

06

Синтез углеродных волокон при разложении ацетилена и пропан-бутановой смеси в струе плазмы

© М.Б. Шавелкина¹, Р.Х. Амиров¹, Т.Б. Шаталова²,
В.А. Катаржис¹

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: mshavelkina@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 декабря 2017 г.

Получены углеродные волокна при конверсии ацетилена и пропан-бутановой смеси в струе плазмы гелия и аргона без использования катализаторов. Синтез проведен в плазмоструйном реакторе. Продукты синтеза исследованы методами электронной микроскопии, синхронного термического анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Установлено влияние параметров синтеза на строение и свойства полученных в объеме углеродных волокон. При разложении пропан-бутановой смеси в инертной среде найдены условия синтеза цилиндрических углеродных нановолокон извилистой формы с диаметром до 20 nm и отношением длины к диаметру до 1000. При разложении ацетилена при 350 Torr получены нановолокна, образованные цепочкой из прямых цилиндров с диаметром до 20 nm, а при 150 Torr синтезированы цилиндрические волокна в виде спиралей диаметром до 200 nm.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.22.46920.17161

Углеродные нановолокна (УНВ) в качестве нового функционального материала имеют много интересных приложений в области химической промышленности, материаловедения и хранения энергии [1]. Их функциональные свойства зависят от структуры, которая определяется параметрами синтеза [2]. В настоящее время для синтеза УНВ используются три основных подхода: лазерная абляция графита [3]; высокотемпературное каталитическое разложение углеводородов или монооксида углерода [4]; электродуговое испарение графита или графитсодержащих композитов [5]. При использовании этих методов

существенными факторами, влияющими на структуру и свойства УНВ, являются химическая природа и размер частиц активного компонента катализатора, способы его закрепления на различных носителях, свойства носителя, продолжительность процесса, его температура и давление.

Цель настоящей работы заключается в исследовании условий образования УНВ без катализаторов при разложении газообразных углеводородов в плазменной струе. Ранее нами были синтезированы углеродные нанотрубки в плазмоструйном реакторе с помощью катализаторов, подаваемых в газовую фазу вместе с сажей [6]. Для генерации плазмы использовался плазмотрон постоянного тока с расширяющимся каналом анода и вихревой стабилизацией плазменной струи. Преимуществами этой конструкции являются снижение теплового потока на наиболее теплонпряженном — конечном — участке канала и высокие значения местного КПД нагрева газа [7]. Известно применение электродугового плазмотрона для пиролиза углеводорода с целью синтеза УНВ [8]. Как правило, процесс основан на применении катализаторов, которые играют основную роль в формировании свойств углеродных наноструктур [9]. Суть используемого в данной работе подхода заключается в одновременном вводе углеводородов с плазмообразующим газом и их испарении в струе плазмы с последующим резким охлаждением получающейся парогазовой смеси в объеме реактора и образованием депозита, содержащего УНВ. Одновременный ввод источников углерода (пропан-бутановая смесь, ацетилен) и плазмообразующего газа (гелий, аргон) дает возможность варьировать их соотношение в широких диапазонах. Геометрия плазмоструйного реактора позволяет изменять также в широких интервалах скорости газовых потоков и величину энерговклада [6]. Для каждого эксперимента ввод углеводорода осуществлялся после установления поля температур в коллекторе для сбора твердотельных продуктов синтеза (от 300 вплоть до 1300°C) в виде сажевого осадка. Как правило, поле устанавливалось за 3–5 min. Температуры измерялись хромель-алюмелевой термопарой. Продолжительность эксперимента определялась наработкой образцов для диагностики и составляла 6–10 min. Эксперименты проводились при электрической мощности плазмотрона в диапазоне 16–40 kW. Величина тока плазмотрона поддерживалась во всех сериях экспериментов постоянной и составляла 300–350 А (для аргона) и 350–400 А (для гелия). Характерное напряжение горения дуги менялось от 60

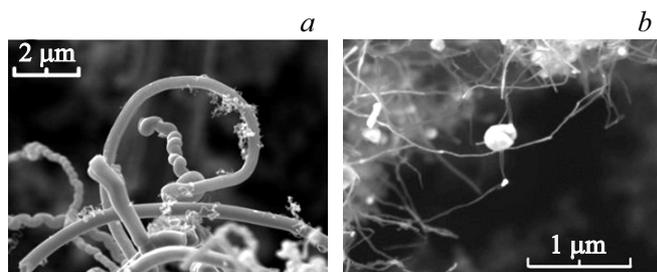


Рис. 1. Изображение углеродных волокон, полученных при разложении ацетилена в аргоновой плазме при 150 (а) и 350 Торг (b).

до 115 V в зависимости от рода плазмообразующего газа и его расхода. Расход гелия составлял от 0.5 до 1 g/s при давлениях 150–710 Торг, а расход аргона — от 2.5 до 3.5 g/s при давлениях 150–730 Торг. Расход пропан-бутановой смеси ($C_3H_8 : C_4H_{10} = 70 : 30$ wt.%) варьировался в интервале 0.05–0.37 g/s, расход ацетилена — от 0.05 до 0.16 g/s.

Образцы продуктов синтеза характеризовались методами, используемыми для исследования материалов нанометрового диапазона [2]. Для регистрации изображения применялась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ): микроскоп MIRA 3 TESCAN и микроскоп Hitachi S5500. Для определения качественного и количественного состава образцов использовался метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (сканирующий электронный микроскоп Philips, спектрометр EDAX). Фазовый состав был исследован синхронно методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) при нагревании образцов в среде аргона со скоростью 10°C/min (совмещенный микротермоанализатор Netzsch).

Серия экспериментов по разложению ацетилена в плазменной струе инертных газов показала, что максимальный выход углеродных волокон наблюдается при использовании аргона при 150 Торг, мощности плазмотрона 28 kW и токе 350 А. Синтезированные волокна имеют цилиндрическую форму с открытыми концами (рис. 1, а) диаметром до 200 nm и длиной до 100 μm и изогнуты в спираль с большим или малым шагом. При повышении давления в реакторе до 350 Торг наблюдается образование углеродных волокон, состоящих из цепочки

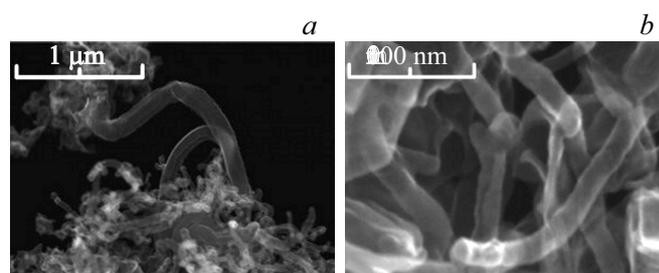


Рис. 2. Изображение углеродных волокон, полученных при разложении пропан-бутановой смеси при 710 Torr в аргонной плазме (*a*) и в гелиевой плазме (*b*).

прямых цилиндров со значительно меньшим диаметром (16–20 nm) и закрытыми концами (рис. 1, *b*).

На рис. 2 представлены типичные СЭМ-изображения углеродных наноструктур, полученных при разложении пропан-бутановой смеси в аргонной и гелиевой плазме. Применение пропана-бутана при условиях, идентичных использованным для ацетилена, привело к синтезу сажи. Повышение давления в реакторе до 710 Torr дало возможность синтезировать цилиндрические волокна. При применении аргона образуются углеродные волокна с открытыми концами с широким диапазоном диаметров: от 10 до 200 nm (рис. 2, *a*). При использовании гелия образуются цилиндрические нановолокна с диаметром 20 nm и длиной более 10 μm, значительно превышающей диаметр (рис. 2, *b*).

На рис. 3, *a* представлена рентгенограмма типичного образца, полученного при разложении пропан-бутановой смеси в гелиевой плазме при 710 Torr. Результаты исследования показали, что образец состоит из 88.15 wt.% углерода и 11.85 wt.% кислорода. Присутствие на поверхности кислорода связано с адсорбцией атомов кислорода из воздуха. Эти данные свидетельствуют о дефектности структуры поверхности графеновых слоев, образующих волокна.

Рис. 3, *b* иллюстрирует процесс нагревания образца углеродных волокон в атмосфере аргона. Из рисунка видно, что максимальная потеря массы происходит в интервале температур 400–600 °C, характерном для высокоочищенных углеродных нанотрубок [5], главным образом за счет выделения окислов углерода.

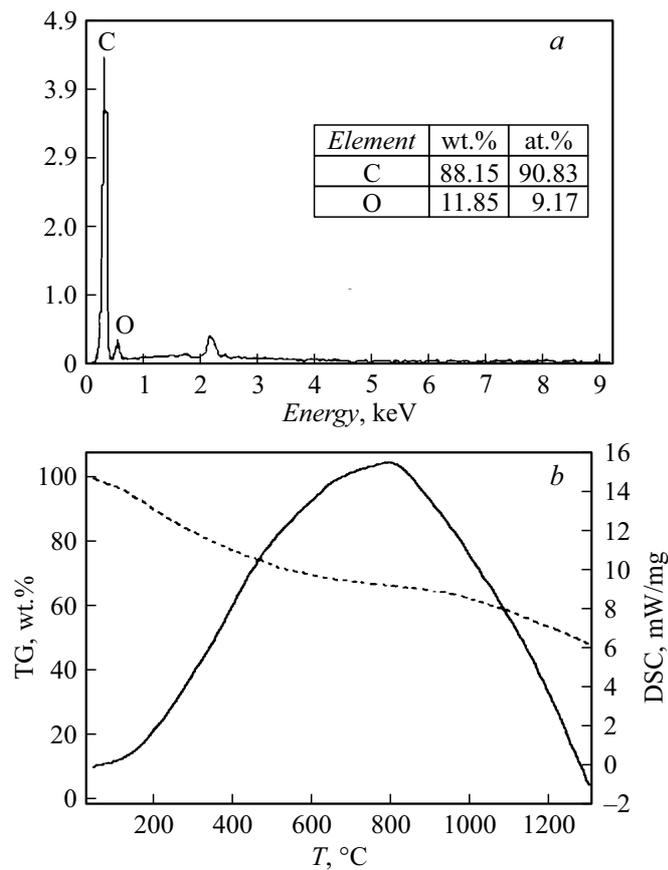


Рис. 3. *a* — рентгенограмма образца, полученного при разложении пропан-бутановой смеси в гелиевой плазме при 710 Torr; *b* — синхронный ТГ- и ДСК-анализ образца в зависимости от температуры: данные ТГ показаны штриховой линией, данные ДСК — сплошной.

Таким образом, с помощью плазмы инертных гелия и аргона синтезированы углеродные волокна с морфологией, изменяющейся от спиральной до прямой в зависимости от рода плазмообразующего газа, его давления и типа углеводородов (ацетилена, пропан-бутана), без при-

менения катализаторов. Экспериментально установлена возможность синтеза свободных наноструктур в объеме без привязки продуктов синтеза к подложке. Показано, что при разложении пропан-бутановой смеси в среде гелия и аргона формируются волокна, образованные из скривленных цилиндров, с размерами до нескольких десятков нанометров и отношением длины к диаметру до 1000. При разложении ацетилена при 350 Torr формируются углеродные нановолокна, образованные прямыми цилиндрами. Синтезированные в струе плазмы волокна обладают открытыми концами и дефектной поверхностью, что определяет перспективность их исследования в областях, связанных с наличием развитой поверхности в составе электродного материала литиевых аккумуляторов и окислительных мембран топливных элементов [10].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00057).

Список литературы

- [1] *Song H., Shen W.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. P. 1799–1810.
- [2] *Елецкий А.В.* // УФН. 2002. Т. 172. № 4. С. 401–438.
- [3] *Козлов Г.И., Ассовский И.Г.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 11. С. 76–82.
- [4] *Раков Е.Г.* // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 12–20.
- [5] *Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Y.M., Krinichnaya E.P., Kuyunko N.S., Efimov O.N., Obraztsova E.D., Schur D.V., Maehlen J.P., Yartys V.A., Lai H.-J.* // Carbon. 2003. V. 41. N 7. P. 1357–1364.
- [6] *Amirov R.H., Isakaev E.Kh., Shavelkina M.B., Shatalova T.B.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 550. P. 012023.
- [7] *Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Тюфтяев А.С., Чиннов В.Ф.* // ТВТ. 2010. Т. 48. № 1. С. 105–134.
- [8] *Mostofizadeh A., Li Y., Song B., Huang Y.* // J. Nanomater. 2011. V. 2011. P. 685081 (1–21).
- [9] *Алексеев Н.И.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 8. С. 51–58.
- [10] *Забродский А.Г.* // УФН. 2006. Т. 176. № 4. С. 444–449.