

Синтез углеродных наноструктур в высокочастотном индукционном плазмотроне

© Г.Н. Залогин,¹ А.В. Красильников,¹ Н.Ф. Рудин,¹ М.Ю. Попов,^{2,3} Б.А. Кульницкий,² А.Н. Кириченко²

¹Центральный научно-исследовательский институт машиностроения,
141070 Королев, Московская область, Россия

²Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,
142190 Троицк, Московская область, Россия
e-mail: mikhail.popov@ntcstm.troitsk.ru

³Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
1190494 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 11 апреля 2014 г.)

Описаны способ и результаты синтеза углеродных нанотрубок и луковичных наноструктур путем сублимации смеси углеродного порошка с катализатором ($Y_2(CO_3)_3$) в плазменном потоке инертного газа (аргона), генерируемого в ВЧ-плазмотроне. Конденсация паров углерода в фуллереносодержащую сажу проходила на различных материалах (Al, Cu, Ti, нержавеющая сталь), расположенных в рабочей камере установки. Анализ состава синтезируемой сажи проведен современными высокоинформативными методами (рамановская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурные исследования). В результате проведенных экспериментов получены одностенные углеродные нанотрубки малого диаметра (около 1.2 nm) и луковичные структуры размером 10–20 nm. В пробном эксперименте со смесью аргона и метана на подложке был получен материал, который представляет собой смесь фаз — аморфного углерода, наноразмерного графита и графита с размером кристаллитов от нескольких микрон. Проведены исследования влияния материала подложки, давления газа и скорости потока на процесс формирования углеродных нанотрубок.

Введение

Синтез углеродных наноструктур трубки (УНТ) проводится многими способами [1]. Однако получение их (в особенности одностенных УНТ) в промышленных масштабах и в настоящее время представляет значительные трудности. Поэтому важным направлением исследований в области синтеза УНТ является поиск методов, пригодных для промышленного использования. Одним из таких методов является плазмохимический метод, основанный на сублимации смеси углеродного (графитового) порошка и катализатора в плазменном потоке с последующей конденсацией фуллереносодержащей сажи на охлаждаемом сажеуловителе. Первые положительные результаты по синтезу УНТ с использованием высокочастотного индукционного плазмотрона (ВЧ-плазмотрона) большой мощности (1 MW) описаны в работе [2]. В [3] на основе решения задачи об испарении углеродного порошка в плазменном потоке ВЧ-плазмотрона методом прямого статистического моделирования дается расчетно-теоретическое обоснование применения этого способа. На этот способ и установку для его реализации получен патент [4]. Позднее установка с ВЧ-плазмотроном меньшей мощности (50 kW) использовалась для синтеза УНТ [5,6]. В работе [7] приводятся результаты синтеза УНТ на мегаваттном ВЧ-плазмотроне с использованием в качестве катализатора порошка магнетита (Fe_3O_4). Обзор высокотемпературных плазмохимических методов синтеза различных наноматериалов, включая УНТ и фуллеренов, с использованием различного

вида плазмотронов дан в [8]. В работе [9] рассмотрены кинетика и механизмы зарождения и роста однослойных углеродных нанотрубок в электродуговых процессах с использованием различных биметаллических катализаторов, в том числе La/Ni, Gd/Ni, Ce/Ni, Pr/Ni, Y/Ni.

Описание установки

Наиболее распространенная конструкция ВЧ-плазмотрона представляет собой цилиндрическую трубу (разрядную камеру) с проницаемыми для высокочастотного электромагнитного поля стенками (как правило, из кварцевого стекла), помещенную в индуктор, соединенный

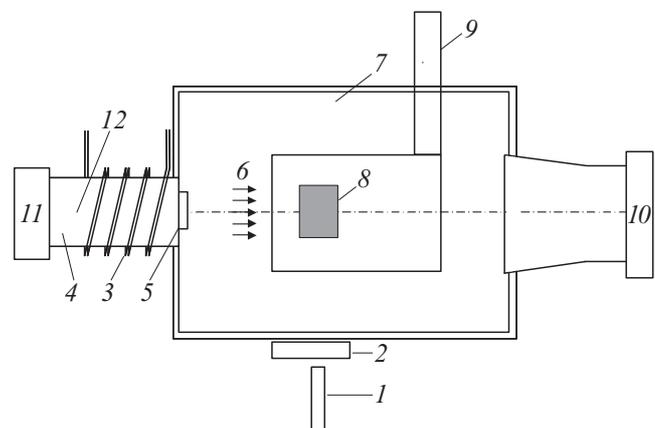


Рис. 1. Схема установки У-13ВЧ-плазмотрона.

Таблица 1.

Напряжение на индукторе, U , kV	10
Мощность высокочастотного генератора, N , kW	1000
Используемые газы	воздух, азот, аргон, углекислый газ, метан и др.
Размеры рабочей части, m	$0.8 \times 0.8 \times 0.8$
Частота электромагнитного поля, кГц	440
Время непрерывной работы, s	6000 и более

с ВЧ-генератором. Принципиальная схема установки, на которой получены исследуемые в настоящей работе наноматериалы из углерода, представлена на рис. 1, а ее основные технические параметры приведены в табл. 1.

ВЧ-генератор и ВЧ-плазмотрон являются основными системами установки. Нагрев газа и образование плазмы происходит внутри разрядной камеры 4, помещенной внутри индуктора 3. Высокочастотный электрический ток подается от генератора на индуктор. В результате внутри разрядной камеры создается переменное электромагнитное поле с частотой 440 кГц. Это поле инициирует и поддерживает разряд в газе, подаваемом в разрядную камеру. Рабочий газ поступает в разрядную камеру через газоформирователь 11, проходит сквозь зону разряда 12, нагревается и затем в виде плазменной струи 6 поступает в рабочую камеру 7. Экспериментальные образцы или детали для нанесения покрытий 8 размещаются на специальной державке, которая вводится в высокотемпературный газовый поток 6 с помощью пневматического механизма ввода-вывода 9. Из рабочей части газ поступает в выхлопной коллектор 10. В качестве разрядной камеры используется кварцевая труба диаметром 180 мм и длиной 500 мм. Рабочая камера снабжена специальным оптическим окном 2, через которое оптическими приборами 1 проводятся измерения температуры газа спектральными методами или поверхности исследуемого материала с помощью пирометра, а также фото- и киносъемка струи и моделей в процессе экспериментов. Ввод порошка в плазменный поток возможен как вместе с плазмообразующим газом через завихритель или через канал, расположенный в торце разрядной камеры вблизи ее оси. Возможна также подача исходного материала ниже по потоку через специальное устройство, расположенное между разрядной и рабочей камерами 5. Конструктивно оно представляет собой полое кольцо, в которое поступает исходный продукт из дозатора. Затем через 36 отверстий диаметром 2.5 мм, расположенных равномерно по кольцу, поступает в плазменный поток перпендикулярно направлению его движения. Это устройство используется при проведении экспериментов с материалами,

имеющими меньшие энергии сублимации (испарения), чем у графита.

Газ (воздух, азот, аргон, метан, CO_2 и их смеси) подается в камеру через газоформирователь с закруткой, расход его плавно регулируется от 0 до 20 г/с. Возбуждение разряда производится на частоте 440 кГц при пониженном давлении (до 3–4 гПа). При этом напряжение на аноде составляет от 4 до 4.5 кВ. После возбуждения разряда установка выводится на нужный режим работы путем регулировок энергоблока, расхода и давления газа. КПД установки составляет 60–70%.

ВЧ-плазмотрон, питаемый промышленным ВЧ-генератором типа ВЧГ-1000/0.44, мощностью 1000 kW, частотой 440 кГц, отечественного производства (НИИ ТВЧ, С.-Петербург). Такие генераторы широко используются в металлургии при закалке металлов, имеют большой ресурс работы в десятки тысяч часов.

В отличие от экспериментов [7], в которых исходный продукт поступал в плазменный поток из специального сосуда за счет перепада давления, в экспериментах, описанных ниже, смесь графитового порошка и катализатора поступала в тракт установки через порошокпитатель МРФ-700. Это обеспечивало более равномерное распределение порошка по объему плазмы.

Технические параметры установки приведены в табл. 1.

Установка работает в дозвуковом и сверхзвуковом режимах. Параметры газа, достигаемые на этих режимах, представлены в табл. 2.

Преимущества установок с ВЧ-нагревом газа по сравнению с установками других типов рассмотрены в [3].

Для диспергирования материалов в плазме ВЧ-разряда производительность процесса G (количество сублимированного углерода) определяется простым соотношением

$$G = \chi \eta W / L.$$

Здесь W — израсходованная электрическая мощность (мощность анодного питания ВЧ-генератора), L — теплота сублимации (испарения) исходного вещества (углерода), η — КПД установки, т.е. доля энергии,

Таблица 2.

Параметр	Дозвуковой режим	Сверхзвуковой режим
Число Маха, M	0.3	2.5
Температура газа в рабочей части, T , К	3000–10000	
Расход газа, G , г/с	6–30	5–20
Давление торможения на модели, p , Па	10^3 – 10^5	$3 \cdot 10^3$ – $1.5 \cdot 10^4$
Скорость потока, V , м/с	100–1000	2000–3000
Диаметр потока газа, мм	180	50

вкладываемой в плазму, для ВЧ-плазмотронов $\eta \approx 60\%$, χ — доля энергии, передаваемая от плазмы частицам вещества. Для плазмохимических процессов величина χ не может быть большой. Это связано с тем, что увеличение χ , например, за счет увеличения расхода исходного вещества при фиксированной мощности установки и заданном расходе плазмообразующего газа приведет к охлаждению плазмы и, как следствие, к уменьшению скорости испарения частиц углерода. Считая, что на сублимацию углеродного порошка должно расходоваться не более 20% энергии, содержащейся в плазменной струе, а теплота сублимации углерода $L \approx 30 \text{ kJ/g}$, получим условие $G \leq 0.2\eta W/L$. При $W = 100 \text{ kW}$ расход порошка не должен превышать $G \leq 0.4 \text{ g/s}$.

Аппаратура для исследований состава синтезируемых углеродных материалов

Для проведения исследований спектров комбинационного рассеяния света (КРС) была использована установка на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) с детектором CCD Spec-10, 2KBUV (2048 × 512) (Princeton Instruments) и системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающей лазерной линии. Спектральное разрешение составляло 1 cm^{-1} , длина возбуждающей длины волны 514.5 nm. Рентгеноструктурные исследования осуществлялись с использованием дифрактометра ARL X'TRA. Также проводились исследования полученных образцов на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) высокого разрешения JEM 2010.

Описание экспериментов и их результаты

Так же как в [7], в качестве сажеуловителя использовался плоский цилиндрический торец диаметром 150 mm и толщиной 100 mm из меди („холодная“ подложка), к которому с помощью стальной рамки прижимались пластинки-подложки размером $20 \times 50 \times 2 \text{ mm}$, из меди, титана, АМг6 и нержавеющей стали (рис. 2, *a*). Ввиду „большой“ массы медного сажеуловителя нагрев его в плазменном потоке происходил относительно медленно и соответственно температура пластинок была низкой. Для крепления подложек использовалась также пластина из термостойкого материала. В этом случае фиксация упомянутых пластинок осуществлялась с помощью стальной рамки и постоянного магнита, расположенного с обратной стороны пластины („магнитная“ подложка на рис. 2, *b*). В этом случае нагрев подложек происходил быстрее и температура их поверхности была более высокой. Использовалась также конструкция сажеуловителя с цилиндрической ловушкой, имеющей сверления на боковой поверхности для выхода газа (рис. 2, *c*). На фотографиях справа показаны картины течения около сажеуловителей в процессе экспериментов. На рис. 2, *a* в потоке присутствуют частицы углерода, а на рис. 2, *b*

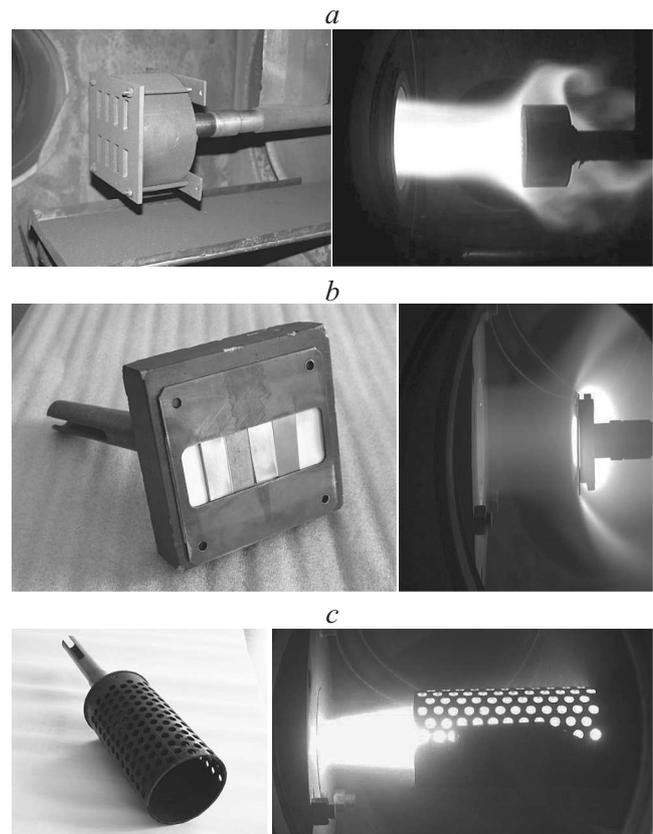


Рис. 2. Фотографии используемых подложек без потока и в плазменном потоке: *a* — „холодная“ подложка, *b* — „магнитная“ подложка, *c* — перфорированная „ловушка“.

показана картина обтекания в чистом аргоне. При такой конфигурации сажеуловителей все пластинки-подложки находились в близких условиях обтекания.

Эксперименты проводились при энерговыделении (по анодному питанию) $N = 200 \text{ kW}$. Использовались сужающиеся сопла с выходными сечениями 124 и 60 mm. Давления газа в разрядной камере составляли $p = 50$ и 100 gPa .

Эксперименты 3382–3385 проводились в потоке аргона, а исходная смесь состояла из 95% порошка графита с размерами зерен $10\text{--}15 \mu\text{m}$ и 5% порошка $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ (по весу), с размером зерен $25\text{--}75 \mu\text{m}$, которая подавалась вместе с плазмообразующим газом и подвергалась воздействию газа с высокой температурой в области индуктора. Эксперименты 3382 и 3383 проводились при давлении газа в рабочей камере $P = 50 \text{ gPa}$, а в 3384 и 3385 — 100 gPa . В этих экспериментах в качестве сажеуловителя, так же как и в [7], использовался медный диск с закрепленными на нем 4 пластинами размером $20 \times 50 \times 2 \text{ mm}$, из меди, титана, алюминия (сплав АМг6) и нержавеющей стали. Время эксперимента составляло 10 s.

Эксперименты 3386–3391 проводились с соплом, имеющим выходное сечение 60 mm, при том же составе исходного продукта и расходе газа. При этом скорость

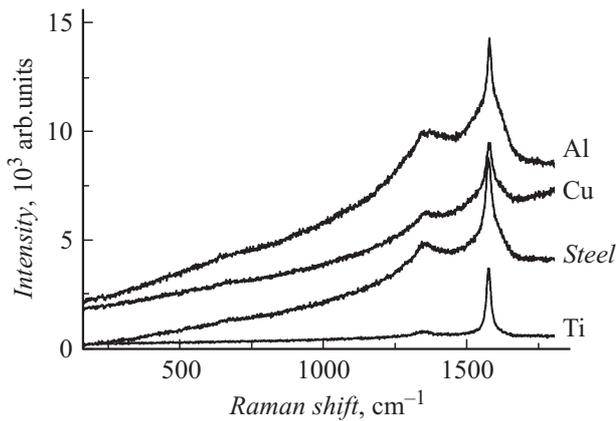


Рис. 3. Спектры КРС-образцов, полученные на различных подложках в эксперименте 3382. Материал подложек обозначен на рисунке.

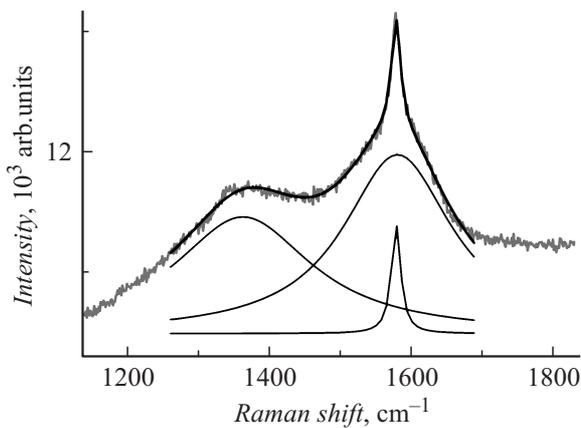


Рис. 4. Разложение спектра на составляющие (подгонка Лоренцианами) для образца, напыленного на алюминиевую подложку.

потока газа с частицами на выходе возросла в 4 раза по сравнению с соплом 124 mm. В экспериментах 3386 и 3387 использовался такой же сажеловитель, как и в предыдущих, а в 3389–3391 использовалась перфорированная цилиндрическая ловушка (рис. 2, c), в торце которой перпендикулярно набегающему потоку устанавливалась медная пластина размером 80 × 80 mm. Длительность экспериментов 3389–3390 была увеличена до 30 s.

Эксперименты 3392, 3393 проводились со смесью газов аргона и метана в пропорции 1:1, которая подавалась через газоформирователь.

Спектры КРС-образцов, полученных на различных подложках в экспериментах 3382 и 3383, оказались близки. Характерные спектры (эксперимент 3382) приведены на рис. 3. Материал подложек обозначен на рисунке. Спектры состоят из так называемых линий Д (около 1350 cm^{-1}) и Г (около 1580 cm^{-1}) [8]. Образцы не являются однородными. Так, на спектрах хорошо видно, что Г-линия состоит из наложения относительно узкой

(отношение интенсивности к полуширине равно 170, ширина линии на половине ее высоты 16 cm^{-1}) и широкой (отношение интенсивности к полуширине равно 22, ширина линии на половине ее высоты 190 cm^{-1}) полос КРС. Разложение спектра на составляющие (подгонка Лоренцианами) приведено на рис. 4 для образца, напыленного на алюминиевую подложку.

За последние годы был накоплен и обобщен достаточно обширный материал по сопоставлению спектров КРС разнообразных углеродных структур (алмазоподобные аморфные пленки с различным соотношением sp^2 - и sp^3 -связей (так называемые та-С и а-С), нанокристаллические графит и алмаз), что позволяет в определенных случаях достаточно точно судить о структуре углеродного материала по его спектрам КРС [8]. Поскольку в спектрах образцов 3382 и 3383 положение линии Г не сильно смещено от пика графита (1581 cm^{-1}), образцы, скорее всего, состоят из смеси нанокристаллического (размер кристаллитов 5–10 nm, широкий Г-пик) и микрорекристаллического графита (узкий Г-пик) [8]. Наличие аморфных компонент, образованных как sp^2 -, так и sp^3 -связями, приводил бы к смещению пика Г в низкочастотную часть спектра. Возможно, что в образцах также могут присутствовать луковичные структуры сравнительно большого диаметра 10–20 nm [9].

Условия экспериментов 3384 и 3385 отличались от первых двух только увеличенным в 2 раза давлением газа в тракте установки, включая рабочую камеру. Спектры КРС-образцов, полученных на различных подложках в этих экспериментах, близки. Характерные спектры (эксперимент 3385) приведены на рис. 5 и 6. Материалы подложки обозначены на рисунке.

В области высоких частот хорошо различаются пики 1564, 1572 и 1592 cm^{-1} (рис. 5), а в области низких частот проявляются пик около 180 cm^{-1} и небольшой пик около 220 cm^{-1} (рис. 6). Указанные спектры КРС являются типичными спектрами одностенных УНТ. Су-

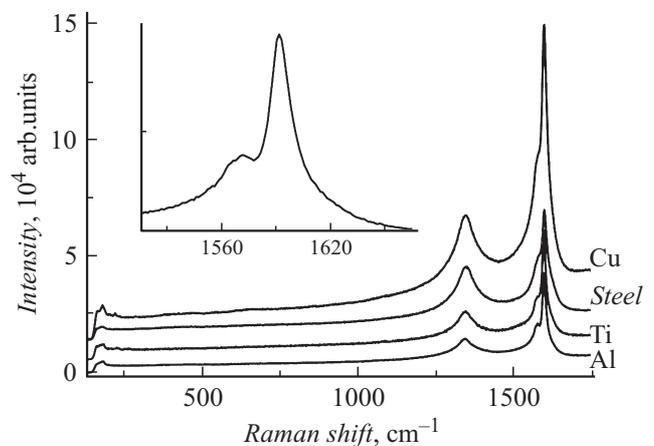


Рис. 5. Спектры КРС-образцов, полученные на различных подложках в эксперименте 3385. Материалы подложки обозначены на рисунке. На вставке изображена высокочастотная часть спектра образца на Al.

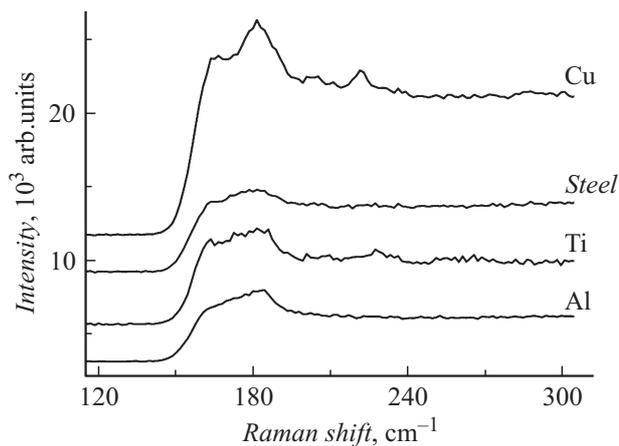


Рис. 6. Спектры КРС в области дыхательных мод одностенных УНТ. Образцы, полученные на различных подложках в эксперименте 3385. Материалы подложки обозначены на рисунке.

дя по низкочастотной части спектра, где наблюдается вклад от дыхательных мод УНТ, диаметр нанотрубок составляет в основном 1.2 nm (полоса 180 cm^{-1}) и также имеется сравнительно небольшая фракция нанотрубок диаметром 0.9 nm (полоса 220 cm^{-1}) [10–13]. Д-пик в спектрах наблюдается на частоте 1342 cm^{-1} (рис. 5), что также характерно для одностенных УНТ.

Наличие УНТ в образце подтверждается исследованиями, проведенными с помощью ПЭМ. Так, на изображении, полученном в ПЭМ (образец 3385), хорошо виден жгут из одностенных УНТ (рис. 7).

Анализ методом КРС состава образцов, полученных в экспериментах 3386–3391, показал, что нанотрубки присутствовали только в образце (эксперимент 3386) на подложке из титана. В образце, полученном в эксперименте 3390, на изображении, полученном в ПЭМ, заметны также луковичные структуры размером $\sim 10\text{--}20\text{ nm}$ (рис. 8). Луковичные углеродные наноструктуры ранее были получены при исследовании аномальных структур в углеродных пленках, полученных испарением [14], и позднее облучением наноструктурного углерода электронами (в электронном микроскопе) [15]. В углеродных наноструктурах, полученных плазмохимическим способом в плазмотронах, например, в цитируемых работах [5–7], наличие луковичных структур не отмечалось.

Использование метана (эксперименты 3392, 3393) привело к образованию материала, который представляет собой смесь фаз — аморфного углерода, нано- и микрокристаллического графита. При этом на спектре КРС появляется характерная для связи C–H полоса в области 1150 cm^{-1} . УНТ в образцах, полученных таким способом, не обнаружено.

Только по спектрам КРС достаточно сложно судить о концентрации УНТ в полученных образцах. Дело в том, что сечение КРС у УНТ существенно выше, чем у других углеродных материалов [10–13]. Поэтому возможные примеси других фаз, например графита,

на спектрах КРС будут слабо проявляться на фоне спектров УНТ.

На рентгеновских дифрактограммах всех образцов к углеродным материалам относится только пик $3.35\text{--}3.36\text{ nm}$, соответствующий отражению грани кристалла (002) графита. Следовательно, углеродные нанотрубки, наблюдаемые по спектрам КРС, либо не образуют периодических структур и соответственно не могут проявляться на дифрактограммах, либо их концентрация в образцах сравнительно не высока по отношению к графиту. Окончательный вывод о концентрации УНТ

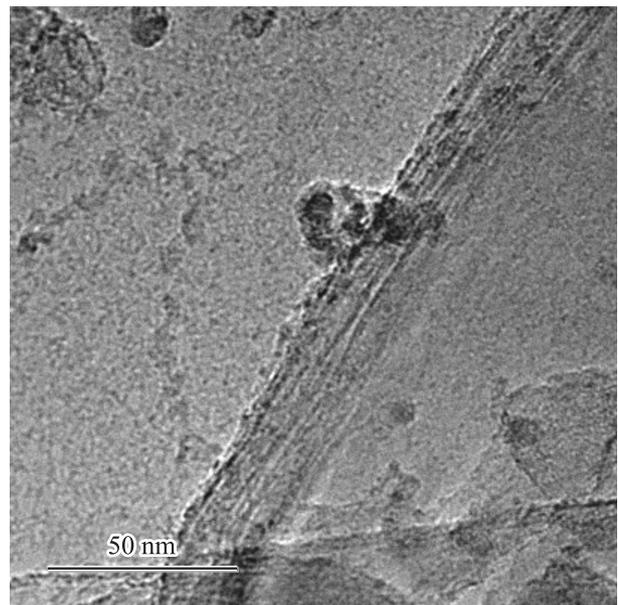


Рис. 7. Изображение жгута из УНТ (эксперимент 3385), полученное в ПЭМ.

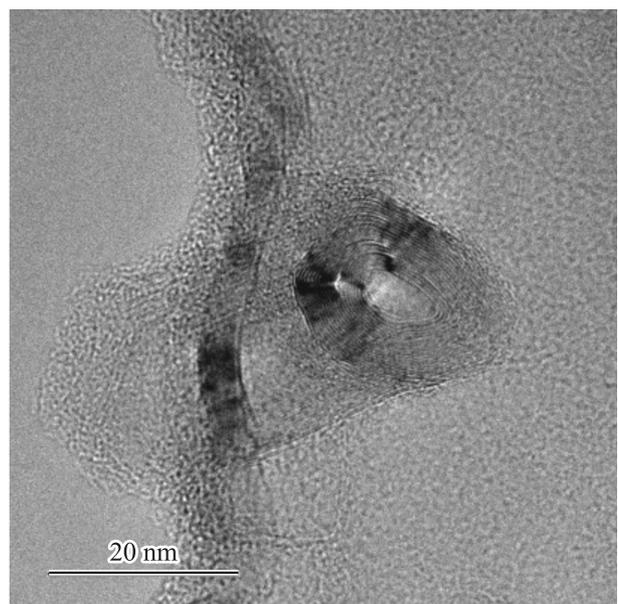


Рис. 8. Изображение, полученное в ПЭМ. Образец 3390. На изображении видна луковичная структура.

в образцах может быть сделан после выделения и очистки УНТ, что является отдельной темой исследований [10–13].

Заключение

Как показывает анализ результатов проведенных экспериментов, образование одностенных УНТ в плазменном потоке оказывается весьма критичным к условиям экспериментов. Уменьшение давления и увеличение скорости плазмы за счет применения сопла с меньшим выходным сечением препятствуют образованию УНТ. Это связано как со снижением концентрации атомов углерода, из-за меньшего времени пребывания частиц в плазменном потоке [3], так и с уменьшением времени, идущего на образование промежуточных продуктов, необходимых для роста УНТ. Эксперименты со смесью метана с аргоном показали, что в отсутствие катализатора даже в подходящих условиях УНТ не образуются. Это подтверждает данные многочисленных экспериментов, описанных в литературе (например, [1]).

Таким образом, разработан плазмохимический способ получения углеродного материала, содержащего одностенные нанотрубки и луковичные структуры. Способ основан на сублимации смеси углеродного порошка с катализатором в плазменном потоке инертного газа (аргона), генерируемого в ВЧ-плазмотроне. Конденсация паров углерода проходит на холодной мишени, расположенной в рабочей камере установки. Определены условия, при которых происходит образование одностенных УНТ и луковичных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания НИТУ „МИСиС“.

Список литературы

- [1] Харрис П. Новые материалы XXI в. М.: Техносфера. 2003. 336 с.
- [2] Залогин Г.Н., Кислов В.В., Кнотько В.Б., Парфенов В.Н. // Докл. конф. Нанотехнологии производству 2005. 30 ноября–1 декабря 2005 г. Фрязино.
- [3] Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 1. С. 1–7.
- [4] Патент № RU 2423318 С2. Власов В.И., Дедюков Л.А., Залогин Г.Н., Юлдашев Э.М., Красильников А.В. 2011. Бюл. № 19.
- [5] Keun Su Kim, German Cota-Sanchez, Christopher T. Kingston et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 2375–2387.
- [6] Keun Su Kim, Matej Imris, Ali Shahverdi, Yasaman Alinejad, Gervals Soucy. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 4340–4348.
- [7] Залогин Г.Н., Красильников А.В., Пластинин Ю.А., Рудин Н.Ф. // Электронный журнал Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2012. [Электронный ресурс] режим доступа: <http://www.chemphys.edu.ru/2012-02-02-001/pdf>.
- [8] Ferrari A.C., Robertson J. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. Vol. 362. P. 2477–2512.
- [9] Obruztsova E.D., Fujii M., Hayashi S., Kuznetsov V.L., Butenko Yu.V. Chuvilin A.L. // Carbon. Vol. 36. N 5–6. P. 821–826.
- [10] Zaharieva K., Vissokov G., Grabis J., Rakovsky S. // Plasma Sci. Technol. 2012. Vol. 14. N 11.
- [11] Krestinin A.V., Kislov M.B., Ryabenko A.G. // J. Nanosci. Nanotech. 2004. Vol. 4. N 4. P. 1–8.
- [12] Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., Boul P.J., Lu A.H., Heymann D., Colbert D.T., Lee R.S., Fischer J.E., Rao A.M., Eklund P.C., Smalley R.E. // Appl. Phys. A. 1998. Vol. 67. P. 29–37.
- [13] Jorio A., Saito R., Hafner J.H., Lieber C.M., Hunter M., Mc Clure T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P. 1118.
- [14] Iijima S. // J. Cryst. Growth. 1980. Vol. 50. P. 675–683.
- [15] Ugarte D. // Nature. 1992. Vol. 359. P. 707–709.