

Для цитирования:

Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Бородин Т.И., Киселев В.И., Шаталова Т.Б., Рабаданов К.Ш. Образование наноструктур в результате гомогенной нуклеации углерода, получаемого в термической плазме при атмосферном давлении. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 27–33.

For citation:

Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Borodina T.I., Kiselev V.I., Shatalova T.B., Rabadanov K.S. Formation of nano structures in result of homogenous nucleation of carbon obtained in thermal plasma under atmospheric pressure. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 27–33.

УДК: 54.057

М.Б. Шавелкина, Р.Х. Амиров, Т.И. Бородин, В.И. Киселев, Т.Б. Шаталова, К.Ш. Рабаданов

Марина Борисовна Шавелкина (✉)

Отдел плазменных процессов, Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, строение 2, Москва, Российская Федерация 125412

E-mail: mshavelkina@gmail.com (✉)

Равиль Хабибулович Амиров, Виктор Иванович Киселев

Лаборатория плазмы, Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, строение 2, Москва, Российская Федерация 125412

E-mail: amirovravil@yandex.ru, kiselevv@mail.ru

Татьяна Ивановна Бородин

Лаборатория ударных волн в конденсированных средах, Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, строение 2, Москва, Российская Федерация 125412

E-mail: borodina@ihed.ras.ru

Татьяна Борисовна Шаталова

Кафедра неорганической химии химического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва ГСП-1, Российская Федерация, 119991

E-mail: shatalovatb@gmail.com

Камиль Шахриевич Рабаданов

Аналитический центр коллективного пользования, Дагестанский научный центр РАН, ул. М. Гаджиева, 45, г. Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация, 367025

E-mail: rksh83@mail.ru

**ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В РЕЗУЛЬТАТЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ
УГЛЕРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ
ДАВЛЕНИИ**

С помощью электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, ИК-спектрометрии и термобариметрии исследованы закономерности формирования углеродных нитевидных наноструктур и графенов при пиролизе углеводородов в термической плазме без участия каталитических частиц. В зависимости от параметров пиролитического синтеза в продуктах может быть получено различное соотношение кристаллического углерода и сажи. Показано, что фазовый состав варьируется скоростью расхода углеводородов, давлением плазмообразующего газа и мощностью плазмотрона. По результатам экспериментов установлено, что нуклеация углерода является объемной и происходит по модели взрывного сажеобразования.

Ключевые слова: углеводороды, пиролиз, плазмотрон, термическая плазма, плазмоструйный синтез, сажа, углеродные нанотрубки, нановолокна, графены

M.B. Shavelkina, R.Kh. Amirov, T.I. Borodina, V.I. Kiselev, T.B. Shatalova, K.S. Rabadanov

Marina B. Shavelkina (✉)

Department for Plasma Processes, Joint Institute for High Temperatures of RAS, Izhorskaya str., 13, Bd.2, Moscow, 125412, Russia

E-mail: mshavelkina@gmail.com (✉)

Ravil Kh. Amirov, Viktor I. Kiselev

Laboratory of Plasma, Joint Institute for High Temperatures of RAS, Izhorskaya str. 13, Bd.2, 125412, Moscow, Russia

E-mail: amirovravil@yandex.ru, kiselevv@mail.ru

Tatyana I. Borodina

Division of Thermophysics of Intense Effects, Joint Institute for High Temperatures of RAS, Izhorskaya str. 13, Bd.2, Moscow, 125412, Russia

E-mail: borodina@ihed.ras.ru

Tatiana B. Shatalova

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 1-3 Leninskiye Gory, Moscow GSP-1, 119991, Russia

E-mail: shatalovatb@gmail.com

Kamille S. Rabadanov

Analytical Center of Collective Use, Dagestan Scientific Center of RAS, M. Gadzhiev str., 45, Makhachkala, Republic of Dagestan, 365025, Russia

E-mail: rksh83@mail.ru

FORMATION OF NANO STRUCTURES IN RESULT OF HOMOGENOUS NUCLEATION OF CARBON OBTAINED IN THERMAL PLASMA UNDER ATMOSPHERIC PRESSURE

Thermal plasma processing of carbon sources using a plasma jet with high heat capacity is one of the most promising methods for the synthesis of new materials. This paper describes the low-temperature deposition of carbon nanomaterials by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) in the absence of catalysts. The remote PECVD process differs from conventional and direct PECVD process in two ways: (a) only a subset of the process reactants and/or diluents are directly plasma excited; and (b) thin film deposition takes place on a substrate that is outside of the plasma glow region. In conventional CVD methods, carbon is produced from the decomposition of carbon sources such as hydrocarbons, carbon monoxide, alcohols, and so on, over a metal catalyst. The unavoidable metal species remaining in carbon nanomaterials would lead to obvious disadvantages for property characterization and application exploration. Despite sustained efforts, it is still an intractable problem to remove metal catalysts completely from carbon nanomaterials samples without introducing defects and contaminations. Good reactor design allowed to overcome problems of chemical and structural purity, and poor process robustness in terms of phase composition of product from run to run. For the synthesis of graphene materials, carbon black, carbon nanotubes, nanowires we used the thermal plasma generator which is a high current divergent anode-channel DC plasma torch. The experiment involved a simultaneous input of hydrocarbons (methane, propane, butane, acetylene) with the plasma forming gas (helium, argon, nitrogen) into the plasma torch, wherein heating and decompositions occurred in the plasma jet and in the region of the arc discharge, followed by condensation of the synthesis product on metallic surfaces. The deposition rate was varied with distance from the plasma. Consumption of carbon source, plasma forming gas and plasma torch power were changed independently

from each other. For the experimental conditions the electric power of plasma torch was set up to 40 kW. Regularities of formation of carbon thread-like nanostructures and graphene in the course of hydrocarbons pyrolysis in thermal plasma without participation of catalytic particles were studied by means of electron microscopy, X-ray diffraction, IR-spectrometry and thermogravimetry. Depending on the pyrolytic synthesis parameters, different proportions of crystal carbon and soot may be obtained. It has been demonstrated that the phase composition is varied by hydrocarbons flow rate, plasma forming gas pressure and dc plasma torch power. It has been established through the experiments that carbon nucleation is volumetric and proceeds according to the model of explosive soot formation.

Key words: hydrocarbons, pyrolysis, dc plasma torch, thermal plasma, plasma jet synthesis, soot, carbon nanotubes, nanofibers, graphene

ВВЕДЕНИЕ

Элементарный углерод способен выстраивать огромное разнообразие природных, искусственных и синтетических конденсированных форм из атомов с различной электронной гибридизацией. В нейтральном состоянии атом углерода имеет шесть электронов в конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$. Так что в атоме углерода четыре электрона находятся в s -, а два – в p -состоянии [1]. Классические валентные углы для углерода имеют значения, соответствующие 4-х, 3-х и 2-х координационным атомам. В первом случае имеет место sp^3 -гибридизация, при тригональной модели валентного состояния – sp^2 -гибридизация и в диагональной модели – sp -гибридизация.

Экспериментально большинство модификаций углерода получены плазмохимическими методами с помощью низкотемпературной плазмы [2]. Одним из способов создания низкотемпературной плазмы является применение плазмотронов постоянного тока. В ряде работ [3-5] с помощью плазмотронов синтезированы углеродные нанотрубки и графены при пиролизе углеродсодержащих источников в плазмоструйных системах в среде инертного газа (гелия или аргона).

В настоящее время существуют многочисленные вариации плазмохимического метода получения массива наноструктур с различными характеристиками. Как правило, они базируются на использовании наноструктурированных катализаторов [6]. Это приводит к большому количеству примесей в виде каталитических частиц в конечном продукте [7]. Поэтому высокая цена наноматериалов определяется, в первую очередь, сложностью и значительными материальными и трудовыми затратами на очистку наноструктур и их разделение по фракциям.

В данной работе представлены результаты пиролитического синтеза углеродных нанотрубок

и графеновых структур в термической плазме, генерируемой электродуговым плазмотроном постоянного тока с расширяющимся выходным каналом без использования катализаторов.

Согласно [8, 9] на эффективность синтеза наноструктур при использовании плазмы помимо характеристик газового разряда влияют скорость газового потока, размеры реактора и его конфигурация и многие другие параметры, которым трудно дать количественную оценку. Этим объясняется отсутствие теоретических моделей, без которых невозможно масштабирование. В настоящий момент нет однозначной модели, которая бы объясняла особенности нуклеации углерода при пиролитическом синтезе углеродных наноструктур в низкотемпературной плазме и образовании различных кристаллических структур: нанотрубок, нановолокон, графенов и др.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез углеродных нанотрубок и графенов проводили в установке, включающей: реактор с графитовой вставкой, плазмотрон постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода, систему питания, вакуумирования, водоохлаждения и устройства улавливания твердых частиц (мишень). Установка позволяет варьировать в широких диапазонах величину тока и напряжения дугового разряда, газовый состав, величину расхода плазмообразующего газа, прекурсоров углерода и скорость охлаждения образованного углеродного пара. Установка была создана для разработки технологии высокопроизводительного синтеза наноструктурированных углеродных материалов вне зависимости от агрегатного состояния источника углерода [10].

При экспериментальных исследованиях в качестве плазмообразующего газа применяли гелий, азот или аргон при давлениях 50-750 торр.

Расход гелия изменялся от 0,5 до 0,9 г/с, расход аргона или азота составлял от 3,0 до 3,75 г/с.

Известно широкое использование в качестве сырья для каталитического пиролиза газообразных веществ: оксида углерода, ацетилен и метана [1, 6]. Недостатком СО является низкий выход углерода (максимальный, теоретически возможный составляет 0,268 г/л газа, при 0,536 г/л для метана) невысокая скорость его образования. С повышением температуры и понижением давления выход углерода падает. При пиролизе ацетилен и метана, наоборот, выход углерода растет с повышением температуры и понижением давления, приближаясь к количественному при 1250-1500 К [11].

В эксперименте для синтеза углеродных нитевидных наноструктур и графенов в плазме применялись насыщенные углеводороды: метан, ацетилен и смесь газов пропана с бутаном в соотношении 70:30%. Расход углеводородов варьировали: для пропан-бутана – 0,11-0,30 г/с, метана – 0,15-0,37 г/с и ацетилен – 0,05-0,16 г/с.

Мощность плазмотрона составляла 21-23 кВт для аргона и азота и 38-40 кВт – для гелия. Количество расходуемого углерода составило 0,047-0,276 г/с.

Для непосредственной регистрации изображения и размерных параметров индивидуальных наноструктур применялся сканирующий электронный микроскоп S5500 (Hitachi, Япония) с in-lens технологией для получения сверхвысокого разрешения и высокой чувствительности EDS анализа.

Для количественного фазового анализа продуктов пиролиза использовали метод, объединяющий термогравиметрию и дифференциально-сканирующую калориметрию. Термические исследования выполнялись с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 (платформа F3 Jupiter фирмы Netzsch) на воздухе со скоростью подъема температуры 10 К/мин в интервале от комнатной температуры до 1000 °С.

Размеры кристаллитов и качественный фазовый состав продуктов пиролитического синтеза оценивали по распределению интенсивностей рассеянного рентгеновского излучения на рентгеновской установке ДРОН-2 (CuK α -излучение) и порошковом дифрактометре Stoe Stadi P (40 кВ, 40 мА, $\lambda_{Cu K\alpha}$, монохроматор на вторичном пучке, точечный сцинтилляционный детектор) в геометрии θ/θ .

Инфракрасные спектры получены на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (Bruker, Германия)

методом взвесей в КВг в среднем ИК диапазоне (4000-400 см⁻¹ или 2,5-25 мкм), разрешение 2 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты по разложению углеводородов в струе термической плазмы показали, что наибольший выход углеродных наноструктур в виде хлопьев (графены) наблюдается при использовании в качестве прекурсора метана. При пиролизе метана в гелиевой и в аргоновой плазме соотношение газовых фаз варьировали от 0,1:1 до 1:3. Наибольшее содержание графенов в продукте пиролиза метана соответствует высокой скорости его расхода (до 0,37 г/с). Аналогичный результат получен также при использовании азота в качестве плазмообразующего газа. При этом количество наноструктур (рис. 1) составляет до 98% массы продуктов пиролиза. На рентгеновских дифрактограммах образцов наблюдаются два явно выраженные гало, в области брэгговских углов $2\theta = 25,5-26,9^\circ$ и при $2\theta = 42,5-45,9^\circ$. Такое гало дает гексагональный графит, представленный двумя фазами с разной степенью трехмерной упорядоченности. При пиролизе ацетилен наблюдается слабое гало в области брэгговских углов $2\theta = 23-27^\circ$, которое может принадлежать рентгено-аморфной графитоподобной фазе. Такое гало дают пакеты кристаллографически не связанных между собой графитовых слоев. Следует отметить, на термограммах продуктов пиролиза различных углеводородов происходит сдвиг единственного пика в более высокотемпературную область (рис. 1-3). Отсутствие других пиков на ТГ-кривой указывает, что других фракций (неуглеродных, металлических соединений) в образцах нет. Это подтвердила и ИК-спектроскопия. На спектрах присутствуют только фоновые пики.

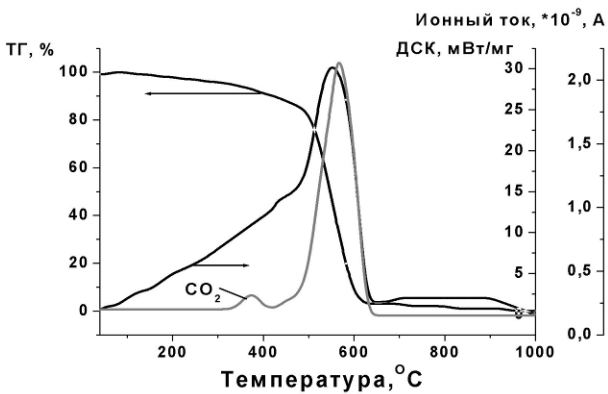
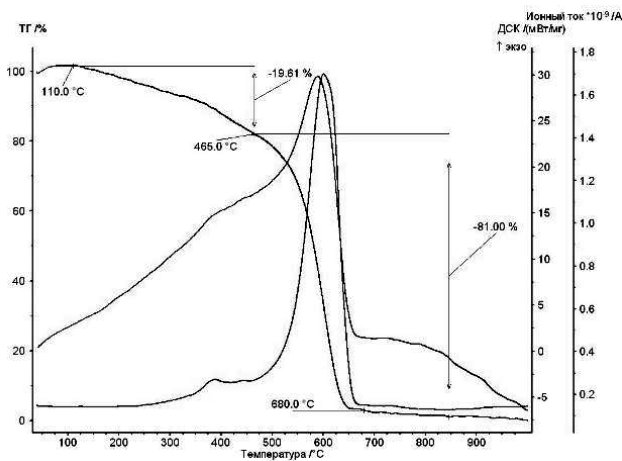
На микрофотографиях (рис. 1-3) продуктов пиролиза насыщенных углеводородов видно присутствие двух морфологий: углеродных нанокристаллов в виде хлопьев и округлых частиц сажи. В зависимости от соотношения этих фракций меняется температура окисления образцов в порядке увеличения количества атомов водорода, приходящихся на атом углерода.

Крупные углеродные хлопья с латеральным размером до 2 мкм формируются при пиролизе метана (рис. 1), при соотношении углерода к водороду, равным 1:4.

Во всех экспериментах температура поверхностей мишени, на которых собирались образцы, не превышала 700 °С.



а



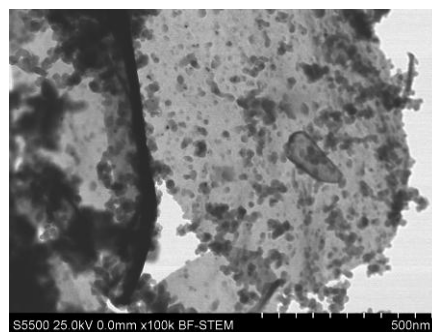
б

Рис. 1. Микрофотография продуктов пиролиза метана (а) и термоокисление на воздухе продуктов пиролиза метана (б) при использовании аргонной плазмы при 650 торр
 Fig. 1. Microphoto of methane pyrolysis products (а) and thermal oxidation in air of methane pyrolysis products (б) at the use of argon plasma at 650 Torr

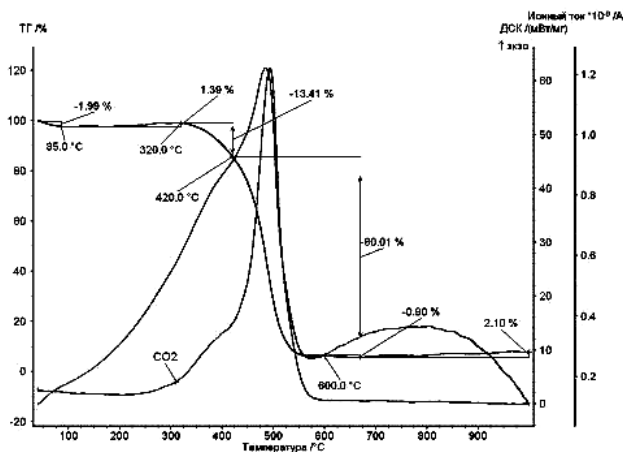
В азотной и аргонной плазме при больших расходах (0,16 г/с) ацетилен при тех же температурах формируются нитевидные наноструктуры (нанотрубки и нановолокна) длиной до 10 мкм (рис. 4), содержащие частицы сажи.

В настоящее время имеются различные точки зрения на механизм зарождения и роста уг-

леродных наноструктур при конденсации углеводородного пара, который, согласно [1], представляет собой различные углеводородные радикалы, возникающие в процессах разложения исходного углеводородного источника. Основное различие в этих гипотезах состоит в том, как они отвечают на вопрос: что является источником углерода для роста наноструктур. При этом считают, что необходимо участие атомов металла в процессе синтеза. Особенностью для полученных нами экспериментальных данных является отсутствие каталитических частиц при пиролизе углеводородов в плазме, что свидетельствует о том, что происходит гомогенная нуклеация углерода. По всей видимости, образование кристаллических структур происходит в объеме, и процесс сажеобразования близок к взрывному [1, 12], для которого характерны три временных этапа. Первый этап - разложение углеводородов, второй - образование зародыша и третий - формирование частиц.



а



б

Рис. 2. Микрофотография продуктов пиролиза ацетилена (а) и термоокисление на воздухе продуктов пиролиза ацетилена (б) при использовании гелиевой плазмы при 500 торр
 Fig. 2. Microphoto of acetylene pyrolysis products (а) and thermal oxidation in air of acetylene pyrolysis products (б) at the use of helium plasma at 500 Torr

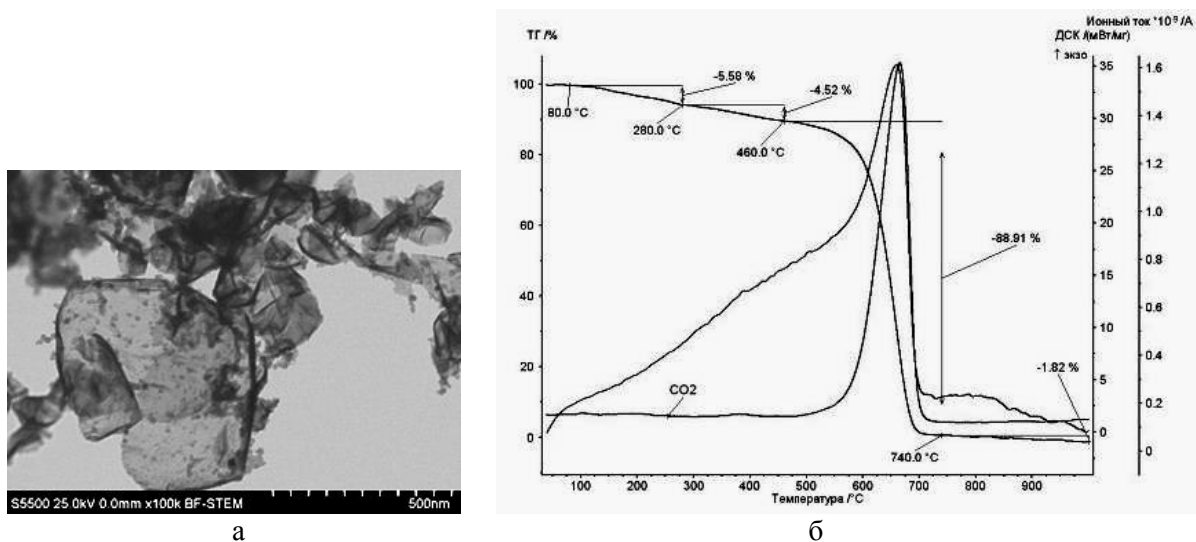


Рис. 3. Микрофотография продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси (а) и термоокисление на воздухе продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси (б) при использовании гелиевой плазмы при 710 торр
 Fig. 3. Microphoto of propane-butane mixture pyrolysis products (a) and thermal oxidation in air of propane-butane mixture pyrolysis products (б) at the use of helium plasma at 710 Torr

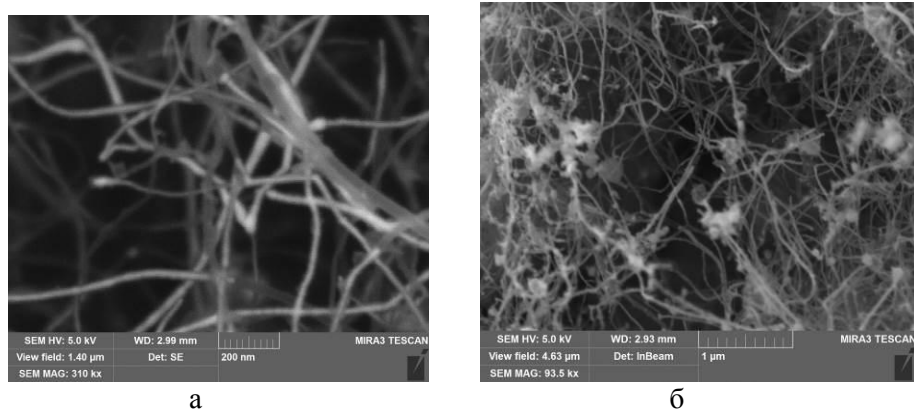


Рис. 4. Микрофотографии продуктов пиролиза метана при использовании аргоновой плазмы (а) и ацетилена при использовании азотной плазмы (б) при 710 торр
 Fig. 4. Microphotos of methane pyrolysis products at the use of argon plasma (a) and acetylene at the use of nitrogen plasma (б) at 710 Torr

Таким образом, в зависимости от условий проведения процесса можно синтезировать три основных "базовых" структурных типа углеродных наноматериалов: сажу, графены и нанотрубки.

ВЫВОДЫ

Показана возможность получения нитевидных углеродных наноструктур и графенов при пиролизе углеводородов (смесь пропан-бутана, метан, ацетилен, этанол) в плазмоструйном реакторе без участия катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Березкин В.И.** Углерод: замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. СПб.: Изд-во "АртЭрго". 2013. 450 с.

По данным термогравиметрии, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии установлена взаимосвязь структурных, морфологических и поверхностных свойств углеродных наноматериалов с условиями пиролитического синтеза.

Предложена модель гомогенной нуклеации углерода, заключающаяся в том, что нуклеация углерода является объемной и происходит аналогично взрывного процесса сажеобразования.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №16-08-00145а, № 15-08-00165а и № 16-08-00081а.

REFERENCES

1. **Berezkin V.I.** Carbon: closed nanoparticles microstructure materials. SPb.: Publishing house "ArtErgo". 2013. 450 p. (in Russian).

2. Ключарев А.Н., Мишаков В.Г., Тимофеев Н.А. Введение в физику низкотемпературной плазмы. СПб.: Изд-во СПбГУ. 2008. 224 с.
3. Kim K.S., Cota-Sanchez G., Kingston C.T., Imris M., Simard B., Soucy G. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 2375–2387.
4. Kim J., Heo S.B., Gu G.H., Suh J.S. Fabrication of graphene flakes composed of multi-layer graphene sheets using a thermal plasma jet system. *Nanotechnology*. 2010. V. 21. P. 095601.
5. Kim J., Suh J.S. Size-Controllable and Low-Cost Fabrication of Graphene Quantum Dots Using Thermal Plasma Jet. *ACS Nano*. 2014. V. 8. 5. P. 4190–4196.
6. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон. *Рос. хим. ж.* 2004. Т. XLY111. 5. С. 12–19.
7. Ковальская Е.А., Картель Н.Т., Приходько Г.П., Семенов Ю.И. Физико-химические основы методов очистки углеродных нанотрубок (обзор). *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2012. Т. 3. № 1. С. 20–44.
8. Pristavita R., Yadira N., Mendoza-Gonzalez M.-Y., Meunier J.-L., Berk D. Carbon Blacks Produced by Thermal Plasma: the Influence of the Reactor Geometry on the Product Morphology. *Plasma Chem Plasma Process.* 2010. V. 30. P. 267–279. DOI 10.1007/s11090-010-9218-7.
9. Gonzalez-Aguilar J., Moreno M., Fulcheri L. Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 2361–2374.
10. Amirov R.H., Isakaev E.Kh., Shavelkina M.B., Shatalova T.B. Synthesis of carbon nanotubes by high current divergent anode-channel plasma torch. *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V. 550. P. 012023–2014.
11. Способ получения углеродных нановолокон и нанотрубок путем каталитического пиролиза метана / М.Б. Тлебаев, Т. Байжуманов [Электронный ресурс].
12. Girshick S.L., Chiu C.P., McMurry P.H. Modelling particles formation and growth in a plasma synthesis reactor. *Plasma Chem Plasma Process.* 1988. V. 8. N 2. P. 145–157.
2. Klyucharev A.N., Mishakov V.G., Timofeev N.A. Introduction to the physics of low-temperature plasma. SPb.: Publishing house of the St. Petersburg State University. 2008. 224 p. (in Russian).
3. Kim K.S., Cota-Sanchez G., Kingston C.T., Imris M., Simard B., Soucy G. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 2375–2387.
4. Kim J., Heo S.B., Gu G.H., Suh J.S. Fabrication of graphene flakes composed of multi-layer graphene sheets using a thermal plasma jet system. *Nanotechnology*. 2010. V. 21. P. 095601.
5. Kim J., Suh J.S. Size-Controllable and Low-Cost Fabrication of Graphene Quantum Dots Using Thermal Plasma Jet. *ACS Nano*. 2014. V. 8. 5. P. 4190–4196.
6. Rakov E.G. Pyrolytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. *Ross. Khim. Zurn.* 2004. V. XLY111. N 5. P. 12–19 (in Russian).
7. Kovalskaya E.A., Kartel N.T., Prikhodko G.P., Sementsov Yu.I. Physical and chemical bases of methods purification of carbon nanotubes (review). *HFTP* 2012. V. 3. N 1. P. 20–44.
8. Pristavita R., Yadira N., Mendoza-Gonzalez M.-Y., Meunier J.-L., Berk D. Carbon Blacks Produced by Thermal Plasma: the Influence of the Reactor Geometry on the Product Morphology. *Plasma Chem Plasma Process.* 2010. V. 30. P. 267–279. DOI 10.1007/s11090-010-9218-7.
9. Gonzalez-Aguilar J., Moreno M., Fulcheri L. Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 2361–2374.
10. Amirov R.H., Isakaev E.Kh., Shavelkina M.B., Shatalova T.B. Synthesis of carbon nanotubes by high current divergent anode-channel plasma torch. *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V. 550. P. 012023–2014.
11. A method of producing carbon nanofibers and nanotubes by catalytic pyrolysis of methane / M.B. Tlebayev, T. Baizhumanov [Electronic resource].
12. Girshick S.L., Chiu C.P., McMurry P.H. Modelling particles formation and growth in a plasma synthesis reactor. *Plasma Chem Plasma Process.* 1988. V. 8. N 2. P. 145–157.

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 21.06.2016
Accepted 01.08.2016