

04;06;08

Синтез углеродных луковичных наноструктур из метана в плазменном потоке индукционного плазмотрона

© К.Е. Анчуков¹, Г.Н. Залогин¹, А.В. Красильников¹,
М.Ю. Попов^{2,3,4}, Б.А. Кульницкий^{2,3}

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

² Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных
материалов, Троицк, Москва

³ Московский физико-технический институт (государственный
университет), Долгопрудный, Московская область

⁴ Национальный исследовательский технологический университет
„МИСиС“, Москва

E-mail: krartur@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 января 2015 г.

Представлены и обсуждаются результаты синтеза углеродных луковичных наноструктур из метана в плазменном потоке инертного газа (аргона), генерируемого в индукционном высокочастотном плазмотроне. Конденсация паров углерода, полученного при диссоциации метана в плазменном потоке, проходила на медных подложках, расположенных в рабочей камере установки. Анализ состава синтезируемой сажи проводился с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. В результате проведенных экспериментов получены углеродные луковичные структуры размером 20–100 nm.

Термином „онионоподобные“ (луковичные) структуры обозначается класс углеродных кластеров, представляющих собой многослойные сферические или сфероидальные структуры, образованные либо слоями графена (состоящими из гексагонов, образованных sp^2 -связанными атомами углерода), либо имеющие структуру, подобную фуллеренам (т.е. содержащие в слое как пентагоны, так и гексагоны).

Открытие углеродных онионоподобных структур было осуществлено Ugarte D. (1992 г.) [1] при исследовании влияния электронного облучения на заполненные золотом углеродные наночастицы. Им было осуществлено превращение многогранной структуры в квазисфериче-

скую фуллереновую структуру размером 47 nm. Практически такая же структура была получена и из чистых образцов катодной сажи после электродуговой обработки: под влиянием облучения нанотрубки и наночастицы превратились в совершенные сферы, содержащие до 70 концентрических графеновых оболочек. Однако ранее (1980 г.) Iijima получал аналогичные онионоподобные структуры при исследовании аномальных структур в углеродных пленках, полученных испарением [2].

В настоящее время известно, что углеродные онионы (луковицы) могут быть получены в результате превращений, происходящих в углеродных структурах. Так, в литературе приводятся различные способы формирования онионов: вакуумное напыление [2], отжиг сажи [3], отжиг наноалмазов [4], дуговой разряд в воду [2], дуговой разряд [6], облучение сажи электронами [1], имплантация ионов углерода в металлическую матрицу [7] и взрыв [8].

Все известные методы получения углеродных онионоподобных структур основаны на использовании энергии плазмы, дугового разряда, электронного облучения, лазерной абляции, имплантации и CVD и базируются на энергетическом разложении газов или твердых веществ и переводе их в паровую фазу. Большая часть этих методов требует сложных вакуумных устройств, что препятствует созданию массового производства как из-за сложности устройств и дороговизны процессов, так и их относительно низкой производительности. Поэтому в настоящее время идет поиск высокопроизводительных методов получения этих наноструктурированных углеродных материалов.

Наиболее производительным в настоящее время является синтез углеродных онионов посредством дугового разряда между двумя графитовыми электродами в деионизированной воде [9]. Производительность процесса получения углеродных онионов этим методом достигает 3 mg/min, что значительно больше, чем при традиционных методах их получения, но также недостаточно для организации массового производства.

Перспективным по производительности синтеза углеродных онионов является применение индукционного ВЧ-плазмотрона [10–12]. Задачей данной работы была экспериментальная проверка возможностей такой технологии для синтеза углеродных онионов. В проведенных исследованиях использовался ВЧ-плазмотрон, питаемый промышленным высокочастотным генератором типа ВЧГ-1000/0.44, мощностью 1000 kW, частотой 440 кН, отечественного производства

(НИИ ТВЧ, С.-Петербург). Такие генераторы широко используются в металлургии и имеют большой ресурс работы — десятки тысяч часов.

В разрядной камере плазмотрона температура плазмы достигает $\sim 11\,000\text{ K}$, что позволяет при определенных условиях превратить в пар или диссоциировать любое вводимое в нее вещество. При истечении такой смеси через специальные сопла в рабочую часть установки температура ее уменьшается и вблизи точки торможения на подложке достигает $\sim 6000\text{ K}$.

В проведенных экспериментах в качестве плазмообразующего газа использовался аргон с расходом $\sim 5\text{ g/s}$. Исходным продуктом для получения углеродных онионоподобных структур являлся газ метан, который с расходом $\sim 1.1\text{ g/s}$ через порошковый питатель MRF-700 вводился в разрядную камеру установки вместе с катализатором, в качестве которого использовался мелкодисперсный порошок (с размером частиц от 25 до $75\ \mu\text{m}$) карбоната иттрия $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$.

Эксперименты проводились при энергокладе (по анодному питанию) $\sim 200\text{ kW}$, а давление в разрядной камере составляло 100 gPa . Осаждение паров углерода осуществлялось на массивную медную цилиндрическую подложку диаметром 150 и высотой 100 mm . Продолжительность эксперимента составляла 30 s .

Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе JEM-2010 с приставкой для EDS-анализа.

Анализ электронно-микроскопических (ЭМ) изображений показал, что образцы в основном состоят из замкнутых объемных структур диаметром $20\text{--}100\text{ nm}$ (рис. 1). По нашим оценкам, этих структур существенно больше (по крайней мере больше 50%), чем фрагментов графита и аморфного углеродного материала, также наблюдавшихся в образцах. Образование таких структур объясняется тем, что их поверхностная энергия значительно меньше поверхностной энергии графита и алмаза такого же размера. Наблюдавшиеся структуры не всегда напоминали истинную структуру ониона с правильными окружностями на ЭМ-изображении. Такие частицы, скорее, следует называть онионоподобными структурами. На рис. 2 показаны две такие частицы, одна из которых полая (*a*), а другая (*b*) содержит катализатор. Появление полости объясняется особенностями механизма формирования онионов. В чем же состоят особенности полученных нами структур? Отличительной особенностью является внутренняя полость. Иногда внутри находится частица состава Y-C-O (как установлено в результате EDS-анализа).

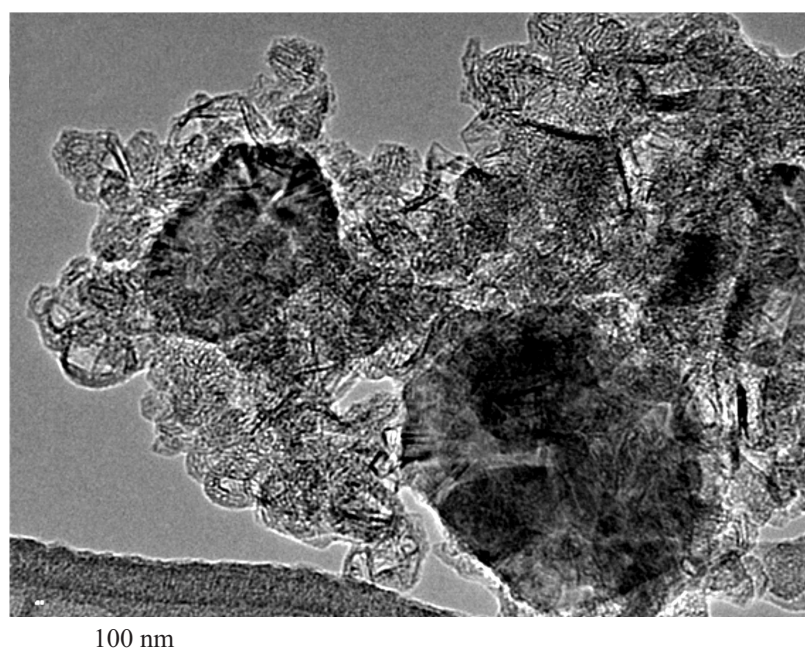


Рис. 1. ЭМ-изображение луковичных структур, наблюдаемых в образце, общий вид.

Вероятнее всего, на первом этапе на частицах катализатора по известному механизму [13] растут онионы, а на втором этапе в результате высоких температур в реакторе происходит диффузия. Катализатор выходит на поверхность онионов, а затем испаряется. Случаи такой диффузии известны. Так, в [14] медь уходила из онионов под действием электронного пучка. В [15] в процессе облучения электронным пучком при температуре 700°C углеродного ониона с кристаллом кобальта во внутренней полости наблюдали постепенное уменьшение объема кристалла путем диффузии атомов кобальта и соответствующее сжатие ониона и уменьшение его внешнего диаметра. Такое уменьшение размеров ониона может приводить к возникновению дефектов. Благодаря тому, что в каждой точке поверхности нанотрубки (ониона) существует компонента силы поверхностного натяжения, направленная к центру

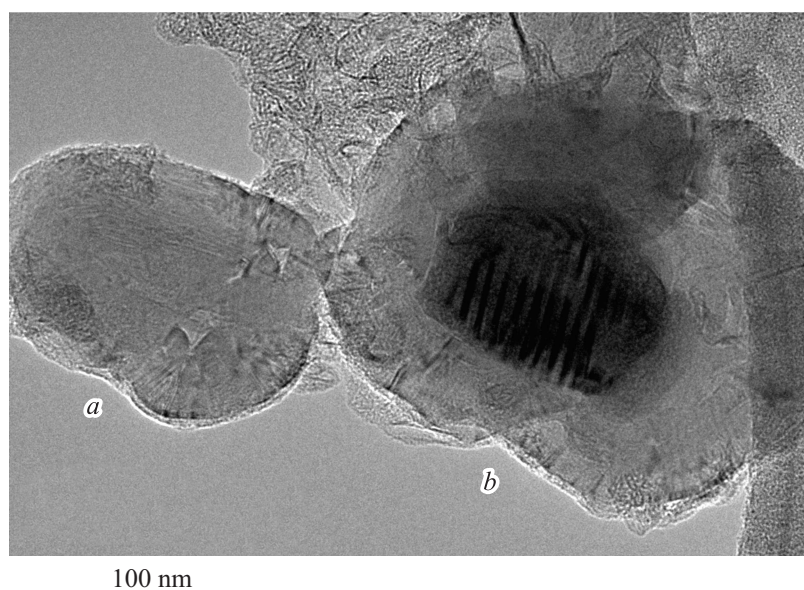


Рис. 2. Две onion-подобные структуры: полая внутри (a) и с катализатором внутри (b).

нанотрубки [16], создается давление, величина которого меняется с радиусом нанотрубки. Это и приводит к деформации onionов. На рис. 3 показан фрагмент onionа, полученного в данной работе, через который проходит радиальный дефект.

Сравнительный анализ onionов и onion-подобных структур был проведен в [17] методами высокоразрешающей электронной микроскопии. Были исследованы углеродные onionы, полученные различными методами: в дуговом разряде, в камере высокого давления типа алмазных наковален, во взрывной волне, при термобарической обработке фуллерена и при термической обработке наноалмазного порошка. Исследованы форма и количество слоев, расстояние между слоями, особенности внутреннего строения, дефектность.

Практически для всех onionов справедливо утверждение, что первые 10–12 сфер, считая от центра, бездефектны. К таковым относятся практически все onionы, полученные в условиях обработки взрывной

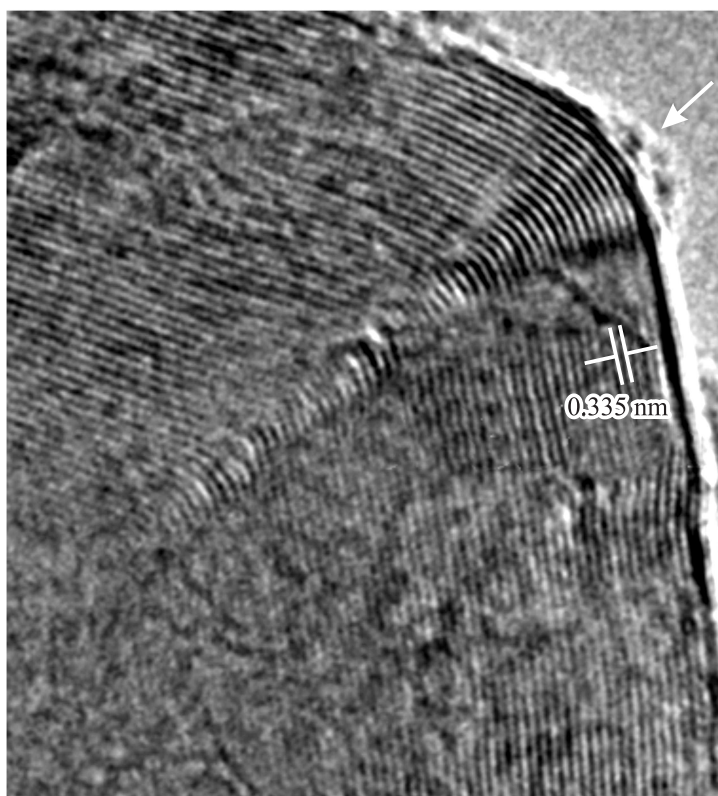


Рис. 3. Фрагмент onionподобной структуры. Количество слоев — более 50. Отчетливо видны дефекты в направлении радиуса (вид по стрелке). Расстояние между слоями 0.335 nm.

волной. Практически бездефектными являются также onions с небольшим числом слоев (до ~ 20 слоев), выросшие во всех остальных методах. Дефектность начинается для сфер больших диаметров. Дефектность присуща многослойным onions, выращенным как в условиях приложенного высокого давления, так и без ононого. Дефектность носит различный характер. В [17] показаны характерные дефекты, обнаруженные в onions: точечные, линейные и объемные. Причины

появления одиночных нарушений могут быть разными. Одиночные нарушения в построении углеродных сфер могут быть объяснены, например, инородными атомами, встроенными в углеродную сферу. Их присутствие может привести к возникновению новых связей, искажению сферического слоя и т.д.

В онионах, полученных в данной работе, подобно онионам, полученным в наковальнях, есть сбои, которые тянутся сквозь всю толщю ониона. И в том, и в другом случае они были получены в результате деформации. Так, дефекты в направлении радиуса, в большом количестве встречающиеся в онионах, судя по всему, образовались в результате наружного давления, сосредоточенного в точке (или на малом участке).

Таким образом, углеродные онионоподобные наноструктуры размером 20–100 nm были синтезированы из метана в плазменном потоке инертного газа (аргона), генерируемого в индукционном ВЧ-плазматроне. Особенностью полученных структур являются внутренняя полость, многослойность и наличие дефектов на линии радиуса. Выход продукта (онионов) в синтезируемой саже по оценкам, полученным в ходе анализа, составляет ~ 50%, а производительность процесса их получения описанным способом, благодаря большим расходам углеродосодержащего газа (1 g/s и более) и высокой мощности установки, при которой весь углерод переходит в пар, составляет ~ 0.375 g/s (в [9] это $0.5 \cdot 10^{-4}$ g/s).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания НИТУ МИСиС и ГК № 14.577.21.0090 (уникальный идентификатор RFMEFI57714X0090).

Список литературы

- [1] Ugarte D. // Nature. 1992. V. 359. P. 707.
- [2] Iijima S. // J. Cryst. Growth. 1980. V. 50. P. 675.
- [3] Bacsa W.S., de Heer W.A., Ugarte D, Chatelain A. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 211. P. 346.
- [4] Obratsova E.D., Fujii M, Hayashi S, Kuznetsov V.L., Butenko Yu.V., Chuvilin A.L. // Carbon. 1998. V. 36. N 5–6. P. 821–826.
- [5] Roy D., Chhowalla M., Wang H., Sano N., Alexandrou I., Clyne T.W., Amaratunga G.A. // J. Chem. Phys. Lett. 2003. V. 373. P. 52.
- [6] Wang X., Xu B., Liu X., Jia H., Hideki I. // Physica B. 2005. V. 357. P. 277.

- [7] *Cabioc'h T., Kharbach A., Le Roy A., Riviere J.P.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 216.
- [8] *Kobayashi T., Sekine T., He H.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 2681.
- [9] *Sato N., Wang H., Chhowalla M.* // Nature. 2001. V. 414. P. 506–507.
- [10] *Власов В.И., Залогин Г.Н., Красильников А.В., Кусов А.Л., Погорнева Т.М.* // Интеграл. 2009. № 1(45). С. 16–18. Изд-во ООО „Энергоинвест“.
- [11] *Райкунов Г.Г., Залогин Г.Н., Красильников А.В.* Актуальные проблемы авиационных и аэрокосмических систем. Процессы, модели, эксперимент. 2010. № 1(30). Казанский гос. тех. ун-т. Казань. С. 84–99.
- [12] Патент RU 2423318 С2. Опубликовано 10.07.2011. Бюл. № 19.
- [13] *Baker R.T.K., Barber M.A., Harris P.S., Feates F.S., Waite R.J.* // J. Catal. 1972. V. 26. P. 51.
- [14] *Schaper A.K., Phillipp F., Hou H.* // J. Mater. Res. 2005. V. 20. P. 1844–1850.
- [15] *Banhart F.* // Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. P. 1881–1221.
- [16] *Blank V.D., Kulnitskiy B.A.* // Carbon. 2004. V. 42. P. 3003–3042.
- [17] *Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A.* // Scripta Materialia. 2009. V. 60. P. 407–410.