

УДК 537.52

ПЛАЗМОСТРУЙНЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

*Р.Х. Амиров, Э.Х. Исакаев, М.Б. Шавелькина, Д.И. Юсупов,
Т.Б. Шаталова, Р.М. Эмиров*

Аннотация

Проведены параметрические исследования пиролиза сажи в присутствии катализаторов в реакторе с использованием плазмотрона постоянного тока мощностью до 35 кВт с расширяющимся каналом выходного электрода. Получены характеристики продуктов пиролиза сажи в зависимости от состава катализаторов и режимных параметров пиролиза термическими методами анализа, сканирующей электронной микроскопией и рентгеновской дифрактометрией. Определены оптимальные условия выхода углеродных нанотрубок для масштабирования процесса синтеза.

Ключевые слова: сажа, пиролиз, плазмотрон, углеродные нанотрубки, катализаторы.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают свойствами, обусловленными их упорядоченной структурой, такими как хорошая электропроводность, адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации. Практическая реализация возможных направлений прикладного использования УНТ зависит от создания достаточно надежных и недорогих методов крупномасштабного производства. Среди применяемых методов наибольшее распространение получило термическое распыление графитовых электродов в электрическом дуговом разряде. Углерод, испаряющийся с анода на основе углерода (например, графита), снова конденсируется на катоде в форме осадка, содержащего углеродные нанотрубки. В исходном дуговом способе не использовалось какое-либо внешнее магнитное поле, генерированное постоянными магнитами или электромагнитами, и не возникала какая-либо рециркуляция испаренного углерода. Впрессовывание катализаторов различной химической природы в анод позволило увеличить выход УНТ и влиять на величину диаметра нанотрубок. И все же дуговой разряд является дискретным и нестабильным процессом, очень чувствительным ко всем управляющим параметрам синтеза, отсюда целый ряд недостатков, которые связаны с невысокой производительностью процесса. Зависимость от многих переменных объясняет отсутствие теоретических моделей (связанных с геометрией установок), без которых невозможно масштабирование.

Значительное повышение производительности и времени синтеза может быть достигнуто благодаря переходу к синтезу в объеме, в частности, при использовании плазмотрона вместо дуги с графитовыми электродами [1, 2]. Широкое распространение получили плазмотроны с самоустанавливающейся длиной электрической

дуги и вихревым течением плазмобразующего газа в разрядном промежутке. Первоначально такой плазмотрон имел канал постоянного сечения. Особенности электрического разряда, характер течения высокотемпературного газа и параметры этих плазмотронов достаточно хорошо изучены [3, 4]. Недостатками плазмотрона с каналом постоянного сечения являются падающая вольт-амперная характеристика (ВАХ), низкий тепловой коэффициент полезного действия (КПД) и неустойчивый режим работы. Поэтому переход к расширяющемуся выходному каналу, позволяющему работать с повышенной скоростью плазмобразующего газа на входе в канал, может оказать положительное влияние на характеристики плазмотрона.

Цель настоящей работы, являющейся продолжением [5], – параметрическое исследование плазмоструйного синтеза углеродных нанотрубок, получаемых пиролизом сажи в присутствии катализаторов при использовании плазмотрона постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода и вихревой стабилизацией плазмобразующего газа. Преимуществами предлагаемого способа по сравнению с электродуговым способом являются: отсутствие ограничений по вкладываемой мощности и связанная с этим возможность существенного увеличения производительности; возможность работы с исходными веществами в различных агрегатных состояниях (порошки, газы, жидкости); возможности оптимизации процесса за счет независимого регулирования давления, энергозатрат и соотношений расходов плазмобразующего газа, исходного вещества и катализатора; возможность формирования потока с использованием различных дополнительных устройств (сопл) и путем изменения геометрических параметров.

1. Результаты и их обсуждение

Синтез УНТ проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Ключевым элементом установки является плазмотрон с вихревой стабилизацией рабочего газа и расширяющимся каналом выходного электрода. Использование расширяющегося канала выходного электрода в плазмотроне позволяет существенно повысить скорость холодного газа на входе в канал и интенсифицировать теплообмен между дугой и плазмобразующим газом, что способствует уменьшению длины дуги и более равномерному распределению теплового потока в стенку электрода. При этом однородность магнитного поля тока и, как следствие, устойчивость столба дуги будут обеспечиваться степенью расширения выходного электрода.

Установка позволяет варьировать следующие параметры процесса: величину тока и напряжения, скорость подачи плазмобразующего газа и газа со смесью сажи с катализаторами, зазор между электродами, давление и состав среды и т. д. [6].

Для каждого эксперимента ввод мелкодисперсных порошков осуществлялся после установления поля температур в графитовом реакторе. Как правило, это составляло 5–10 мин и определялось по температуре воды в охлаждающих трактах. В качестве рабочего плазмобразующего газа применялись гелий и аргон. Эксперименты проведены при электрической мощности плазмотрона в диапазоне 23–27 кВт в случае гелия и 16 кВт в случае аргона. Величина тока плазмотрона поддерживалась во всех сериях постоянной величиной и составляла 140, 250, 300 и 400 А. Промежуток между анодом и катодом был не меньше 3 мм. Характерное напряжение горения дуги менялось от 60 до 80 В в зависимости от условий эксперимента (давления плазмобразующего газа и его расхода). Гелий использовался при давлениях 350–710 Торр и при изменении расхода от 0.5 до 1 г/с, расход аргона составлял от 1.5 до 3.5 г/с при давлениях 450–600 Торр.

Синтез УНТ при пиролизе сажи осуществлялся в присутствии металлических мелкодисперсных порошков Ni, Co, Y₂O₃ и Fe. Комбинации катализаторов

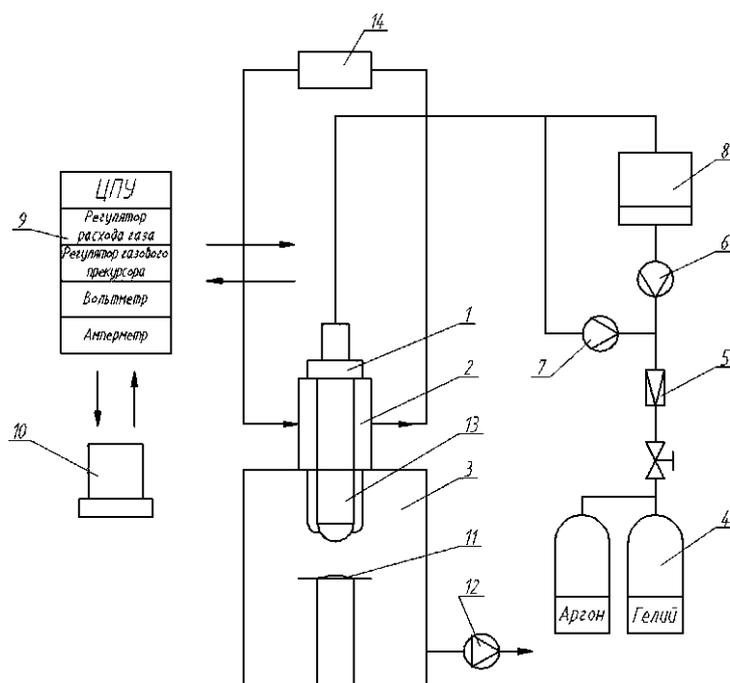


Рис. 1. Схема установки плазмоструйного синтеза УНТ: 1 – плазмотрон; 2 – реактор; 3 – вакуумная камера; 4 – баллон; 5 – редуктор гелиевый; 6 – регулятор расхода транспортирующего газа; 7 – регулятор расхода плазмообразующего газа; 8 – смеситель; 9 – ЦПУ; 10 – ЭВМ; 11 – мишень; 12 – вакуумный насос; 13 – коллектор; 14 – система водяного охлаждения

широко варьировались по весовому отношению и составлялись таким образом, чтобы происходило чередование содержания по каждому компоненту от минимального до максимального (табл. 1). Расход сажи с катализаторами составлял 0.18–2.11 г/мин.

Продукт пиролиза представлял собой порошок серовато-черного цвета с усилением черного к краям мишени. Для исследования образцы одного состава брались с разных мест мишени: с центра и с удалением к периферии. Продукты испарения сажи исследованы на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 TESCAN с автоэмиссионным катодом Шоттки в режиме высокого вакуума. Дифракционные данные получены при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре PANalyticalEmpyrean с вертикально расположенным гониометром высокого разрешения. Образец сканировался по методу Брэгга–Брентано на отражении в 2θ геометрии. Угол сканирования варьировался от 5° до 90° . Анализ рентгенограмм проводился с помощью программы HighScorePlus. По термогравиметрическим данным и данным дифференциально сканирующей калометрии оценивали термическую стабильность и однородность образцов, исходя из различной стабильности разных форм углерода и металлических примесей при их нагревании в окислительной среде. Для этого использовали синхронный термоанализатор STA 409PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos, NETZSCH. Образцы нагревали в алундовых тиглях до 1000°C со скоростью 10 K/мин в динамическом токе атмосферного воздуха (расход 30 мл/мин). Разрешение термовесов – 2 мкг . В качестве образца для сравнения в методе ДТА использовали прокаленный оксид алюминия.

Табл. 1

Комбинация катализаторов с сажей

№	Состав вводимой в плазму смеси, вес. %				Расход, г/мин
	С	Ni	Co	Y	
1	94	3	3	–	0.39
2	82	5.4	5.4	7.2	1.25
3	85	4.5	4.5	6.0	0.32
4	85	4.5	4.5	6.0	0.30
5	85	4.5	4.5	6.0	0.31
6	85	4.5	4.5	6.0	0.18
7	80	6.0	6.0	8.0	0.45
8	84	6.4	6.4	3.2	0.59
9	84	6.4	6.4	3.2	0.60
10	80	8.0	8.0	4.0	0.23
11	80	6.0	6.0	8.0	–
12	76	6.0	6.0	12.0	0.8
13	77.5	4.5	12.0	6.0	1.38
14	77.5	4.5	12.0	6.0	1.23
15	100	–	–	–	0.98
16	94	4.0	1.0	1.0	2.11
17	76	8.0	8.0	8.0	1.08
18	76	8.0	8.0	8.0	0.65

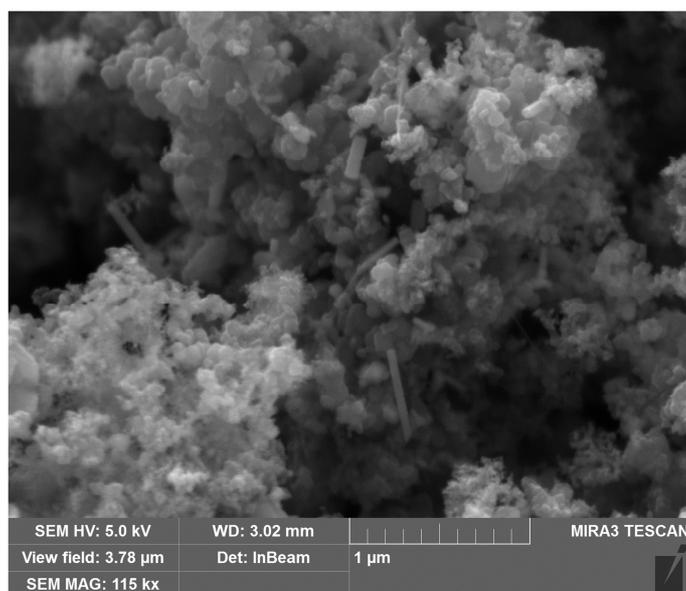


Рис. 2. Морфология продукта синтеза при составе катализаторов Ni:Co:Y₂O₃ (1:1.05:0.9, ат. %) в среде гелия 500 Торр при токе 400 А

При постоянном токе дуги (400 А) и составе катализаторов Ni:Co:Y₂O₃ (1:1.05:0.9, ат. %) образование коротких УНТ с разбросом диаметров от 36 до 118 нм (рис. 2) наблюдалось в образцах по всей мишени в атмосфере гелия 500 Торр и его расходе 0.75 г/с.

Расход катализаторов составлял 1.25 г/с при времени синтеза 28 мин. С уменьшением давления гелия до 350 Торр, времени синтеза до 22 мин, расхода газа

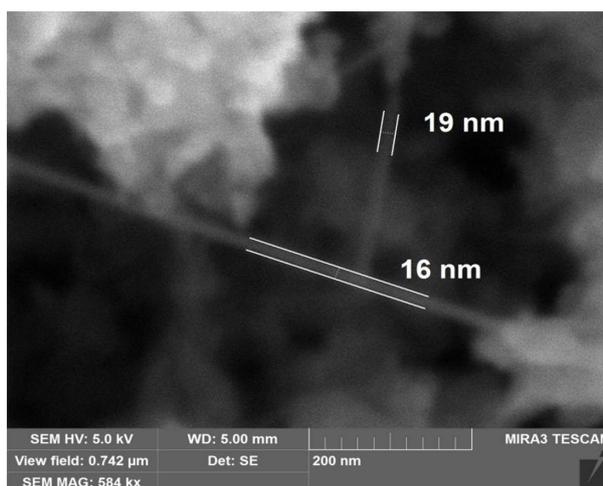


Рис. 3. Морфология продукта синтеза при составе катализаторов $\text{Ni:Co:Y}_2\text{O}_3$ (0.85:0.21:0.14, ат. %) и расходе 2.11 г/мин в среде гелия 500 Торр при токе 400 А

до 0.5 г/с и катализаторов до 0.3 г/мин увеличивалось количество аморфного углерода, появлялись сфероидальные наноразмерные частицы. Образования УНТ не наблюдалось. В среде аргона при 600 Торр и расходе газа 3.3 г/с в течение 20 мин с расходом катализаторов 0.3 г/мин образовывалось значительное количество коротких УНТ с разбросом диаметров от 16 до 60 нм в центре мишени. На периферии – среди аморфного углерода – наноразмерные сферические частицы катализаторов, УНТ отсутствовали. Согласно термогравиметрии значительные потери массы наблюдались в интервале температур 300–450 °С, соответствующем окислению аморфного углерода. С уменьшением давления среды аргона до 350 Торр в образце увеличилось содержание аморфного углерода и сфероидальных частиц. Используя полученные параметры пиролиза сажи с катализаторами, мы изменили соотношение сажи с катализаторами и их соотношение в композиции. С увеличением содержания иттрия до 0.94 ат. % и Co и Ni до 1.06 ат. % в продукте синтеза наблюдались единичные малодефектные УНТ с диаметром 60 нм. Значительный выход УНТ с диаметром 16–25 нм получался при расходе катализаторов состава $\text{Ni:Co:Y}_2\text{O}_3$ (0.85:0.21:0.14, ат. %), равном 2.11 г/мин (рис. 3).

При этом образовывалось и значительное количество аморфного углерода. Опыты по испарению сажи в присутствии катализатора $\text{Ni:Co:Y}_2\text{O}_3$ (1.47:1.47:1.02, ат. %) показали, что наибольший выход УНТ получался при минимальном образовании аморфного углерода при следующих условиях: сила тока – 400 А, давление гелия – 500 Торр, расход смеси – 0.23 г/мин. Термические исследования показали, что больше всего нанотрубок содержится в центре мишени – до 16.17%. С уменьшением скорости расхода, увеличением давления гелия (730 Торр) и уменьшением тока до 250 А увеличивались доля УНТ и количество аморфного углерода с графитизированными частицами. Это коррелирует с известными данными окислительной термогравиметрии: аморфный углерод окисляется при 250–400 °С, УНТ – при 400–600 °С, а графитизированные частицы – при 750–900 °С.

При давлении гелия 500 Торр, токе дуги 400 А и расходе 1.08 г/мин катализатора $\text{Ni:Co:Y}_2\text{O}_3$ (2.03:2.03:1.34, ат. %) выход коротких УНТ был незначительным по сравнению с количеством аморфного углерода на дендритных структурах. В среде аргона при расходе того же состава катализаторов, равном 0.65 г/мин,

и давлении 600 Торр образовались нитеобразные УНТ между дендритными структурами углерода и единичные УНТ, поверхности которых покрыты частицами аморфного углерода. При увеличении давления до 710 Торр в гелии при составе Ni:Co:Y₂O₃ (1.12:3.00:0.99, ат. %) наблюдались УНТ с диаметром 20 нм и длиной до 2.5 мкм в центре мишени. На периферии наблюдались короткие УНТ до 300 нм и значительное количество аморфного углерода.

Результаты дифракционного исследования подтвердили максимальный выход УНТ при 500 Торр гелия более интенсивным рефлексом по сравнению с другими образцами.

Опыты по испарению сажи в присутствии карбонильного железа в качестве катализатора показали, что при тех же условиях синтеза в атмосфере гелия образовывались нанотрубки в виде пространственных спиралей с диаметром от 15 до 100 нм. Некоторые спирали имеют один виток. У других – витки разного размера. В целом продукт синтеза содержит тот же набор дополнительных углеродных структур: аморфный углерод и графитизированный углерод.

Сравнили результаты синхронного термического исследования – изменения массы (ТГ) и тепловых эффектов (ДСК) для образцов с УНТ цилиндрической геометрией и спиральной. При нагревании от комнатной температуры до 1000 °С в образце продукта пиролиза исходной сажи (линия № 1 на рис. 4) происходило интенсивное выделение теплоты, температура образца менялась быстрее и быстрее уменьшался его вес. Образец обладал наименьшей термической стабильностью. Лучшей термической стабильностью обладал образец, содержащий углеродные нановолокна, образующиеся при введении карбонильного железа в весовом соотношении к саже 30:70 (линия № 2 на рис. 4), и близкий результат (линия № 3 на рис. 4) имеет образец с максимальным содержанием углеродных нанотрубок, полученных при весовом соотношении комбинации катализаторов Ni, Co, Y с сажей 20:80.

Таким образом, методом сканирующей электронной микроскопии было доказано образование УНТ. Полученные УНТ различались по длине и диаметру. Термогравиметрические и дифракционные исследования показали, что больше всего нанотрубок содержится в центре мишени, меньше – в средней части мишени, а на краю они полностью отсутствуют.

Установлено, что варьированием состава катализаторов в композиции Ni–Co–Y при пиролизе сажи в качестве прекурсора можно влиять на морфологию углеродных структур от разветвляющихся УНТ с небольшим средним поперечным размером к малодефектным УНТ с большим диаметром. Такой же эффект наблюдался при изменении скорости расхода катализаторов. С увеличением скорости подачи увеличивалось количество коротких УНТ и уменьшался их диаметр. При меньшей скорости образовывались единичные УНТ с большим диаметром и большей длиной. В среде аргона увеличивалось образование аморфного углерода. С увеличением давления среды его количество уменьшалось и появлялись слоистые и сфероидальные структуры, с уменьшением – количество аморфного углерода становилось значительным и увеличивалось количество сферических частиц. Определены оптимальные условия (давление гелия 500 Торр, расход 0.75 г/с), при которых образуется максимальное количество УНТ с диаметром 18 нм и длиной более 1 мкм. При скорости расхода катализатора 0.45 г/мин в продукте пиролиза образовалось до 16% УНТ. Установленные параметры дают возможность получения углеродных нанотрубок плазмоструйным синтезом в промышленном масштабе.

2. Выводы

1. Предложен и реализован новый подход в синтезе углеродных наноструктур, позволяющий в процессе плазмоструйного испарения сажи в присутствии катали-

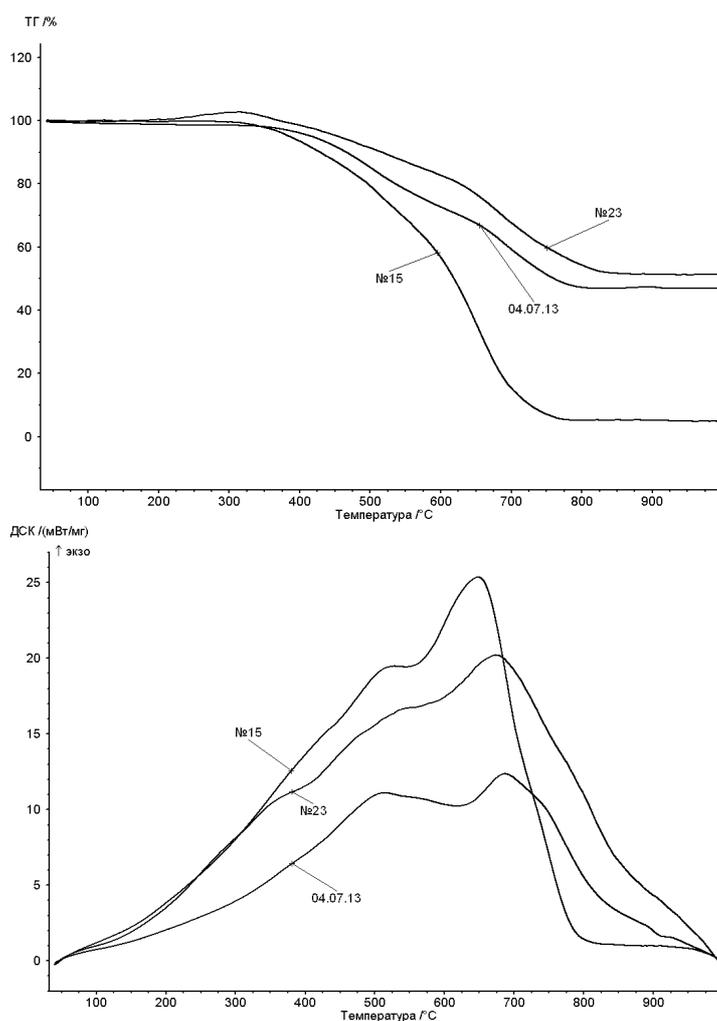


Рис. 4. Сравнительный термический анализ образцов с цилиндрическими УНТ (3), спиральными УНТ (2) и исходной сажей (1)

затворов независимо регулировать скорость охлаждения, давление среды, мощность плазматрона при сохранении других параметров.

2. Исследованы процессы синтеза углеродных нанотрубок с разнообразной структурой. Установлено влияние состава катализатора на структурные и морфологические свойства углеродных наноструктур и их термостабильность.

3. Показано, что путем подбора катализаторов, изменения их соотношений с сажей, режимов испарения и рода плазмообразующих газов возможно существенно повысить выход углеродных нанотрубок и масштабировать процесс синтеза.

Summary

R.Kh. Amirov, E.Kh. Isakaev, M.B. Shavelkina, D.I. Yusupov, T.B. Shatalova, R.M. Emirov. Plasma Jet Synthesis of Carbon Nanostructures and a Set-Up for Its Implementation.

Parametric investigations of the pyrolysis of soot in the presence of catalysts in a reactor have been carried out using a direct-current divergent anode-channel plasma torch with a power

of up to 35 kW. The products of the pyrolysis of soot depending on the composition of the catalysts and the operating parameters have been studied by thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and X-ray diffractometry. The optimum conditions for the production of carbon nanotubes for scaling the synthesis process have been found.

Keywords: soot, pyrolysis, plasma torch, carbon nanotubes, catalysts.

Литература

1. *Ying L.S., Salleh M.A.b.M., Yusoff H.b.M., Rashid S.B.A., Razak J.b.A.* Continuous production of carbon nanotubes. – A review // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2011. – V. 17, No 3. – P. 367–376.
2. *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, No 8. – P. 2375–2387.
3. *Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Низовский В.Л.* Стабилизированные электрические дуги и их применение в теплофизическом эксперименте. – М: Наука, 1992. – 264 с.
4. *Dautov G., Fayrushin I., Kashapov N., Dautov I.* Calculation of distribution of potential near the surface of metal particle in the dust-electron thermal plasma // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2014. – V. 567. – Art. 012005, P. 1–5.
5. *Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б.* Синтез углеродных нанотрубок в плазмоструйном реакторе в присутствии катализаторов // *Усп. прикл. физики.* – 2014. – Т. 2, № 3. – С. 217–223.
6. *Amirov R.H., Asinovsky E.I., Isakaev E.Kh., Kiselev V.I.* Thermal plasma torch for synthesis of carbon nanotubes // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes.* – 2006. – V. 10, No 2. – P. 197–206.

Поступила в редакцию
12.08.14

Амиров Равиль Хабибулович – доктор физико-математических наук, ученый секретарь, Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия.

E-mail: amirovravil@yandex.ru

Исакаев Эмин Хасаевич – доктор технических наук, заведующий отделом, Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия.

E-mail: e-isakaev@mail.ru

Шавелкина Марина Борисовна – кандидат технических наук, заместитель заведующего отделом, Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия.

E-mail: Mshavelkina@gmail.com

Шаталова Татьяна Борисовна – кандидат химических наук, доцент химического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия.

E-mail: shatalovatb@gmail.com

Юсупов Дамир Ильдусович – младший научный сотрудник, Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия.

E-mail: spt_yusupov@mail.ru

Эмиров Руслан Мурадович – младший научный сотрудник кафедры физики твердого тела, Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия.

E-mail: aderron@mail.ru