходе работы электродугового плазмотрона постоянного тока с подачей пропан-бутановоздушной смеси, в зависимости от условий эксперимента (тока и напряжения на электрической дуге, расхода пропан-

бутановоздушной смеси и соотношения ее компонентов и др.) синтезируются различные формы нанougлерода, обнаруживаемые в депозите на графитовой вставке катода плазмотрона (рис. 1).

На графитовой вставке катода (рис. 2), в ходе воздействия электрической дуги, вначале образуется кратер с выступающими стенками, который затем служит мини-реактором, в раз-

ных зонах которого, за счет пиролиза про-паобутановой смеси ($40\%C_3H_8+60\%C_4H_{10}$) образуется нанougлерод самой разнообразной структуры (углеродные нанотрубки, графен, стеклогуглерод, нанографит и др.) [3]. Этот пиролитически синтезируемый из смеси пропан-бутана и воздуха нанougлерод образует большое разнообразие форм [2].



Рис. 1 – Высокоскоростной плазмотрон постоянного тока



Рис. 2 – Фотографии графитовой вставки катода плазмотрона до начала работы (слева) и с кратером депозита на торце электрода после окончания работы (справа)

Идентификация полученных нанougлеродных структур осуществлялась методом конфокальной Раман микроскопии на приборе Ntegra Spectra (NT-MDT, Russia) с лазером 473 нм, компьютерной оптической микроскопии (Leica DM6000M, Switzerland) и сканирующей электронной микроскопии (SEM microscope Quanta 3D, USA).

Обсуждение результатов

Установлено, что внутренняя поверхность стенки кратера состоит из стеклогуглерода. В центре кратера образуется нанougлерод черного цвета, не содержащий ангидридных групп. При удалении от центра кратера наблюдается появление более светлого депозита, Раман-спектры которого уже показывают присут-

ствие в нём ангидридных групп малеинового цикла. Внутренняя стенка короны кратера – глубоко черного цвета и соответствует, согласно Раман-спектрам, графеновому нанougлероду. Наконец, внешняя блестящая стенка кратера и корона кратера состоят из стеклогуглерода, что доказывается его Раман-спектром и сравнением с эталонным спектром стеклогуглерода. Причем на верхней части короны стенок кратера образуются характерные блестящие глобулы многоуровневой морфологии, построенные из многочисленных более мелких образований глобулярного углерода.

Проведение Раман-микроскопического исследования нанougлерода из разных зон кратера оказалось возможным благодаря специфике современного Раман-конфокального микроспектрометра, позволяющего направить

и сфокусировать лазерный луч в нужную точку и получить из нее рамановский спектр путем многократного накопления сигнала за несколько минут. Набор объективов микроскопа спектрометра дает возможность изменять размеры сфокусированного лазерного луча и, следовательно, латеральное пространственное разрешение, а также получать сигнал с разной глубины образца. Анализ образцов углеродного катодного депозита методом Раман-микроспектроскопии показал, что при определенных условиях работы плазматрона в его прикатодном объеме происходит синтез малеинового ангидрида из пропанобутановой смеси, который затем по реакции Дильса-Альдера присоединяется к кластерам наногرافита, образуя на поверхности и стенках кратера катодного депозита. Таким путем получается новый углеродный материал, функционализированный пятичленными циклами малеинового ангидрида. В результате пиролитический нанографит обогащается ангидридными кислородными группами, которые придают синтезированному материалу новые физико-химические свойства.

Образование малеинового ангидрида при окислении бутана – хорошо известный химикам-технологам факт. Достаточно сказать, что подавляющая часть мирового производства малеинового ангидрида сегодня осуществляется путем каталитического окисления бутана в кипящем слое ванадиево-фосфатных катализаторов [4]. В этом смысле, получение малеино-

вого ангидрида при работе электродугового плазматрона (с подачей пропанобутановой воздушной смеси) без катализаторов, сам по себе очень интересный научный факт, требующий дальнейшего исследования для определения его механизма. Наиболее вероятно, что реакции окисления бутана в малеиновый ангидрид и дальнейшего его присоединения (по Дильсу-Альдеру) к углероду идут на поверхности нанографитовых кластеров.

В центре дна кратера катодного депозита в ходе пиролиза осаждается черный высокоупорядоченный нанографит, что следует из его Раман-спектра, приведенного на рис. 3. Видно, что в спектре присутствуют только графитовые пики (D, G, 2D, 2G и их комбинационные полосы). Отношение интенсивностей графитных полос I_D/I_G в спектрах депозита этой зоны кратера равно 0.1, что говорит о высокоупорядоченном состоянии в кластерах наногرافита. Размеры кластеров порядка 110-120 нм. Этот нанографит имеет глубокий черный цвет, что свидетельствует о сильном поглощении света и, следовательно, наноразмерности и большой удельной поверхности осаждаемого материала. Его Раман-спектр показывает, что в нем нет присоединенных циклов малеинового ангидрида. Значения волновых чисел полос, их ширина и соотношения интенсивностей (D, G, 2D и 2G – пиков) в Раман-спектре этого депозита, однозначно указывают на осаждение, в данном случае, углерода именно нанографитовой структуры.

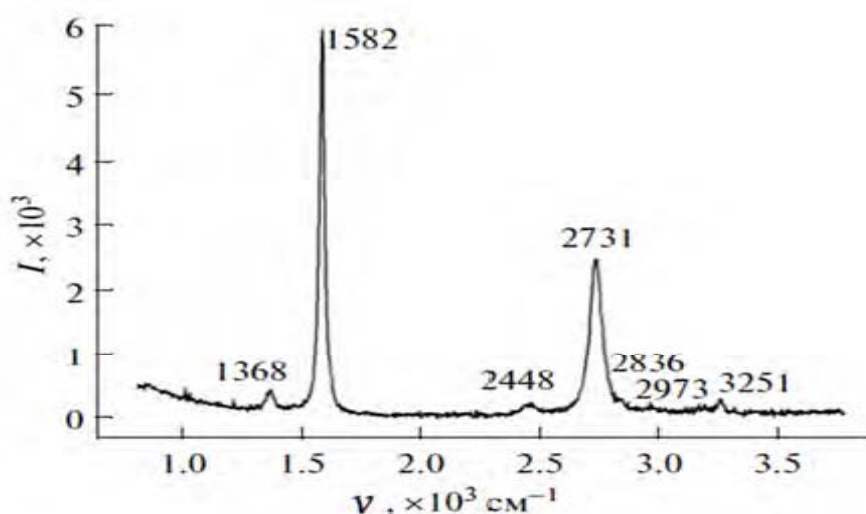


Рис. 3 – Раман-спектр депозита нанографита с центра дна кратера

По мере удаления от центра дна кратера к его краям наблюдается осаждение более светлого депозита, в Раман-спектре которого (рис.

4.) уже появляется полоса $\nu \text{ C=O}$ симметричных валентных колебаний ангидридной группы при $1853\text{-}1869 \text{ см}^{-1}$, которая в определенной

зоне депозита становится максимальной по интенсивности, что свидетельствует о наибольшей концентрации ангидридных групп в данном месте депозита. Одновременно с основной полосой $1853\text{-}1869\text{ см}^{-1}$ в Раман-спектре депозита появляется также ее второй обертоном при $3703\text{-}3716\text{ см}^{-1}$. То, что появление в Раман-спектре этой второй полосы связано с основной полосой $\nu\text{ C=O}$, доказывается тем фактом, что волновые числа и интенсивности

обеих полос в спектрах изменяются синхронно и симбатно.

Наличие полос ангидридной группы, с данными значениями волновых чисел, однозначно доказывает, во-первых, образование в прикатодной зоне плазмотрона малеинового ангидрида из подаваемого газа, а во-вторых, ковалентное присоединение пятичленного цикла малеинового ангидрида к шестичленному циклам нанографита по схеме, показанной на рис. 5 [5].

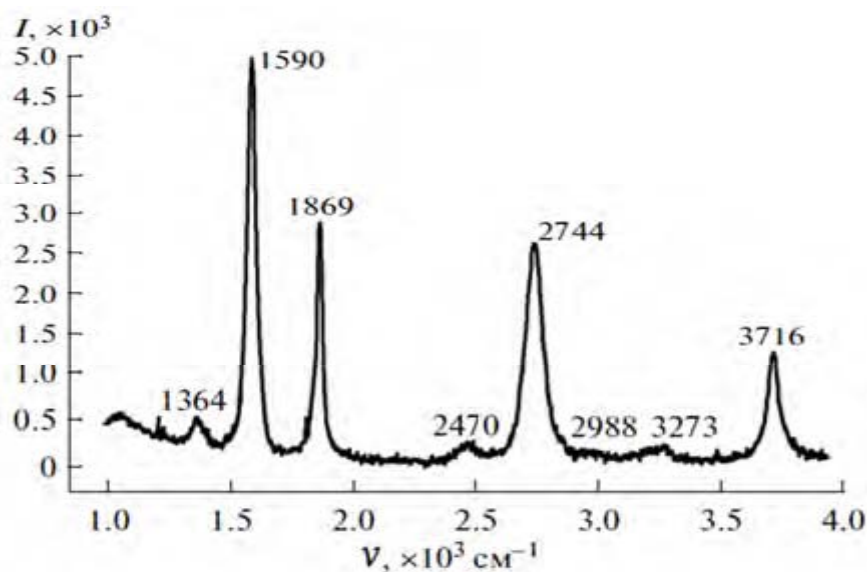


Рис. 4 – Раман-спектр депозита наноуглерода со стенок кратера

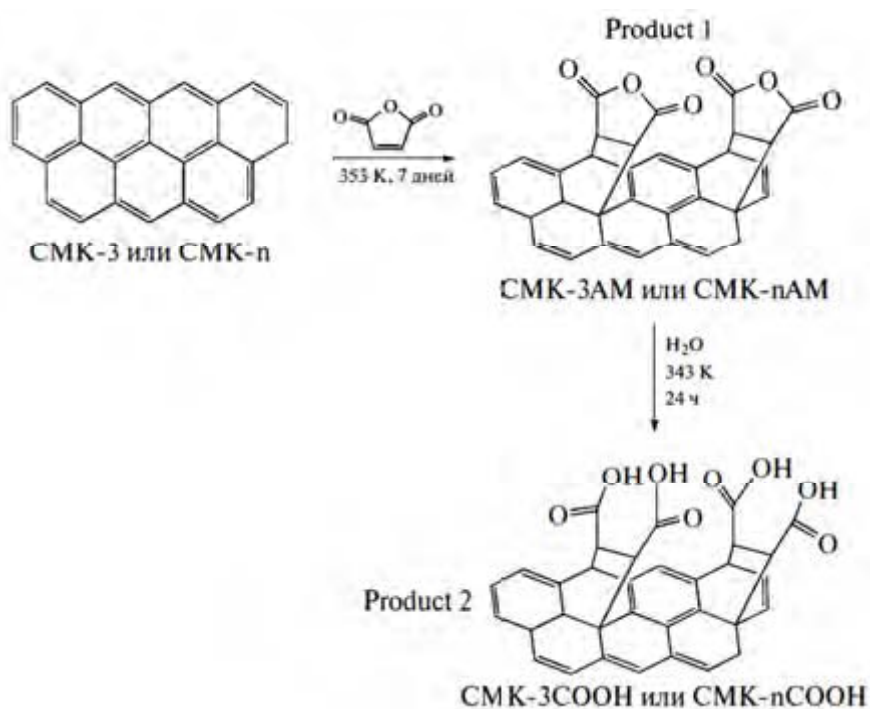


Рис. 5 – Схема присоединения малеинового цикла к графитовому кластеру по реакции Дильса-Альдера [5]

Необходимо обратить внимание на тот факт, что для присоединения малеинового ангидрида к графитовому материалу по вышеуказанной обычной схеме необходимо 7 суток при температуре 353 К. В ходе работы электродугового плазмотрона эта реакция происходит за минуты, а возможно и ещё быстрее, что предстоит определить в дальнейшем более точно.

В таблице приведены значения частот и интенсивностей в Раман-спектре из разных зон

светлого депозита с полосами малеинового ангидрида.

Из таблицы видно, что, согласно значениям соотношения I_D/I_G , с левого (условно) края светлого депозита кратера образуется более однородный и упорядоченный нанографит, нежели с правого края, где, по-видимому, число присоединенных ангидридных групп меньше.

Таблица 1 – Волновые числа (ν) и интенсивности* (I) основных полос в Раман-спектре светлого депозита из разных точек правого и левого края кратера на катодной вставке

№ спектра, место	D		G		2D		ν C=O		2 ν C=O		I_D/I_G
	ν, cm^{-1}	I	ν, cm^{-1}	I	ν, cm^{-1}	I	ν, cm^{-1}	I	ν, cm^{-1}	I	
1, левый край	1368	711	1590	6946	2741	3653	1868	4256	3716	1869	0.1024
2, левый край	1364	528	1590	4966	2744	2692	1869	2952	3716	1279	0.1064
3, левый край	1364	505	1593	4945	2738	2673	1869	2912	3716	1259	0.1022
4, левый край	1364	761	1590	7449	2735	4092	1869	4427	3716	1864	0.1022
5, левый край	1368	717	1590	7253	2738	3951	1866	3720	3716	1611	0.0989
1, правый край	1355	1527	1583	7582	2732	4427	1858	2626	3708	1723	0.2014
2, правый край	1358	1237	1586	5237	2740	2999	1853	1791	3703	1198	0.2362
3, правый край	1364	1227	1590	8159	2732	4307	1862	4167	3708	1796	0.1504
4, правый край	1364	1552	1586	7578	2732	4141	1862	3030	3706	1842	0.2048

* - интенсивности полос даны в относительных единицах, накопленного сигнала

Это видно также по значениям волновых чисел и интенсивностям полосы ν C=O в спектрах с правого края кратера.

Зная соотношение I_D/I_G можно рассчитать, согласно [6,7], размеры нанографитовых кластеров в разных зонах кратера по следующей формуле:

$$L_a (\text{nm}) = \frac{560}{E_{\text{laser}}^2} \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1} = 2.4 \cdot 10^{-10} \lambda_{\text{laser}}^4 \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1}$$

Для возбуждения Раман-спектров использовался лазер с длиной волны $\lambda = 473$ нм. Учитывая это и значения I_D/I_G из таблицы 1, по формуле находим, что размеры кластеров нанографита с левого края кратера составляют 120 нм, а с правого – 60 нм.

Выводы

Таким образом, в ходе пиролиза углеводородного газа при работе плазмотрона, в разных зонах кратера, образующегося на катодной вставке, синтезируется различный по составу, структуре и морфологии наноуглерод. Чаша кратера является как бы мини-реактором, внутри которого происходит образование и отложение в разных его зонах разнообразных форм наноуглерода. Модификация поверхности нанографита путем присоединения малеиновых циклов, скорее всего, происходит на границах кластеров, где есть дефекты структуры и ненасыщенные связи. Однако не исключается их присоединение и по всей площади нанографитовых кластеров, поскольку и там имеются дефекты структуры.

Сравнивая результаты анализов осажденных депозитов и режимы работы плазматрона, в которых они были получены, мы приходим к выводу, что вид, структура, морфология и другие параметры, получаемых катодных депозитов наноуглерода, существенно зависят от режима работы плазматрона. При этом критическим параметром для осуществления синтеза и модификации поверхности наноуглерода малеиновым ангидридом, является расход пропанобутановой смеси, точнее концентрация бутана в зоне синтеза (в прикатодной области плазматрона).

Литература

1. Galiay Ph. Code of Conduct for Responsible Nanosciences and Nanotechnologies Research in Europe // Nanotec2009. it. Nanotechnology, Competitiveness and innovation for industrial growth / Book of abstracts, March 31 – April 3, 2009, Italy, Rome, National Research Council. P. 23.
2. Голыш В.И., Карпенко Е.И., Лукьященко В.Г., Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Ушанов В.Ж. Высокорекурсивный электродуговой плазматрон // Химия высоких энергий. 2009. Т.43. №4. С.371-376.
3. Ильин А. М., Мессерле В. Е., Устименко А. Б. Формирование углеродных нанотрубок на медных электродах в условиях электродугового разряда // Химия высоких энергий. 2010. Т.44. № 4. С.354–359.
4. Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Альтернативные методы получения продуктов основного органического синтеза. М.: МИТХТ, 2002. 106 с.
5. Ramon K.S. Almeida, Julio C.P. Melo, Airoldi Claudio. A new approach for mesoporous carbon organofunctionalization with maleic anhydride // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. V.165. P.168–176.
6. Cancado L.G., Takai K., and Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy // Applied Physics Letters. 2006. V.88. P.163106
7. Ahmad Umair, Tehseen Z. Raza, Hassan Raza. On the Crystal Size Studies of Pyrolytic Carbon by Raman Spectroscopy // Mesoscale and Nanoscale Physics. Submitted to Cornell University Library on 26 Mar 2013, arXiv:1303.6364

FORMATION OF NANO-CARBON MATERIALS IN A ELECTRIC-ARC PLASMATRON

V.E. Messerle, A.B. Ustimenko*, V.Zh. Ushanov*, E.I. Karpenko**, V.G. Lukyachshenko***

Institute of Thermal Physics SB of the RAS, 630070, Novosibirsk, str. academician Lavrentiev, 1

*Scientific-Research Institute of Experimental and Theoretical Physics
050040, Almaty, al-Farabi str., 71, E-mail: ust@physics.kz

**Institute of Physics of Materials SB of the RAS, 670047, Ulan-Ude, Cah'yanovoi str., 6

***Institute of Combustion Problems, 050012, Almaty, Bogenbai batira str., 172

Abstract

This paper presents results of physico-chemical study of the deposit formed on the electrodes of an arc plasmatron when applying propane-butane mixture in the electrode gap. The studies were performed by means of optical, electronic, and Raman microscopy. According to Raman spectra various forms of nanocarbon were identified in the cathode deposit. Fact of synthesis of maleic anhydride and its covalent grafting to nanographite during operation plasmatron was found. It is shown that this construction arc plasmatron with supply of hydrocarbon gas can be considered as a mini-reactor for the synthesis of different forms of nanocarbon, the surface and physical-chemical properties modification.

Keywords: nanocarbon materials, plasma generators, nanotechnology, coal-fired boilers, gas mixture

ЭЛЕКТРОДОҒАЛЫҚ ПЛАЗМАТРОНДА НАНОКӨМІРТЕКТІ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ТҮЗІЛУІ

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко*, В.Ж. Ушанов*, Е.И. Карпенко**, В.Г. Лукьященко***

Жылу физика институты РҒА СБ, 630070, Новосибирск, Академик Лаврентьев к., 1

*Эксперименттік және теориялық физика ғылыми-зерттеу институты,
050040 Алматы, Әл-Фараби к., 71, E-mail: ust@physics.kz

**Материалдар физика институты РҒА СБ, 670047, Улан-Удэ, Сахьяновой к., 6

***Жану проблемалары институты, 050012, Алматы, Богенбай батыра к., 172

Аннотация

Бұл мақалада пропан-бутан қоспасы қолданылған электрод саңылауында плазматрон доғасы электродтарындағы түзілу орындарын физика-химиялық зерттеулер нәтижесі көрсетілген. Есептеулер Раман, электрондық және оптикалық спектроскопия көмегімен жүргізілді. Раман спектроскопиясына сүйенсек, катодта әртүрлі формалы нанокөміртек анықталды. Плазматрон жұмысы кезінде нанографиттің ковалентті трансплантациясы және малеин ангидридін синтезінен кейін анықталды. Бұл плазматронға көмірсутек газын беру доғасының конструкциясын әртүрлі формалы, беттік және физика-химиялық қасиеті бар нанокөміртек синтездеу үшін жақсы мини-реактор ретінде қарастаруға болатыны көрсетілген.

Түйінді сөздер: нано көміртегі материалдар, электр доғалық плазмалық алау, нанотехнология, шаң көмір қазандықтары, газ қоспасы