

05;12

## Синтез и свойства плазменного углеродного конденсата

© Г.А. Глущенко, Н.В. Булина, П.В. Новиков,  
Г.Н. Бондаренко, Г.Н. Чурилов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск  
E-mail: churilov@iph.krasn.ru  
Красноярский государственный технический университет  
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

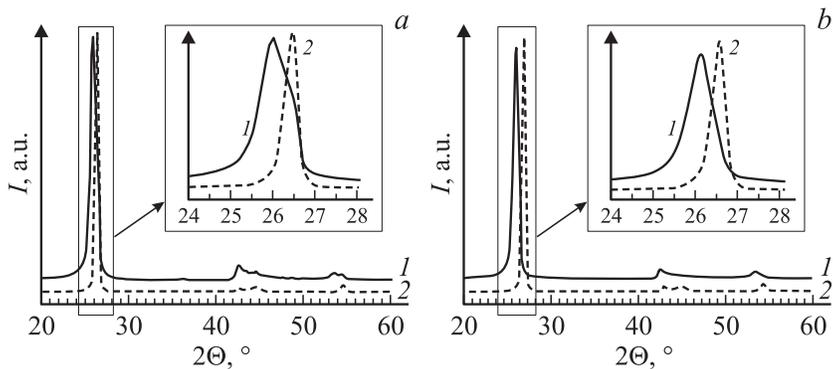
Поступило в Редакцию 20 марта 2003 г.  
В окончательной редакции 2 июня 2003 г.

Представлены результаты исследования графита, образующегося в результате конденсации углерода из плазмы. Приведены структурные данные, термические характеристики и теоретически рассчитанные энергии связи. Показана возможность его эффективного применения в реакциях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Элементарный углерод в различных формах обладает самыми разнообразными, зачастую противоположными свойствами. С одной стороны, он настолько активен, что образует в 10 раз больше известных науке химических соединений, чем все остальные элементы, вместе взятые, а с другой — углерод совершенно инертен по отношению к некоторым из наиболее агрессивных реагентов.

Специфика графита такова, что образцы, в зависимости от условий их получения, могут различаться по структуре и свойствам [1–5]. При термической обработке в графите происходит увеличение расстояния между слоями до 3.44 Å, слои располагаются параллельно друг другу с отсутствующей между ними взаимной азимутальной ориентацией. Такой графит хорошо известен и называется турбостратным [5].

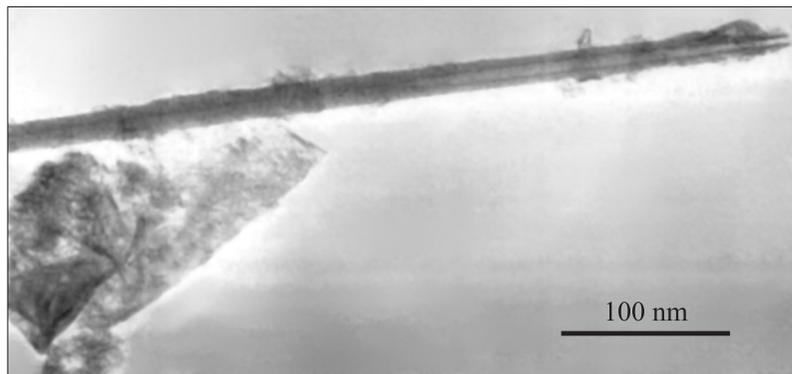
В этой статье приводятся результаты исследований подобного продукта, который мы ранее назвали термолитным остатком (ТО) [6]. ТО был синтезирован в плазменном реакторе, подробно описанном в работе [7]. В установке создавалась углеродно-гелиевая плазма, которая получалась в результате распыления стержней для спектрального анализа, изготовленных из графита (в дальнейшем мы его называ-



**Рис. 1.** Рентгенограммы: *a* — ТО, содержащий исходный графит (1), в сравнении с исходным графитом (2); *b* — ТО (1) в сравнении с исходным графитом (2).

ем исходным), имеющего гексагональную структуру с параметрами ячейки:  $a = 2.462 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.732 \text{ \AA}$ . Образование ТО происходило на более холодном внешнем кольцевом электроде в результате кристаллизации углерода из углеродно-гелиевой плазмы путем быстрого охлаждения.

Как показали исследования, условия охлаждения кольцевого электрода определяют структуру образующегося на нем графитового конденсата. При средней температуре кольцевого электрода не выше  $400^\circ\text{C}$  на нем формируется графит, параметры решетки которого не отличаются от параметров исходного графита. При более высоких температурах на электроде формируется углеродный конденсат, в состав которого входят исходный графит и ТО (рис. 1). При температуре кольцевого электрода  $800^\circ\text{C}$  и выше графитовый конденсат полностью состоит из ТО. Расстояние между графитовыми слоями в ТО увеличено на  $0.06 \text{ \AA}$  ( $a = 2.462 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.852 \text{ \AA}$ ) относительно исходного графита. Данные выводы были сделаны по результатам рентгеноструктурного исследования, проведенного на порошковом дифрактометре ДРОН-4. Увеличение межслоевого расстояния обычно объясняют случайной укладкой графитовых слоев при быстрой конденсации углерода [5].



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение многослойной нанотрубки и частицы турбостратного графита.

Электронно-микроскопические исследования, проведенные на растровом электронном микроскопе РЭММА-202 (увеличение в 300 раз), позволили установить, что ТО состоит из спеченных между собой сфероидальных объектов размером  $0.3\text{--}10\ \mu\text{m}$ . Далее, ТО был мелко размолот и проведено его электронно-микроскопическое исследование на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100С. Было обнаружено, что в состав ТО кроме плоских графитовых частиц входят еще и многослойные нанотрубки (рис. 2). Большая часть этих нанотрубок имеет длину от нескольких десятков до нескольких сотен и даже тысяч нанометров, внешний диаметр — от десятков до сотен нанометров, внутренний диаметр — от единиц до десятков нанометров. Электронограммы, полученные от частиц ТО и нанотрубок, совпадают, на основании чего можно заключить, что расстояние между слоями в ТО и в нанотрубках одно и то же и составляет  $3.42\ \text{Å}$ . Количественные оценки показали, что доля нанотрубок обычно незначительна и составляет  $1\text{--}2\%$ .

Методом псевдопотенциала, реализованного в программе VASP [8], в рамках теории функционала плотности нами были рассчитаны энергии связи для структуры ТО и обычного графита. Расчет показал, что разница между энергией 1 моля углерода в ТО и 1 моля углерода в исходном графите составляет  $5.8\ \text{kJ}$ , т.е. при переходе ТО в исходный

Экспериментальные данные по скоростям горения порошков титана с различной модификацией углерода

Состав смеси	Размер частиц углеродной компоненты смеси, $\mu\text{m}$	Скорость горения, $\text{mm/s}$
Титан + графит	10	8
Титан + сажа	$10^{-2}$	10
Титан + ТО	10	18

графит должна выделиться энергия  $5.8 \text{ kJ/mol}$ . Следовательно, от ТО можно ожидать большей химической активности, что связано с большей потенциальной энергией, запасенной в ТО. Это должно проявиться в том, что с участием ТО химические реакции будут протекать более эффективно.

На дериватографе Q-1000 был проведен дифференциальный термический анализ исходного графита и ТО. Образцы нагревали от  $24$  до  $1000^\circ\text{C}$ . Установлено, что горение исходного графита происходит в диапазоне  $660\text{--}890^\circ\text{C}$ , а горение ТО —  $570\text{--}850^\circ\text{C}$ . Процесс является экзотермическим. Горение ТО при меньшей температуре свидетельствует о том, что ТО действительно проявляет химическую активность, превосходящую активность исходного графита, что совпадает с результатами теоретических оценок.

Следующей реакцией для проверки химической активности ТО была выбрана важная для практических целей реакция образования карбида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве исходных компонент брались порошок титана и ТО (см. таблицу). Для проведения сравнительного анализа получаемых результатов в качестве углеродной компоненты кроме ТО применялись также исходный графит и рентгеноаморфная сажа. Размер частиц титана составлял  $100 \mu\text{m}$ . Массы титана и углеродной компоненты брались в стехиометрическом соотношении. Полученные смеси веществ доводились до плотности  $0.5 \text{ g/cm}^3$ . Затем образцы помещались в камеру, где создавался вакуум  $10^{-3} \text{ Pa}$ . Реакция СВС инициировалась нагреванием торца образца, находившегося при температуре  $24^\circ\text{C}$ , раскаленным графитовым стержнем.

Синтез карбида титана с графитом и сажей в качестве углеродной компоненты приводит к скоростям распространения волны горения, соответствующим литературным данным [9]. При синтезе с применением ТО скорость распространения волны возрастает в 2 раза по сравнению со скоростями для графита и сажи. Полученные данные представлены в таблице.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что термолизный остаток — это сфероидальные частицы, имеющие в своем составе турбостратный графит и многостеночные нанотрубки. Расстояние между графитовыми плоскостями в турбостратном графите и нанотрубках составляет 3.42 Å. Проведение оценок методами квантовой химии позволило определить, что разница между энергией 1 моля углерода в ТО и 1 моля углерода в исходном графите составляет 5.8 kJ, т.е. при переходе ТО в исходный графит должна выделиться эта энергия. В работе было продемонстрировано, что энергонасыщенность ТО можно эффективно использовать, например, при проведении реакций СВС с целью получения тугоплавких карбидов.

В дальнейшем мы планируем синтезировать и исследовать ТО с различным содержанием в нем нанотрубок, а также исследовать возможности его применения для решения различных прикладных задач, например в качестве сорбента для хроматографии.

Работа выполнена при поддержке фонда INTAS (проект 01–2399), РФФИ (проект 03–03–32326) и федеральной целевой научно-технической программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники“.

## Список литературы

- [1] Breval E., Klimkiewicz, Agrawal D.K. et al. // Carbon. 2002. V. 40. P. 1017–1027.
- [2] Hoi Y.M., Chung D.D.L. // Carbon. 2002. V. 40. P. 1134–1136.
- [3] Kuga Y., Shirahige M., Ohira Y. // Carbon. 2002. V. 40. P. 695–701.
- [4] 1-я Международная конференция „Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология“. Сб. тез. докл. М., 2002. 220 с.

- [5] Вяткин С.Е., Деев А.Н., Нагорный В.Г. и др. Ядерный графит. М.: Атомиздат, 1967. 280 с.
- [6] Churilov G.N., Soloviev L.A., Churilova Ya.N. et al. // Carbon. 1999. V. 37. P. 427–431.
- [7] Чурилов Г.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2000. № 1. С. 5–15.
- [8] Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
- [9] Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Новые проблемы / Под ред. Ю.М. Колотукина. М.: Химия, 1983. С. 5–45.