Л. З. Богуславский^{а,b}, А. Д. Рудь^с, И. М. Кирьян^с, Н. С. Назарова^{а,b}, Д. В. Винниченко^а

^аИнститут импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: <u>boguslavsky@mail.ru</u> ^bНациональный университет кораблестроения им. адм. Макарова, пр. Героев Сталинграда, 9, г. Николаев, 54025, Украина ^cИнститут металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, бул. акад. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

Исследованы свойства углеродных наноматериалов, полученных основанным на создании неравновесной плазмы методом высокочастотной электроразрядной обработки углеводородных газов при изменении частоты и вида обрабатывемого газа. Показано, что в зависимости от вида газа возможен синтез как «луковичных» (onion-like) структур, так и глобулярных наноразмерных частиц углерода с турбостратной структурой.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, разрядно-импульсная обработка, высоковольтные высокочастотные импульсы напряжения.

УДК 621.763+539.2+537.527

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Массовое производство углеродсодержащих наноматериалов [1], которые находят широкое применение в различных областях науки и техники благодаря сочетанию свойств и параметров, недостижимых для традиционных моно- и поликристаллических структур, сдерживается несовершенством методов их синтеза.

Существует большое количество методов синтеза «луковичных» структур наноуглерода, или онионов (onion-like). Однако среди них ведущее место занимают термическая обработка и облучение электронным пучком наноалмазов. Первый метод состоит в образовании онионов вследствие термической обработки заранее полученных ультрадисперсных алмазов. По данным разных источников [2-7], условия получения онионов при этом различаются. Согласно [2-7], образование онионов проходит путем графитизации наноалмаза. Этот процесс начинается на поверхности и распространяется к центру частички. В результате термической обработки графитовые пласты искривляются и замыкаются, образуя вложенные одна в одну фулереноподобные оболочки. Поскольку наноалмазы склонны к образованию агломератов, то в местах стыка частичек в результате диффузной подвижности атомов углерода под действием температуры может появиться общая оболочка для нескольких онионов.

Другой метод состоит в облучении наноалмазов сфокусированным электронным пучком в колонне микроскопа [8]. Продолжительность облучения может находиться в диапазоне от 15 до 30 мин. Полученный продукт содержит от 10 до 15 сфер. Синтезированные и в первом, и во втором случае онионы характеризуются дефектными оболочками, но преимущество второго метода заключается в том, что при увеличении продолжительности облучения можно получить почти бездефектные структуры.

Результаты исследований по применению электроразрядных технологий для синтеза наноуглерода из газообразных сред подтверждают возможность получения углеродного материала в твердом состоянии. При этом устраняются трудоемкие операции сушки, очистки и разделения по качественному и фракционному составу полученного наноуглерода. Установлено, что для синтеза последнего из газообразных углеродсодержащих сред необходимо использовать неравновесную плазму, то есть создавать специальные условия [9].

В работах [9, 10] показана возможность получения углеродных наноматериалов (УНМ) с помощью методов электрического пробоя углеводородных газов. Электроразрядные методы являются перспективными для синтеза УНМ, поскольку они не требуют высокого вакуума и специальной подготовки исходной среды.

В Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины изобретен метод высоковольтного высокочастотного пробоя углеводородных газов, позволяющий синтезировать УНМ в количествах, необходимых для промышленного применения [11]. Создана экспериментальная установка для плазмохимического синтеза наноуглерода из газообразного углеродсодержащего сырья посредством его высокочастотной разрядно-импульсной обработки, которая позволяет создавать условия для синтеза материала с заданными свойствами [12]. Разработана система мониторинга процесса синтеза наноуглерода, благодаря которой контролируют параметры плазмохимической реакции в реальном времени, формируют базы данных для последующей обработки и анализа с целью синтеза наноматериалов с заданными свойствами [13].

Основным препятствием на пути совершенствования электроразрядного способа синтеза наноуглерода с заданными свойствами в промышленных объемах является недостаточное количество исследований зависимости химического состава, строения, фазового состава, физико-химических свойств углеродных наноматериалов, полученных из газового сырья, от вида газа и режимов разрядно-импульсной обработки.

Цель работы – исследование зависимости химического состава, строения, фазового состава и физико-химических свойств углеродных наноматериалов, полученных из газового сырья, от вида газа и режимов разрядно-импульсной обработки для дальнейшего использования при определении условий синтеза наноматериалов с заданными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Метод высокочастотной (ВЧ) электроразрядной обработки углеводородных газов, использованный в проведенных исследованиях, заключается в следующем [11]. За счет высокой частоты следования коротких высоковольтных импульсов в среде газообразных углеводородов в межэлектродном разрядном промежутке, заполненном углеродсодержащим газом, генерируется неравновесная плазма (рис. 1). Обеспечение высоких градиентов температур и давлений как необходимых условий для синтеза углеродных наноматериалов осуществляется за счет большой скорости ввода энергии в плазменные каналы. Неравновесная плазма, генерируемая разрядами с килогерцовой частотой следования, позволяет вовлекать в процесс синтеза достаточно большие объемы газа. В реакторе со специальными электродными системами при атмосферном или несколько повышенном давлении продукты реакции конденсируются в газообразной среде вблизи плазменных каналов. Для определения влияния параметров электроразрядной обработки на свойства синтезируемого наноуглерода выбраны два значения частоты разрядных импульсов (табл. 1).

При определении влияния химической природы исходного сырья на структурное состояние УНМ рабочей средой служат газообразные углеводороды, которые отличаются типом химической природы (степенью гибридизации и числом атомов углерода в молекуле):

– ацетилен (C_2H_2) – относится к классу алкинов, характеризуется *sp*-гибридизацией атомов углерода в молекуле;

– смесь пропан-бутана ($C_3H_8 + C_4H_{10}$) – относится к классу алканов, характеризуется sp^3 -гибридизацией атомов.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – реактор; 2 – подвижный электрод; 3 – противоэлектрод; 4 – канал подачи газа; 5 – канал отвода газообразных продуктов реакции; 6 – уплотнители; 7 – высоковольтный высокочастотный источник питания электрического разряда.

Условия получения УНМ методом ВЧ электроразрядной обработки газообразных углеводородов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия синтеза УНМ

N⁰	Рабочая среда	Структурная	<i>U</i> ,	<i>f</i> ,
п/п		формула	κВ	кГц
1a	Пропан-бутан	$C_{3}H_{8} + C_{4}H_{10}$	3	15
2a	Пропан-бутан	$C_{3}H_{8} + C_{4}H_{10}$	3	7
3a	Ацетилен	C_2H_2	3	15

Примечание. U – напряжение на электродах плазмохимического реактора; f – частота следования импульсов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно поставленным задачам, проведены исследования структуры углеродных наноматериалов, синтезированных методом высокочастотной электроразрядной обработки углеводородных газов (смесь пропан-бутана и ацетилен), которые отличаются степенью гибридизации атомов углерода в молекуле. При этом использовались рентгеноструктурный анализ, метод радиального распределения атомов, КР-спектроскопия и электронная микроскопия высокого разрешения.

Углеродные наноматериалы, полученные методом высокочастотной электроразрядной обработки углеводородных газов, характеризуются малой насыпной плотностью (13,4 кг/м³) и относительно большой удельной поверхностью (S_{BET} ~ 33–44 м²/г).

На рис. 2 приведены типичные микроструктуры продуктов высокочастотной электроразрядной обработки ацетилена и смеси пропан-бутана, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. По микроструктурам видно, что синтезированные порошки имеют сложную иерархическую структуру с развитой поверхностью. На рис. 2в приведен химический состав полученного порошка. Практически стопроцентное содержание углерода в продуктах реакции подтверждает перспективность данного метода синтеза аморфного наноуглерода, так как позволит исключить операции очистки.



Рис. 2. Типичные микроструктуры УНМ, полученные методом ВЧ электроразрядной обработки ацетилена (а) и смеси пропан-бутана (б, в).

Рентгеноструктурные исследования продуктов синтеза проводились на стандартном дифрактометре ДРОН-4 в МоК_{α}–излучении в омывающем пучке по методике, описанной в [14]. Типичные дифрактограммы приведены на рис. 3. Они характеризуются наличием интенсивного широкого асимметричного максимума в районе $2\theta \sim 11.7$, который присущ углеродным аморфным структурам.



Рис. 3. Типичные дифрактограммы продуктов электроразрядной обработки МоК_а-излучения: № 1а, № 2а – смеси пропан-бутана; № 3а – ацетилен.

Как известно, углеродные наноматериалы в аморфном состоянии могут характеризоваться графитоподобным, алмазоподобным или смешанным типами ближнего порядка. Однако экспериментальные рентгеноструктурные данные не отражают полную информацию о том, какой именно тип ближнего порядка преобладает в структуре аморфного углерода. Поэтому для установления преобладающего типа ближнего порядка в синтезированных материалах был использован традиционный способ исследования аморфных структур – метод радиального распределения атомов. В его основе лежит зависимость между функцией радиального распределения атомной плотности и интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей.

По экспериментальным данным рентгеноструктурных исследований и методике, приведенной в [15, 16], рассчитаны структурный фактор (СФ) и функция радиального распределения атомов (ФРРА). Результаты расчета для продуктов синтеза приведены на рис. 4.



Рис. 4. Структурные факторы (i(s)) продуктов электроразрядной обработки: № 1а, № 2а – смеси пропан-бутана; № 3а – ацетилен.

На СФ (рис. 4) углеродных наноматериалов, полученных в процессе синтеза как из ацетилена, так и смеси пропан-бутана, присутствует интенсивная линия с максимумом $s_1 = 1,8$ Å⁻¹, которая по положению соответствует графитоподобной составляющей (стандартное значение для идеальной структуры графита $s_1 = 1,88$ Å⁻¹). Второй максимум на СФ для порошка, полученного из смеси пропан-бутана, занимает положение $s_2 = 3,05$ Å⁻¹. При использовании в качестве рабочей среды ацетилена второй максимум на СФ занимает положение $s_2 = 3,0$ Å⁻¹, которое близко к значению второго максимума графита $(s_2 = 2,85 \text{ Å}^{-1}).$

По ширине первого максимума на структурном факторе можно определить размер областей упорядочения R_0 по формуле, приведенной в работе [14]:

$$R_0 = 1,58 \frac{2\pi \cdot h^2}{\Delta S},\tag{1}$$

где ΔS – ширина максимума на половине высоты, нм⁻¹; h – порядок максимума (для первого максимума h = 1).

Результаты расчета для продуктов синтеза представлены в табл. 2. Из таблицы хорошо видно, что размер областей упорядочения R_0 углеродных наноматериалов, синтезированных из одинаковых газов (смеси пропан-бутана, образцы № 1а и № 2а), зависит от частоты следования высоковольтных импульсов в рабочей среде: при частоте 15 кГц размер областей упорядочения R_0 составляет 38 Å, а при понижении частоты до 7 кГц их размер резко возрастает до 53,9 Å.

Таблица 2. Зависимость структурных параметров УНМ от условий синтеза

N⁰	Рабочая среда	$s_1, Å^{-1}$	$\Delta S, \text{Å}^{-1}$	R_0 , Å
п/п				
1a	Пропан-бутан	1,78	0,261	38
	$(C_3H_8 + C_4H_{10})$			
2a	Пропан-бутан	1,81	0,184	53,9
	$(C_3H_8 + C_4H_{10})$			
3a	Ацетилен (С2Н2)	1,8	0,182	54,5

Сравнение размеров областей упорядочения продуктов синтеза, полученных при одинаковой частоте (15 кГц) обработки разных газов (смеси пропан-бутана – образец № 1а и ацетилена – образец № 3а), показывает зависимость их величины от типа рабочей среды: для смеси пропанбутана $R_0 = 38$ Å, а для ацетилена $R_0 = 53,9$ Å.

Функции радиального распределения атомов УНМ (рис. 5), полученные в результате электроразрядной обработки как смеси пропан-бутана, так и ацетилена, при частоте f = 15 кГц имеют одинаковые значения положений первого r_1 и второго r_2 максимумов.

Такие положения максимумов на ФРРА типичны для графита и указывают на то, что полученные углеродные материалы характеризуются графитоподобным типом ближнего порядка, что хорошо коррелирует с выводами, сделанными на основе анализа структурного фактора. Однако при понижении частоты следования импульсов до $f = 7 \text{ к}\Gamma$ ц положение первого максимума на ФРРА материалов, полученных из смеси пропанбутана, сместилось в сторону больших значений ($r_1 = 1,45 \text{ Å}$) относительно положения, характерного для графита ($r_1 = 1,418 \text{ Å}$), что указывает на деформацию графеновых сеток.



Рис. 5. Функция радиального распределения атомов продуктов электроразрядной обработки: № 1а, № 2а – смеси пропан-бутана; № 3а – ацетилен.

Для анализа УНМ, полученных в результате высокочастотной электроразрядной обработки смеси пропан-бутана и ацетилена, был применен метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (Рамановской). КР-спектры характеризуются наличием G-полосы, смещенной в сторону больших значений по волновому вектору относительно табличного (~ 1570 см⁻¹) и соответствующей растягивающим колебаниям атомов с *sp*²-гибридизированными валентными связями, которые обусловлены антифазными колебаниями пар атомов углерода в различных элементах структуры (кольца, цепи). Кроме G-полосы на КР-спектре присутствует не менее интенсивная *D*-полоса (табличное значение составляет ~ 1350 см⁻¹), происхождение которой связано с правилом отбора за счет малых областей упорядочения, различного рода дефектов и разупорядочения структуры.

Для детального анализа КР-спектров профиль *D*- и *G*-полос был описан функцией Гаусса-Лоренца с учетом линейного фона. В случае УНМ, полученных из смеси пропан-бутана, *D*- и *G*-полосы имеют различную полуширину и, кроме этого, *D*-полосе присущ асимметричный вид. В противоположность этому *D*- и *G*-полосы на КР-спектре УНМ, синтезированных из ацетилена, имеют практически симметричный вид и почти одинаковую полуширину FWHM (full width at half maximum). Значения полуширины FWHM *D*- и *G*-полос приведены в табл. 3.

Mo	<i>G</i> -полоса					L_a , нм		
JN⊵ ⊡/⊟	Центр,	FWHM,	I_G	Центр,	FWHM,	I_G	$(I_D/I_G)^{-1}$	
11/11	см ⁻¹	см ⁻¹		см ⁻¹	см ⁻¹			
1a	1578	84	$2,70 \cdot 10^5$	1340	150	$7,20.10^{5}$	0,37	6,0
2a	1576	93	$2,83 \cdot 10^5$	1342	200	$9,74 \cdot 10^5$	0,29	4,6
3a	1574	72	$1,80.10^{6}$	1337	85	$2,59 \cdot 10^{6}$	0,69	11,1

Таблица 3. Значение областей упорядочения L_a в структуре синтезированных УНМ

Из соотношения интегральных интенсивностей полос I_D/I_G по формуле (2) были рассчитаны размеры областей упорядочения L_a вдоль графеновой плоскости (данные приведены в табл. 3):

$$L(\text{HM}) = \frac{540}{E_1^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1},$$
 (2)

где E_1 – энергия лазерного излучения.

Поскольку источником возбуждения служил лазер с длиной волны $\lambda = 514$ нм, то в формуле (2) энергия лазерного излучения E_1 составляет 2,41 эВ. Значения размера областей упорядочения, рассчитанные из соотношения интегральных интенсивностей *D*- и *G*-полос, коррелируют со значениями, полученными по ширине первого максимума на структурном факторе. Итак, исследования, проведенные с помощью КР-спектроскопии, показали: продукты синтеза являются типичными аморфными материалами, что подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа.

Для установления строения индивидуальных частиц были проведены исследования с использованием электронной микроскопии высокого разрешения. Типичные микрофотографии углеродных наноматериалов, полученных электроразрядной обработкой смеси пропан-бутана и ацетилена, приведены на рис. 6.

Из рисунка видно, что при использовании в качестве рабочей среды смеси пропан-бутана углеродные наноматериалы имеют сложное иерархическое строение и характеризуются «луковичной» структурой типа (onion-like) (рис. 6б): отдельная частица состоит из многослойных, частично замкнутых дефектных графеновых оболочек неправильной формы. В середине частицы находится разупорядоченное ядро. При этом хорошо видно, что отдельные частицы собраны в агломераты (рис. 6а) и имеют сфероидальную форму размером ~ 5-10 нм, межплоскостное расстояние $-0,332 \pm 0,001$ нм (межплоскостное расстояние графита – 0,3354 нм). Отклонение графеновых слоев в частице от идеальной сферической формы, характерной для «луковичных» структур, можно объяснить незавершенностью процесса синтеза. Когда рабочей средой служит ацетилен, в процессе синтеза образуются также глобулярные углеродные наноматериалы (рис. 6в). Однако в отличие от предыдущих они характеризуются разупорядоченной структурой, которая является типичной для турбостратного аморфного углерода (рис. бг).



Рис. 6. Микрофотографии продуктов ВЧ электроразрядной обработки газообразных углеводородов: (а), (б) – смеси пропан-бутана; (в), (г) – ацетилен.

По данным химического анализа, продукты синтеза, полученные методом высокочастотной электроразрядной обработки углеводородных газов, практически не содержат примесей.

На рис. 7 показаны электронные дифрактограммы для углеродных наноматериалов, синтезированных из смеси пропан-бутана и ацетилена, на которых присутствуют диффузные кольца и не наблюдается ни одного рефлекса, что указывает на аморфную структуру полученного материала.

Для установки типа ближнего порядка, который характерен для этих углеродных структур, по дифракционным картинам были рассчитаны значения межплоскостных расстояний *d* (они приведены в табл. 4 вместе с соответствующими индексами Миллера). Как оказалось, рассчитанные значения расстояний между кольцами практически совпадают со значениями *d* для кристаллического графита. Исходя из этого можно сказать, что полученным углеродным наноматериалам присущ графитоподобный тип ближнего порядка.



Рис. 7. Типичные микродифракции продуктов высокочастотной электроразрядной обработки газообразных углеводородов: (а) – смесь пропан-бутана; (б) – ацетилен.

Таблица 4. Межплоскостное расстояние, рассчитанное для УНМ по результатам электронной микродифракции

	d_{hkl} , нм				
Образец	002	100	110		
Графит	0,3354	0,2131	0,1231		
№ 2a	0,3225	0,212	0,121		
№ 3a	0,336	0,211	0,122		

Вывод, сделанный на основе полученных данных, хорошо согласуется с результатами метода радиального распределения атомов.

выводы

Проведен комплекс исследований углеродных наноматериалов, синтезированных методом высокочастотной электроразрядной обработки углеводородных газов (смеси пропан-бутана, ацетилена) с различной степенью гибридизации валентных электронов атомов углерода в молекуле. По рентгеноструктурным данным установлено, что в результате электроразрядной обработки получен аморфный углерод, характеризующийся графитоподобным типом ближнего порядка. Микроскопия высокого разрешения показала, что при использовании в качестве рабочей среды смеси пропан-бутана с *sp*³-гибридизацией валентных электронов в атомах углерода синтезированы углеродные наноматериалы со структурой типа «луковичной» - онионы. УНМ, синтезированные из ацетилена (sp-гибридизация валентных электронов), характеризуются глобулярной морфологией отдельных частиц с турбостратной структурой.

Согласно проведенным исследованиям свойств углеродных наноматериалов, высокочастотный метод разрядно-импульсной обработки газообразных алканов является перспективным для промышленного получения «луковичных» структур и требует дальнейшего развития.

ЛИТЕРАТУРА

- Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
- 2. Пономарева И. В., Чернозатонский Л. А. Механизм трансформации углеродной луковицы в алмазо-

подобную структуру. *Письма ЖЭТФ*. 2002, **76**(7), 532–537.

- Carbon Nanotubes and Related Structures Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications. Edited by Dirk M. Guldi and Nazario Martín. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010. 564 p.
- Joly-Pottuz L., Matsumotoa N., Kinoshita H. et al. Diamond-derived Carbon Onions as Lubricant Additives. *Tribol Int.* 2008, 41, 69–78.
- 5. Shenderova O., Tyler T., Cunningham G. et al. Nanodiamond and Onion-like Carbon Polymer Nanocomposites. *Diam Relat Mater*. 2007, **16**, 1213–1217.
- Zhijun Qiao, Jiajun Li, Naiqin Zhao et al. Graphitization and Microstructure Transformation of Nanodiamond to Onion-like Carbon. *Scripta Mater*. 2006. 54, 225–229.
- Zou Q., Wang M.Z., Li Y.G. Onion-like Carbon Synthesis by Annealing Nanodiamond at Lower Temperature and Vacuum. *J Experimental Nanoscience*. 2010, 5(5), 375–382.
- Anke Krueger. Carbon Materials and Nanotechnology. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2010. 491 p.
- Boguslavskii L.Z., Nazarova N.S., Vinnichenko D.V., Rud A.D., Urubkov I.V. Electrodischarge Method for Synthesizing Nanocarbon from Gaseous Raw Hydrocarbons. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, 47(4), 352–358.
- Богуславский Л.З. О возможности синтеза наноуглерода при высокочастотном импульсно-периодическом электроразрядном воздействии на газообразные углеводороды. ЭОМ. 2010, 46(4), 73–82.
- UA 95543 C2 Богуславський Л.З., Вінниченко Д.В., Назарова Н.С. Спосіб одержання вуглецевих наноматеріалів (варіанти). Україна пат. 95543 C2. 10.08.2011, Бюл. № 15.
- 12. Богуславский Л.З., Назарова Н.С., Овчинникова Л.Е., Винниченко Д.В., Диордийчук В. В. Экспериментальная установка для управляемого плазмохимического синтеза наноуглерода из газообразного сырья с системой контроля параметров. *Технічна електродинаміка. Тем. вип. «Силова електроніка та енергоефективність».* 2011, Ч.1, 326–331.
- 13. Богуславский Л.З., Назарова Н.С., Овчинникова Л.Е., Винниченко Д.В., Диордийчук В.В. Система мониторинга плазмохимического синтеза наноуглерода при высокочастотной разрядно-импульсной обработке газообразного углеродсодержащего сырья. Вестник Национального технического университета «ХПИ». Тем. вып. «Техника и электрофизика высоких напряжений». 2011, 49, 27–35.
- Алексеев А.Д., Алексеев А.Д., Зелинская Г.М., Ильинский А.Г. и др. Атомная структура природных углей. *Физика и техника высоких давлений*. 2008, **18**(3), 35–52.
- Piscanec S., Mauri F., Ferrari A.C., Lazzeri M., Robertson J. *Ab initio* Resonant Raman Spectra of Diamond-like Carbons. *Diamond and Related Materials*. 2005, 14, 1078–1083.

 Ременюк А.Д., Звонарева Т.К., Захарова И.Б., Толмачев В.А., Беляков Л.В., Перова Т.С. Исследование оптических свойств аморфного углерода, модифицированного платиной. *Физика и техника полупроводников*. 2009, **43**(7), 947–952.

> Поступила 21.11.13 После доработки 14.01.14

Summary

The method for high-frequency electrical discharge processing of hydrocarbon gases, based on the creation of

the non-equilibrium electrical discharge plasma due to the high repetition rate of short voltage pulses for gaseous hydrocarbons is developed. Studies of the properties of carbon nanomaterials by the proposed method showed that, depending on the type of gas, onion-like carbon and globular carbon nanoparticles with the turbostratic structure may be formed.

Keywords: carbon nanomaterials, discharge pulse processing, high-voltage high-frequency pulses.