

# Синтез углеродных наноматериалов из газов, образующихся в процессе электроразрядной обработки органических жидкостей

Н. И. Кускова, В. Ю. Бакларь, А. Ю. Терехов, А. Н. Ющишина,  
С. В. Петриченко, П. Л. Цолин, А. П. Малюшевская

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: [iipt@iipt.com.ua](mailto:iipt@iipt.com.ua)*

Экспериментально исследовано влияние процессов электроразрядной обработки органических жидкостей и образующихся газов на углеродные наноматериалы (УНМ) и водород. Показано, что трёхстадийная переработка органических жидкостей и образующихся газов в проточном режиме позволяет увеличить эффективность переработки сырья и получить, в зависимости от вида сырья и используемых катализаторов, различные УНМ, обладающие разными электрофизическими свойствами.

*Ключевые слова:* углеродные наноматериалы, электроразрядная обработка, каталитический пиролиз.

УДК 537.52

## ВВЕДЕНИЕ

Уникальные электрические, прочностные, оптические и магнитные свойства таких углеродных наноматериалов (УНМ), как фуллерены, наноалмазы, луковичные наноструктуры углерода, углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ) и углеродные плёнки, позволяют использовать их для решения различных задач промышленности. Основные области применения УНМ – это электроника, медицина, химическая фармацевтика и биология [1–4].

Однако при рассмотрении перспектив применения УНМ крайне важным становится вопрос о выборе метода их получения. Можно выделить основные критерии, предъявляемые к методу, – это относительно низкая стоимость УНМ, эффективность переработки сырья, управляемость процессом синтеза УНМ. Все эти критерии обеспечивают эффективность электроразрядных методов, основанных на синтезе углеродных наноструктур из углеродсодержащей плазмы. При этом конечные свойства УНМ во многом будут определяться плазмохимическими и термодинамическими процессами, протекающими в ходе их синтеза.

Электроразрядная обработка органических жидкостей позволяет получать УНМ, выход которых не превышает 20% [5]. Увеличению выхода УНМ препятствует образованию смеси газов, содержащих большое количество водорода и различных углеводородов. Для повышения степени переработки сырья и получения разных углеродных наноструктур нами предложены электроразрядная обработка и термическое разложение на катализаторах образующихся газов [6–8].

Известно, что использование в качестве катализаторов реакции синтеза УНТ таких переход-

ных металлов, как Ni, Fe, Co, дает значительный прирост выхода нанотрубок. В связи с этим возникает возможность использования электровзрыва проводников для создания каталитических покрытий и последующего их применения в процессе электроразрядной обработки углеводородов [9]. Для получения углеродных плёнок использовали поверхности кремния и кварцевого стекла.

Цель данной работы – повышение эффективности влияния электроразрядной обработки органических жидкостей и образующихся газов на углеродные наноматериалы и водород.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Лабораторная электроразрядная установка (рис. 1а) предназначена для синтеза УНМ в процессе трёхстадийной обработки органических жидкостей в проточном режиме. Органическую жидкость заливали в напорный бак (НБ) (рис. 1б). По принципу сообщающихся сосудов жидкостная разрядная камера (ЖРК) заполняется до уровня, при котором электрод полностью погружен. Ширину зазора (кольцевого межэлектродного промежутка между дисковым анодом и стенкой цилиндрической разрядной камеры) выбирали таким образом, чтобы обеспечить стабильное формирование электрических разрядов. Зарядное напряжение  $U_0 = 30$  кВ, коммутатором служил сферический воздушный разрядник, частота следования разрядных импульсов  $f = 10$  Гц.

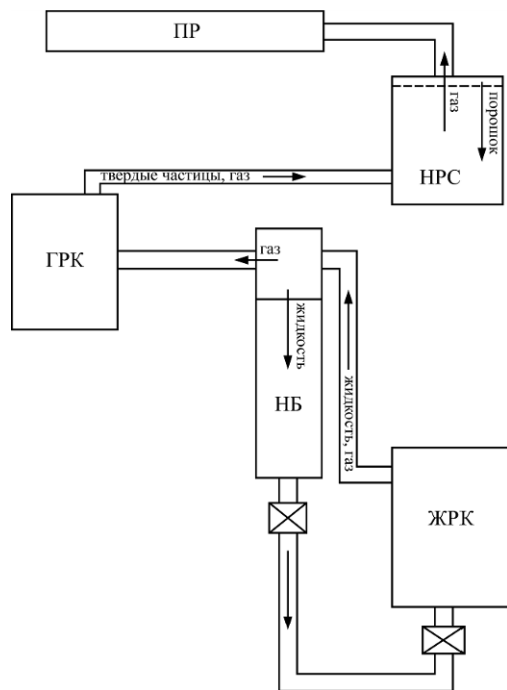
На первой стадии происходит обработка органической жидкости электрическими разрядами, в процессе которой образуются УНМ, водород и смесь углеводородных газов.

На второй стадии имеет место электроразрядная обработка образующихся газов. Смесь газов

поступает в газоразрядную камеру (ГРК), в которой образуется ультрадисперсный порошок УНМ. Часть УНМ в виде порошка оседает на стенках камеры, остальная часть потоком выносятся в накопительно-разделительный сосуд (НРС).



(a)

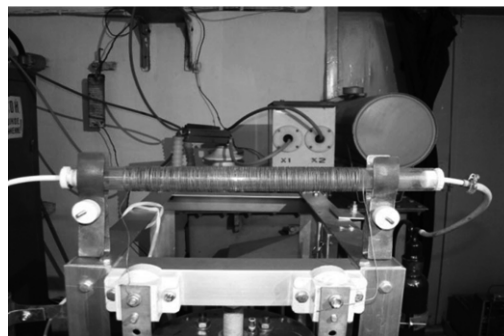


(б)

**Рис. 1.** Внешний вид (а) и технологическая схема (б) экспериментальной установки трехстадийного синтеза УНМ.

Третья стадия переработки сырья – термическое разложение активированных электрически разрядами газов. Непрореагировавшая смесь углеводородов из НРС поступает в пиролизный реактор (ПР). Конструктивной особенностью пиролизного реактора (рис. 2) является расположение нагревательного элемента вне области реакции синтеза.

Внутренний объем пиролизного реактора полностью прогревался до температуры 1200 К, что позволяло равномерно перерабатывать поток газа.



**Рис. 2.** Цилиндрический пиролизный реактор.

В качестве каталитических поверхностей синтеза и осаждения углеродных плёнок использовали поверхность кремния и внутреннюю поверхность кварцевой трубки.

Для синтеза УНТ и УНВ применяли металлические катализаторы группы железа. Каталитически активные металлы группы железа наносили методом электровзрыва проводников на латунную сетку толщиной 0,1 мм и размером ячейки 1x1 мм и константановую фольгу, которая была расположена за сеткой [9]. Сетку и фольгу с нанесенными каталитическими покрытиями, образованными наночастицами переходных металлов, размещали внутри кварцевого реактора, обеспечивая максимальный контакт реагирующего газа с поверхностью катализатора.

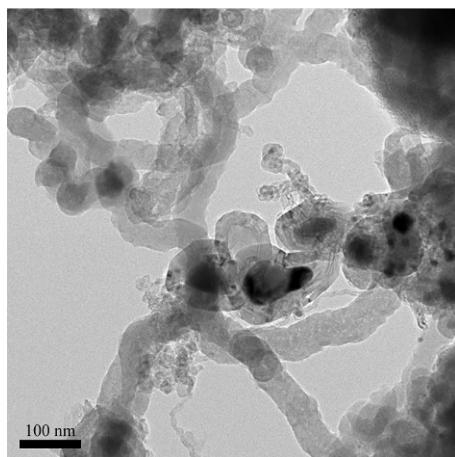
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Полученный в результате электроразрядной обработки органических жидкостей аморфный углерод после сушки имеет вид порошка с размером структурных элементов порядка 10 нм.

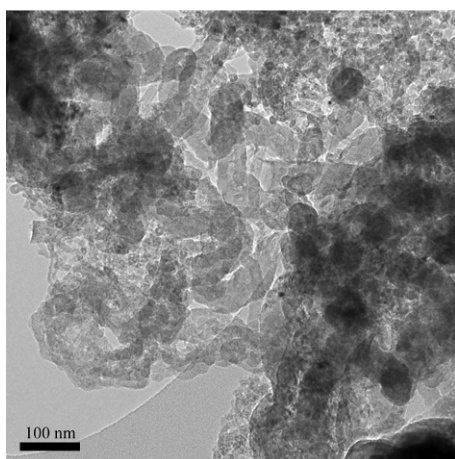
Синтезированные на никелевом катализаторе УНМ представляют собой УНТ и УНВ (рис. 3), полностью покрывающие поверхность катализатора (рис. 4, 5). Размер трубок и волокон зависит от дисперсности катализатора.

В случае поверхностей с нанесенным каталитическим покрытием в реакторе пиролизного разложения углеродсодержащих газов, образованных вследствие электроразрядной обработки углеводородов, было достигнуто значительное увеличение выхода УНТ. В частности, при электроразрядной обработке циклогексана выход углеродного порошка из образующихся газов увеличился в 10 раз по сравнению с применением тех же латунных сеток и фольги без нанесенного никелевого каталитического покрытия (табл. 1).

При использовании никелевых каталитических поверхностей, полученных электрическим взрывом проводников, на них образуются покрытия из УНТ, масса которых в сотни раз превышает массу нанесенного металлического катализатора.

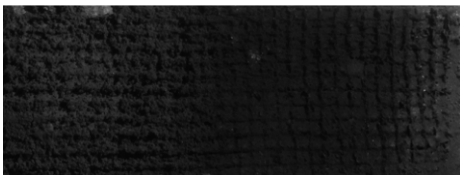


(а)

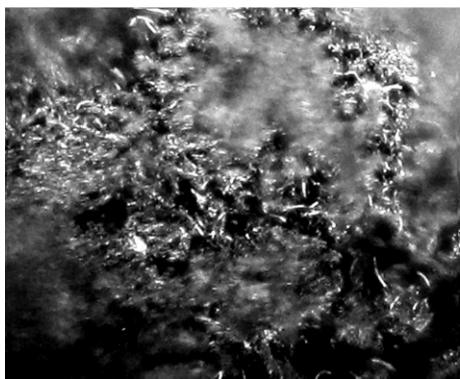


(б)

**Рис. 3.** Электронно-микроскопические фотографии УНТ, полученных при пиролизической обработке газов, образующихся при электроразрядной обработке циклогексана (а) и этанола (б).



**Рис. 4.** Микрофотографии углеродных наноматериалов, синтезированных пиролизическим методом на поверхности фольги, модифицированной никелевым нанопокрывтием.



**Рис. 5.** Покрытие из УНТ на Ni-катализаторе, нанесенном электровзрывным методом на латунную сетку.

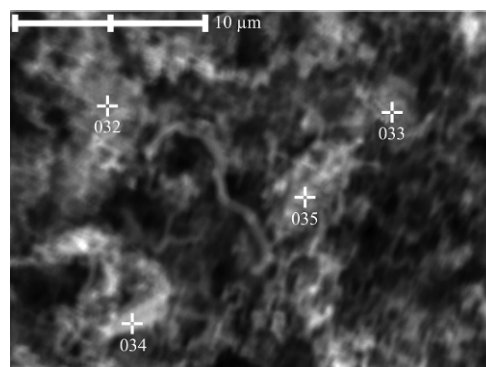
Атомы углерода на поверхности металла (в зависимости от их степени гибридизации и типа

катализатора) могут перейти в одно из двух вероятных состояний – структурированные наночастицы углерода или аморфный углерод. Во втором случае происходит так называемое закоксовывание поверхности катализатора, так как при этом не высвобождаются активные центры на поверхности и дальнейшие химические превращения становятся невозможными [10].

**Таблица 1.** Выход УНМ (%)

Сырьё	Из жидкости	Из газов без катализатора	Из газов с Ni-катализатором	Общий с Ni-катализатором
Этанол	1,2	6,0	51,5	62,7
Гексан	12,2	3,8	37,8	50,0
Циклогексан	14,4	5,1	50,3	64,7

Пиролиз алкенов, образующихся в результате электроразрядной обработки одноатомных спиртов, приводит к образованию только УНТ и УНВ. Как показал эксперимент, атомы углерода, которые находятся только в  $sp^2$ -состоянии, не взаимодействуют с диэлектрической поверхностью – кварцевым стеклом, а вступают в реакцию только с металлическими катализаторами группы железа. При достижении определённой длины волокна и трубки, нарастающие на каталитической поверхности, осыпаются в виде порошка (рис. 6). Такой порошок, как следует из результатов химического анализа (табл. 2), не содержит частиц катализатора.

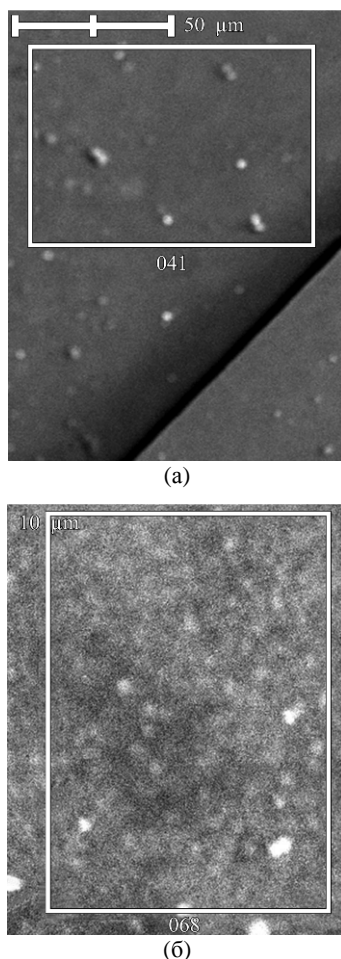


**Рис. 6.** Электронно-микроскопические фотографии УНТ, полученных при пиролизической обработке газов, образующихся при электроразрядной обработке циклогексана.

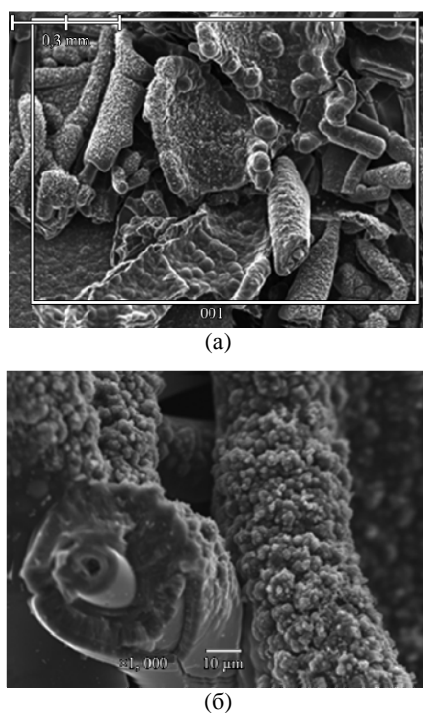
**Таблица 2.** Химический состав (мас.%) порошка

Мемо	С	Total
32	100	100
33	100	100
34	100	100
35	100	100

Особенностью использования катализаторов группы железа является селективный синтез УНТ и УНВ, диаметр которых коррелирует с размером частиц металла, образованных в результате электровзрыва проводников.



**Рис. 7.** Микрофотографии пленок, полученных в результате пиролиза газов, при ЭРО циклогексана (увеличение: (а) –  $\times 500$ , (б) –  $\times 5000$ ). Химический состав образца: С – 98,4%, Fe – 1,6% (участок 041); С – 96,9%, Fe – 3,1% (участок 068).



**Рис. 8.** Микрофотографии скрученных в свитки пленок, полученных в результате пиролиза газов, из циклогексана ((а) –  $\times 130$ ; (б) –  $\times 1000$ ).

Образование наночуглерода из газов при условии электроразрядной обработки (ЭРО) жидких алканов и циклоалканов происходит также на кварцевой поверхности в виде пленок толщиной до 1 мм (рис. 7). Рост плёнок начинается по карбидному механизму, о чём свидетельствует их химический состав: внешняя поверхность плёнки содержит кремний (от 10 до 20%), а внутренняя – только углерод.

Пленки толщиной от 5 до 10 мкм могут сворачиваться в свитки (рис. 8), внутренняя поверхность которых покрывается глобулами величиной до 0,1 мкм, а внешняя – кристаллитами величиной до 1 мкм. Химический состав участка на рис. 8а: С – 96 мас.%, О – 4 мас.%. В макрокристаллической области (рис. 8б) пленочные свитки имеют столбчато-слоистое строение.

**Таблица 3.** Значения электропроводности порошков УНМ, полученных при различных условиях обработки углеродсодержащих жидкостей и газов

УНМ	Вид обработки	Значение электропроводности, См/м
Аморфный углерод	Электроразрядная обработка органических жидкостей	От $10^{-2}$ до $10^{-6}$
Аморфный углерод	Электроразрядная обработка газов	От 0,1 до 0,5
Углеродные пленки	Пиролиз газов на кремнии и кварцевом стекле	От 1 до 5
УНТ, УНВ	Пиролиз газов на металлическом катализаторе группы железа	От 100 до 200

Плёнки состоят из атомов углерода как с алмазоподобными, так и с графитоподобными связями.

Результаты измерения электропроводности порошков УНМ, полученных при разных видах обработки (табл. 3), показали большое различие их электрофизических свойств. Самые высокие значения электропроводности имеют УНТ и УНВ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, трёхстадийная обработка органических жидкостей и образующихся газов в проточном режиме позволяет увеличить эффективность переработки сырья и получить (в зависимости от вида сырья и используемых катализаторов) различные УНМ, обладающие разными электрофизическими свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. *Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение.* М.: Машиностроение, 2008. 320 с.

2. Крестинин А.В. Проблемы и перспективы развития индустрии углеродных нанотрубок в России. *Российские нанотехнологии*. 2007, (5–6), 18–23.
3. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. 2004, **10**(18), 24–40.
4. Золотухин А.А., Образцов А.Р., Устинов А.О., Волков А.П. Образование наноуглеродных плёночных материалов в газоразрядной плазме. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2003, **124**, вып. 6(12), 1291–1297.
5. Кускова Н.И., Ющишина А.Н., Малюшевская А.П., Цолин П.Л., Петриченко Л.А., Смалько А.А. Получение углеродных наноматериалов в процессе обработки органических жидкостей. *Электронная обработка материалов*. 2010, **46**(2), 72–76.
6. Патент 55578 Украина, МПК (2009) C01B 31/00. *Установка для получения углеродных наноструктур*. Малюшевская А.П., Петриченко С.В., Цолин П.Л., Кускова Н.И., Зубенко А.А., Бакларь В.Ю. № u201006257; заявл. 25.05.10; опубл. 10.12.10, Бюл. № 23.
7. Патент 66524 Украина, МПК (2011.01) C01B 31/00, B82B 3/00. *Установка для получения углеродных наноструктур*. Цолин П.Л., Кускова Н.И., Петриченко С.В., Малюшевская А.П., Зубенко А.А., Хайнацкий С.А. № u201106996; заявл. 03.06.11; опубл. 10.01.12, Бюл. № 1.
8. Патент 100467 Украина, МПК (2012.01) C08j 11/02, C01B 31/06, B82B 3/00, B01j 3/06. *Способ переработки органических растворителей или их отходов*. Вовченко А.И., Кускова Н.И., Петриченко С.В., Богуславский Л.З. № u201108413; заявл. 04.07.11; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24.
9. Бакларь В.Ю., Терехов А.Ю., Кускова Н.И. Нанесение металлического покрытия методом электрического взрыва проводников. *Электронная обработка материалов*. 2011, **47**(6), 29–34.
10. Элвин Б. Стайлз. *Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика*: Пер. с англ. М.: Химия, 1991. 240 с.

*Поступила 18.01.13*

*После доработки 04.09.13*

### **Summary**

The effect of the processes of the electrodischarge treatment of organic fluids and appearing gases onto carbon nanomaterials (CNM) and hydrogen has been experimentally studied. It is shown that the three-stage treatment of organic fluids and appearing gases in a flowing mode allows for the increase the efficiency of raw material processing and for obtaining various CNM with different electrophysical properties depending on the type of the raw material and catalysts used.

*Keywords: carbon nanomaterials, electrodischarge treatment, catalytic pyrolysis.*