

УДК 533.9, 544.556.1

## Свойства углерод-углеродного конденсата, синтезированного в плазменной дуге\*

А.Е. Беликов<sup>1,4</sup>, А.В. Зайковский<sup>3,4</sup>, В.А. Мальцев<sup>1,4</sup>,  
О.А. Нерушев<sup>4</sup>, С.А. Новопашин<sup>1,3,4</sup>, В.П. Пахарукова<sup>2</sup>,  
П.В. Снытников<sup>2</sup>, С.З. Сахапов<sup>1,4</sup>, Д.В. Смовж<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет

<sup>4</sup>ООО “Наноматериалы”, Новосибирск

E-mail: sanov@itp.nsc.ru

Экспериментально исследованы физико-химические свойства углерод-углеродного конденсата, синтезированного в плазменно-дуговой технологии. Проведен рентгенофазовый анализ, измерены изотермы физической адсорбции и сорбционная способность синтезированного материала. Сделан вывод о перспективности использования данного материала в качестве носителя каталитических наночастиц и эффективного сорбента.

**Ключевые слова:** дуговой разряд, анодное распыление, углеродный материал.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к плазменно-дуговому методу синтеза углеродных материалов возрос после синтеза фуллеренов и углеродных нанотрубок [1, 2]. Технология основана на анодном распылении графитового электрода в среде инертного газа низкого давления. Если используется металл-графитовый электрод, то продуктами синтеза могут являться наночастицы металла на углеродной матрице [3, 4]. Для случая чистого углерода синтезированный материал представляет собой углерод-углеродный конденсат — сажу, неупорядоченную форму углерода со случайными  $SP$ ,  $SP^2$ ,  $SP^3$  типами гибридизации электронных оболочек. Поэтому эта форма углерода обладает большим числом разорванных связей. Давление буферного газа является одним из параметров, определяющих кинетику синтеза конденсированной фазы. Так, для синтеза фуллеренов существует оптимальное давление для их выхода. В настоящей работе проведены исследования физико-химических свойств углерод-углеродного конденсата, синтезированного в плазменно-дуговой технологии.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 07-03-01065, № 09-08-00282-а).

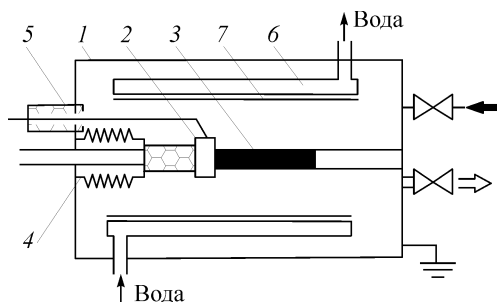


Рис. 1. Плазменно-дуговой реактор.

Вакуумная камера (1), катод, графитовый электрод диаметром 20 мм (2), анод, графитовый стержень диаметром 7 мм (3), сильфонный узел (4), электрический ввод (5), система охлаждения (6), съемный экран (7). Стрелками обозначены вакуумная откачка и напуск буферного газа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Плазменно-дуговой реактор представляет собой герметичный сосуд, изготовленный из нержавеющей стали, объемом 7 дм<sup>3</sup>. Схема реактора представлена на рис. 1. В вакуумной камере 1 размещены два графитовых электрода, между которыми в атмосфере инертного газа при давлении 5–50 торр горит дуга. Подвижный электрод 2 — графитовая таблетка диаметром 20 мм, неподвижный расходимый электрод 3 — графитовый стержень диаметром 7 мм. Конструкция позволяет варьировать межэлектродное расстояние и сохранять условия горения дуги. Перемещение электрода осуществляется с помощью сильфонного узла передачи поступательного движения 4. Ввод тока в камеру осуществляется через сильноточный металлокерамический герметичный ввод 5. Вокруг электродов установлен медный водоохлаждаемый цилиндр 6. Постоянное напряжение 20–30 В через варьируемое балластное сопротивление прикладывается к электродам, обеспечивая ток дуги на уровне 100 А. Плотно по цилиндру внутри расположен съемный экран 7, изготовленный из нержавеющей стали, для сбора продуктов синтеза. Распыление анода приводит к появлению атомарного углерода в области дуги. Диффузия и конвекция в буферном газе приводит к охлаждению и протеканию процессов конденсации, формируя углеродный наноструктурированный материал, который осаждается на охлаждаемый экран 7. Насыпная плотность синтезированного материала в условиях настоящих экспериментов составила величину порядка 0,04 г/см<sup>3</sup>, что свидетельствует о его специфической структуре. Определяющими параметрами синтеза являются геометрия электродов, буферный газ и его давление, электрические характеристики разряда. Варьируя эти параметры, можно управлять синтезом углерод-углеродного конденсата. Эксперименты проведены в гелии при давлении 25 торр.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

Микрофотографии, полученные на электронном просвечивающем микроскопе (рис. 2), качественно показали, что углерод-углеродный конденсат представляет собой разупорядоченную структуру с характерным масштабом 10–20 нм.

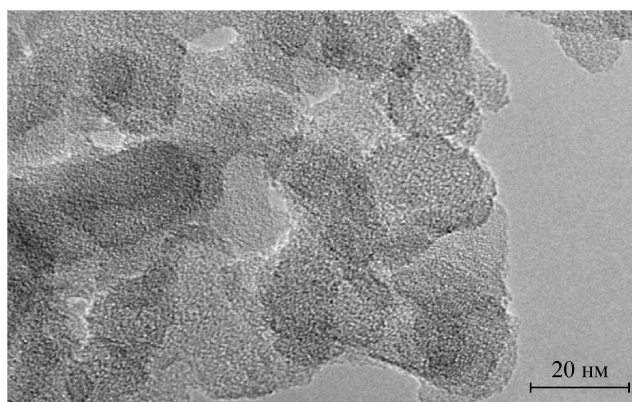


Рис. 2. Микрофотография углерод-углеродного конденсата.

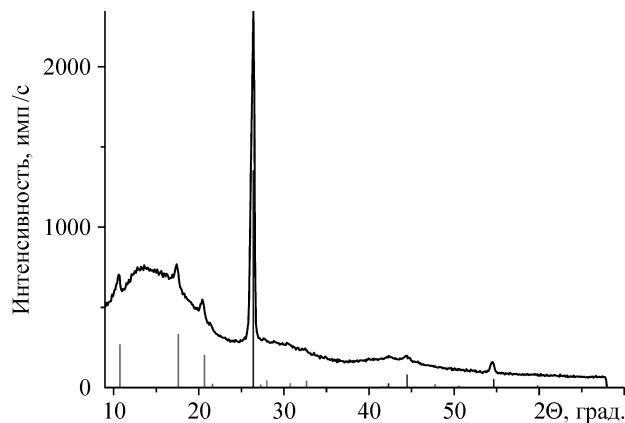


Рис. 3. Дифракционная картина синтезированного образца.

Для определения фазового состава изучаемых образцов использовался рентгенофазовый анализ. Для определения размеров области когерентного рассеяния (ОКР-D) получена дифракционная картина с использованием медного излучения  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ), монохроматизированного графитовым монохроматором, установленном на дифракционном пучке. Измерения проведены на аппарате HZG-4C сканированием дифракционной картины в интервале углов  $10\text{--}80^\circ$  с шагом  $0,05^\circ$  по  $2\theta$  и временем накопления в точке — 10 с. Размеры  $D$  определяли по уширению дифракционных пиков. При этом учитывалось инструментальное уширение дифракционных линий, которое фиксировалось по дифракционной картине от международного стандарта корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Фазовый анализ проводили с использованием баз данных ICSD for WWW [5].

Дифракционная картина образца представлена на рис. 3. Анализ дифракционной картины показал, что в состав образца входит графит (ICSD # 53781) и C60 (фуллерен, ICSD # 74523). Параметры элементарной ячейки графита совпадают с представленными значениями в базе данных ( $a = b = 2,47$ ,  $c = 6,72$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ), размер кристаллитов в направлении 001 составляет  $255\text{\AA}$ . Большое гало в области углов  $10\text{--}20^\circ$  по  $2\theta$ , по-видимому, обусловлено наличием структурно разупорядоченных фрагментов, подобных фуллерену.

Параметры удельной поверхности углерод-углеродного конденсата измерялись по анализу изотерм физической адсорбции (рис. 4) — методом БЭТ. Вычислены статистические морфологические характеристики пористости материала: удельная поверхность —  $116\text{ м}^2/\text{г}$ , удельный объем пор  $\sim 0,2\text{ см}^3/\text{г}$ , средний диаметр пор  $\sim 7\text{ нм}$ .

При оценке эффективности сорбента использованы критерии: нефтеемкость, влагоемкость, плавучесть (измерения проведены в лаборатории биологических исследований Тюменского технопарка). Измеренные величины: влагоемкость, % — 0,2, нефтеемкость, кг/кг — 9,97, плавучесть, час — 96.

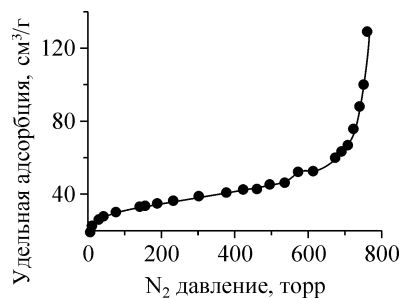


Рис. 4. Изотерма адсорбции.

## ВЫВОДЫ

На основании проведенных измерений можно заключить, что синтезированный плазменнодуговым методом углерод-углеродный конденсат имеет разупорядоченную наномасштабную морфологию. Вследствие большого числа разорванных связей этот материал может служить эффективным, надежным носителем для катализаторов. Сопоставление сорбционных характеристик углерод-углеродного конденсата с параметрами используемых сорбентов (нефтеемкость 4 кг/кг) позволило рекомендовать синтезированное волокно к использованию в качестве эффективного сорбента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Kratschmer W., Lamb Ld., Fostiropoulos K., Hoffman Dr.** Solid C-60 — a new form of carbon // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354–358.
2. **Iijima S.** Helical microtubes of graphitic carbon // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56–58.
3. **John Henry J. Scott, Sara A. Majetich.** Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52, No. 17. P. 12564–12571.
4. **Мальцев В.А., Новопапин С.А., Нерушев О.А., Сахапов С.З., Смовж Д.В.** Синтез металлических наночастиц на углеродной матрице // Российские нанотехнологии. 2007, Т. 2, Вып. 5-6. С. 85–89.
5. **ICSD-www database.** Copyright by Fachinformationszentrum (FIZ), Karlsruhe, 2007.

*Статья поступила в редакцию 18 августа 2009 г.*