

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Шавелкина Марина Борисовна

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЯХ
ПЛАЗМОТРОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА**

1.3.9 – физика плазмы

Диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Научный консультант –
д.ф.-м.н., г.н.с. Р.Х. Амиров

Москва 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР.....	21
1.1 Способы получения углеродных наноструктур.....	21
1.2 Синтез углеродных наноструктур в плазменных струях.....	22
1.2.1 Синтез в плазменных струях углеродных нанотрубок и нановолокон.....	23
1.2.2 Синтез в плазменных струях графена.....	26
1.2.3 Синтез в плазменных струях луковичных наноструктур (онионов).....	33
1.3 Структурные упорядочения и структура материалов, синтезированных в плазменных струях СВЧ, ВЧ и дугового разряда, и их применение.....	34
1.4 Термодинамические и кинетические аспекты процессов в газовой фазе при синтезе углеродных наноструктур в плазменных струях	36
1.5 Выводы к Главе 1 и постановка задачи.....	37
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	41
2.1 Состав и общая компоновка экспериментальной установки	41
2.1.1 Плазмохимический реактор.....	42
2.1.1.1 Плазмотрон.....	42
2.1.1.2 Вихревая рециркуляционная зона.....	44
2.1.2 Вакуумная камера.....	46
2.1.3 Система водяного охлаждения.....	46
2.1.4 Система вакуумирования.....	46
2.1.5 Система подачи источника углерода.....	47
2.2 Формирование условий эксперимента.....	51
2.2.1 Материалы плазмообразующей системы.....	51
2.2.2 Операции по запуску и работе на установке.....	53
2.2.3 Электрофизические параметры плазмотрона постоянного тока.....	55
2.2.4 Параметры синтеза углеродных наноструктур.....	57
2.3 Методы исследования состава плазменных струй.....	58
2.3.1 Оптическая эмиссионная спектроскопия плазменных струй.....	58
2.3.2 Методы численного анализа состава газовой фазы плазменной струи.....	60
2.3.2.1 Термодинамический анализ газовых предшественников углеродных наноструктур.....	60
2.3.2.2 Анализ кинетических процессов в газовой фазе плазменных струй.....	64

2.3.3	Газохроматографическое исследование состава выхлопных газов.....	64
2.4	Характеризация синтезированных материалов.....	64
2.4.1	Методы исследования структурно-морфологических свойств.....	65
2.4.2	Методы исследования функциональных свойств.....	68
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЙ		
И АНАЛИЗ ИХ СОСТАВА НА ВЫХОДЕ ИЗ РЕАКТОРА.....		
3.1	Спектроскопическое исследование параметров плазменных струй	
	газоразрядной системы: инертный газ / прекурсор углерода.....	70
3.1.1	Параметры плазмы смесей гелий/углеводород.....	70
3.1.1.1	Анализ параметров плазмы смеси гелий/пропан-бутан.....	70
3.1.1.2	Анализ параметров плазмы смеси гелий/ацетилен.....	72
3.1.1.3	Анализ параметров плазмы смеси гелий/метан.....	78
3.1.2	Параметры плазмы смеси аргон/углеводород.....	81
3.1.3	Параметры плазмы смеси азот/углеводород.....	83
3.1.3.1	Анализ параметров плазмы смеси азот/пропан-бутан.....	83
3.1.3.2	Анализ параметров плазмы смеси азот/метан.....	85
3.1.4	Параметры плазмы газоразрядной системы инертный газ / этиловый спирт (этанол).....	88
3.1.4.1	Анализ параметров плазмы смеси гелий/этанол.....	88
3.1.4.2	Анализ параметров плазмы смеси аргон/этанол.....	89
3.1.4.3	Анализ параметров плазмы смеси азот/этанол.....	90
3.2	Хроматографический анализ выхлопных газов при конверсии смеси	
	инертный газ/ углеводород	91
3.2.1	Хроматографический анализ выхлопных газов при конверсии смеси гелий/углеводород...91	
3.2.2	Хроматографический анализ выхлопных газов при конверсии смеси аргон/углеводород...93	
3.4	Выводы к Главе 3.....	94
ГЛАВА 4 СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И		
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ.....		
4.1	Исследование каталитического синтеза углеродных нанотрубок при	
	пиролизе сажи.....	95
4.1.1	Определение оптимального состава катализатора.....	95
4.1.2	Исследование выхода УНТ в плазменных струях гелия и аргона и их	
	термостабильность.....	98
4.1.3	Исследование состава образцов, синтезированных при пиролизе сажи с катализатором..	101
4.2	Исследование синтеза углеродных нанотрубок без внешнего катализатора.....	103

4.2.1	Синтез углеродных нанотрубок при конверсии углеводородов.....	103
4.2.1.1	Свойства УНТ при синтезе в плазменных струях гелия.....	103
4.2.1.2	Свойства УНТ при синтезе в плазменных струях аргона.....	108
4.2.1.3	Свойства УНТ при синтезе в плазменных струях азота.....	109
4.2.2	Синтез углеродных нанотрубок при пиролизе этанола.....	114
4.3	Выводы к Главе 4.....	117

ГЛАВА 5 СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА (МУЛЬТИГРАФЕНА)

	В ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЯХ И ЕГО МОДИФИЦИКАЦИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ.....	120
5.1	Исследование синтеза мультиграфена в плазменных струях гелия.....	120
5.1.1	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10}$ / He.....	120
5.1.2	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси CH_4 / He.....	133
5.1.3	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси C_2H_2 / He.....	137
5.1.4	Исследование влияния типа прекурсора на поверхностные свойства мультиграфена.....	143
5.1.5	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси C_2H_5OH/He	145
5.2	Исследование синтеза мультиграфена в плазменных струях аргона.....	146
5.2.1	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10}$ / Ar.....	149
5.2.2	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси CH_4 / Ar.....	157
5.2.3	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси C_2H_2 / Ar.....	153
5.2.4	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси C_2H_5OH / Ar.....	154
5.3	Исследование синтеза мультиграфена в плазменных струях азота.....	156
5.3.1	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10}$ / N_2	157
5.3.2	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10}$ / N_2 / He (Ar).....	160
5.3.3	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси CH_4 / N_2	162
5.3.4	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси C_2H_2 / N_2	166
5.3.5	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси C_2H_2 / N_2 / Ar.....	169
5.3.6	Исследование синтеза и свойств мультиграена при конверсии смеси C_2H_5OH / N_2	170
5.4	Исследование прямого синтеза соединения интеркалирования мультиграфена.....	171
5.5	Исследование условий получения нанокompозита медь/мультиграфен.....	177
5.6	Выводы к Главе 5.....	182

ГЛАВА 6 СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И ЛУКОВИЧНЫХ ФОРМ (ОНИОНОВ).....

6.1	Исследование каталитического синтеза углеродных нановолокон при	
-----	---	--

	пиролизе технического углерода.....	186
6.2	Исследование бескаталитического синтеза углеродных нановолокон.....	188
6.3	Исследование синтеза луковичных форм (онионов).....	194
6.4	Выводы к Главе 6.....	198
ГЛАВА 7 МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ УГЛЕРОДНЫХ		
НАНОСТРУКТУР В ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЯХ.....		
		200
7.1	Результаты моделирования состава газовой фазы при изменении течения в реакторе.....	200
7.1.1	Исследование влияния на состав газовых компонентов геометрии проточного тракта	202
7.1.2	Исследование влияния на состав газовых компонентов соотношения C:H в прекурсор углерода.....	203
7.3	Модель химической кинетики процесса конверсии смеси C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ /He	205
7.3.1	Ионно-молекулярные реакции, протекающие при конверсии смеси C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ /He.....	207
7.3.2	Анализ газофазных предшественников конденсированного углерода при конверсии смеси C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ /He	208
7.4	Модель химической кинетики процесса конверсии смеси CH ₄ /N ₂	212
7.4.1	Ионно-молекулярные реакции, протекающие при конверсии смеси CH ₄ /N ₂	213
7.4.2	Эволюция состава продуктов конверсии смеси CH ₄ /N ₂ вдоль оси потока.....	215
7.4.3	Исследование влияния давления на состав продуктов конверсии смеси CH ₄ /N ₂	217
7.5	Выводы к главе 7.....	219
ГЛАВА 8 СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ		
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ.....		
		221
8.1	Создание суспензий из графена, углеродных нанотрубок и нановолокон.....	221
8.1.1	Исследование размера исходных агрегатов из графена в этаноле.....	221
8.1.2	Создание устойчивых суспензий из графена, УНТ и УНВ с помощью ультразвука.....	224
8.2	Изготовление графеновых чернил для 2D печати на гибком носителе.....	225
8.2.1	Создание чернил на основе мультиграфена.....	226
8.2.1.1	Свойства исходных графеновых агрегатов.....	226
8.2.1.2	Приготовление суспензий для чернил.....	227
8.2.1.3	Свойства 2D напечатанных пленок.....	228
	Выводы по разделу 8.2.1.....	230
8.2.2	Создание гетероструктуры графен / нитрид бора.....	231
8.2.2.1	Синтез кристаллов h-BN.....	232
8.2.2.2	Характеризация графена и h-BN.....	232
8.2.2.3	Электрические свойства 2D-напечатанных слоев чернилами из композита	

h-BN:G:PEDOT: PSS.....	234
Выводы по разделу 8.2.2.....	235
8.3 Исследование свойств гидрофобизированных газодиффузионного слоя на основе N- графена.....	236
8.3.1 Изготовление гидрофобизированных газодиффузионных воздушных катодов.....	237
8.3.2 Электронно-микроскопическое исследование свойств поверхности гидрофобизированных газодиффузионных слоев.....	238
8.3.3 Исследование активности гидрофобизированных газодиффузионных воздушных катодов.....	238
Выводы по разделу 8.3.....	239
8.4 Исследование влияния синтезированных углеродных нанотрубок и многослойного графена на электрические характеристики суперконденсатора.....	239
8.4.1 Свойства исходных углеродных материалов.....	241
8.4.2 Электродный материал из синтезированных УНТ и графена.....	242
8.4.3 Электрохимические параметры макета ячейки СК с УНТ и графеном.....	243
Выводы по разделу 8.4.....	246
8.5 Исследование влияния углеродных нановолокон на синтез и свойства реакционно - связанного карбида кремния.....	246
8.5.1 Приготовление шихты для синтеза модифицированной керамики РКК.....	247
8.5.2 Синтез РКК керамики, модифицированной УНВ, и исследование ее свойств.....	249
8.5.3 Исследование микроструктуры синтезированной керамики с УНВ.....	250
Выводы по разделу 8.5.....	251
8.6 Исследование синтеза и свойств керамоматричного композита на основе кубического нитрида бора с добавкой гидрированного графена.....	252
8.6.1 Синтез керамоматричного композита гидрированный графен/нитрид бора.....	252
8.6.2 Исследование фазового состава модифицированной керамики.....	254
8.6.3 Исследование микроструктуры модифицированной керамики.....	255
8.6.4 Свойства модифицированной керамики.....	256
Выводы по разделу 8.6.....	257
8.7 Выводы к Главе 8.....	257
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	259
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	262
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	276

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- APPJ – плазменная струя атмосферного давления;
- CVD – chemical vapour deposition – химическое газофазное осаждение;
- PECVD – плазменно-стимулированное химическое газофазное осаждение;
- EDS (EDAX) – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;
- PEDOT:PSS – поли(3,4-этилендиокситиофен): поли(стиролсульфонат);
- PET – полиэтилентерефталат (ПЭТ);
- N – графен – азотсодержащий графен;
- N-УНТ – азотсодержащие УНТ;
- AУ – активированный уголь;
- БЭТ (метод БЭТ) – определение удельной поверхности из уравнения полимолекулярной адсорбции Брунауэра—Эммета—Теллера;
- ВАХ – вольтамперная характеристика;
- ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит;
- ВЧ – высокочастотный разряд;
- ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия;
- ИК – инфракрасный (спектр);
- КР – спектроскопия комбинационного рассеяния света (Raman);
- ЛСУ – луковичные структуры углерода (онионы);
- МУНТ – многостенные УНТ;
- ОГ – оксид графена, окисленный графен;
- ОУНТ – одностенные УНТ;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия (РЕМ);
- РФА – рентгенофазовый анализ (x-ray);
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS);
- СВЧ – сверхвысокочастотный разряд;
- СК – суперконденсатор;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия (SEM);
- ТГ – термогравиметрия;
- ТЭ – топливный элемент;
- УВИ - диапазон – область спектра, охватывающая видимую область и примыкающие к ней участки ультрафиолетовой и инфракрасной областей спектра;
- УНВ – углеродные нановолокна;

УНС – углеродные наноструктуры;

УНТ – углеродные нанотрубки;

ХА – хромель-алюмелевая термопара.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований.

Углеродные наноструктуры, такие как углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графен и онионы: образованные графеновыми слоями, обладающими сочетанием свойств молекулы и твердого тела, имеют высокие значения тепло и электропроводности, эластичности, химической стабильности и механической прочности. Материалы, созданные на основе данных углеродных наноструктур могут успешно использоваться в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, в системах макрочастиц, в составе композитов, биомаркеров, оптических красителей, солнечных батареях, суперконденсаторах, для создания транзисторов, гибких дисплеев, искусственных мускул в медицине, химических сенсоров и проводящих чернил. Одновременно развиваются области, в которых используются структурные особенности новых материалов. Углеродная нанотрубка представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов для сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Онионы (луковичные структуры) обладают электромагнитными абсорбционными свойствами, что снижает вес и повышает химическую инертность электромагнитных материалов. Содержащие атомы водорода углеродные нанотрубки, онионы и графен - перспективное решение для развития водородной энергетики. Графен с внедренными атомами меди применяется для отвода тепла в микросхемах и кабелях.

Возможность реализации потенциала углеродных наноструктур стимулировала развитие методов их синтеза. Наибольшее распространение получил метод химического осаждения из паровой фазы (CVD-метод) и газофазный синтез. Несмотря на простой подход, эти методы обладают невысокой производительностью вследствие многостадийности процесса очистки синтезируемых материалов. Поэтому получение углеродных наноструктур с заданными свойствами в промышленных количествах является одним из актуальных направлений исследований. С этой целью развиваются и совершенствуются плазменные методы. Во-первых, с помощью плазмы можно проводить химические процессы без применения подложек, катализаторов, растворителей или кислот, что обеспечивает высокую чистоту продуктов синтеза; во-вторых, процесс является одностадийным, так как протекает в экстремальных условиях. Это большие парциальные давления, высокие скорости гомогенных реакций, высокие значения температур и скорости охлаждения. Такие условия создаются ВЧ или СВЧ плазмотронами, реализующими безэлектродный разряд и различающиеся по частоте возбуждения газового разряда, в также плазмотронами, работающими на разрядах постоянного тока. Наиболее простой способ создания плазменных условий является применение плазмотрона постоянного тока с вихревой стабилизацией разряда и расширяющимся каналом анода. Такая конструктивная

особенность позволяет пространственно локализовать плазменный поток в объеме, что приводит к синтезу наночастиц с более узким распределением по размеру. Другим преимуществом применения плазмотрона данного типа является возможность использования широкого спектра веществ, которые могут быть использованы в качестве плазмообразующих газов, что в итоге, упрощает технологию.

Таким образом, актуальной задачей исследований является поиск эффективных решений с использованием плазмотрона постоянного тока для управляемого синтеза углеродных наноструктур.

Известно, что синтез с применением плазмы часто дает побочные продукты в виде сажи, аморфного углерода и графитизированных частиц. С тем чтобы контролировать процесс синтеза углеродной наноструктуры необходимо определить ключевые химические реакции, установить состав газовых предшественников и температурный диапазон их формирования. Остаются также нерешенными проблемы большого разброса по размерам, низкой воспроизводимости результатов, недостаточной изученности влияния различных реакционных сред, систематического исследования влияния параметров плазменного потока и геометрии реактора на свойства наноструктур.

Цель работы и задачи исследования.

Основная цель настоящей работы заключалась в изучении процессов синтеза углеродных наноструктур в плазменных струях, генерируемых плазмотроном постоянного тока с расширяющимся каналом анода, и определении закономерности влияния особенности синтеза в объеме на структурно-морфологические свойства полученных материалов.

При исследовании влияния состава плазмообразующей системы, типа прекурсора углерода и давления среды на формирование углеродных наноструктур ставилась задача эффективного получения широкого ряда кристаллических углеродных систем. Для установления взаимосвязи между параметрами процесса и свойствами синтезированных материалов необходимо было изучить их морфологию, структуру и тип химической связи. Исследовать влияние конкретной наноструктуры на свойства высокотемпературной керамики, газодиффузионного слоя топливного элемента, основные характеристики суперконденсатора и создание 2D печатью компонентов гибкой электроники.

В соответствии с этим в работе решались следующие задачи:

1. Создание экспериментальной установки для получения плазменных струй с помощью плазмотрона постоянного тока. Определение условий образования стабильных плазменных струй при использовании в качестве плазмообразующих газов гелия, аргона и азота в комбинации с

прекурсором углерода в различном агрегатном состоянии (сажа, углеводород, спирт) при изменении давления в диапазоне от 100 до 710 Торр.

2. Исследование спектральных характеристик плазменных струй He, Ar и N₂ с добавками углеводородов и этанола для определения температуры и концентрации электронов. Определение состава отработанных плазмотроном газов на выходе из реактора. Создание модели реактора для определения профиля температур и скоростей вдоль оси и по радиусу плазменного потока..

3. Создание модели химической кинетики процессов разложения углеводородов в плазме гелия и азота и моделирование на ее основе механизмов образования газовых предшественников углеродных наноструктур. Исследование распределения температуры и скоростей вдоль оси и по радиусу плазменной струи.

4. Исследование параметров одностадийного синтеза:

- многостенных углеродных нанотрубок при конверсии углеводородов и пиролизе сажи с катализаторами. Определение влияния состава катализаторов на их морфологию и структуру;
- многослойного графена, гидрированного графена, легированного графена атомами азота и графена, модифицированного кислородсодержащими функциональными группами. Исследование особенностей прямого синтеза нанокompозита медь/графен. Определение предельной степени насыщения гетероатомами. Определение предельной скорости выхода и содержания в твердом осадке;
- углеродных нановолокон при пиролизе сажи в присутствии катализаторов. Определение влияния состава катализаторов на морфологию нановолокон. Исследование бескаталитического синтеза углеродных нановолокон;
- онионов при конверсии углеводородов в плазменных струях.

5. Идентификация синтезированных углеродных наноструктур комплексом методов, включающего спектроскопию комбинационного и динамического рассеяния света, термический анализ, масс-спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, рентгеноспектральный микроанализ, экспресс-гравиметрию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, метод дифракции медленных электронов. Изучение фазового состава наноструктур и исследование влияния примесных атомов на термостабильность многослойных систем. Исследование структуры пор и сорбционной емкости.

6. Повышение механической прочности карбид-кремниевой керамики добавкой углеродных нановолокон и добавкой гидрированного графена керамики на основе кубического нитрида бора. Создание электродов с использованием синтезированных УНТ и многослойного графена для улучшения характеристик суперконденсатора. Получение газодиффузионного слоя топливного элемента на основе N-графена. Применение графена, синтезированного в плазменных условиях, для резистивных элементов гибкой электроники..

Решение поставленных задач позволит существенно расширить фундаментальные знания о процессах в плазменных струях при синтезе кристаллических углеродных систем, содержащих гетероатомы, позволит создать научные основы для выбора направления дальнейшего их использования, даст конкретные параметры синтеза и области применения данных материалов для промышленного освоения.

Научная новизна исследования.

1. Впервые найдены условия для селективного синтеза углеродных нанотрубок, многослойного графена, углеродных нановолокон и онионов в объеме плазменных струях плазмотрона постоянного тока с расширяющимся анодом. Установлено, что содержание конкретной формы структурного состояния твердого углерода в сажевом осадке зависит от рода и расхода плазмообразующего газа, типа и расхода прекурсоров углерода, его агрегатного состояния и давления в реакторе.

2. Впервые определен механизм образования газовых предшественников углеродных наноструктур при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия и метана в плазме азота. Показана важная роль реакций с участием C_2H в области температур 2500 - 3500 К, которые приводят к образованию перенасыщенного пара C_2 .

3. Определен оптимальный состав катализатора на основе Ni и Co и соединения Y_2O_3 , при котором достигается максимальное содержание многостенных углеродных нанотрубок в твердом осадке.

4. Установлено влияние рода плазмообразующего газа и типа прекурсора углерода на латеральный размер графеновых материалов. Показано, что при пиролизе этанола и углеводородов в плазменных струях гелия, аргона и азота латеральный размер изменяется от 20 до 2000 нм. Впервые продемонстрировано, что при 10 % конверсии углерода пропан-бутановой смеси в плазме гелия выход многослойного графена составляет 50 г/ч..

5. Обнаружены условия одностадийного синтеза многослойного графена, легированного атомами азота. Найдено, что при разложении ацетилена в плазменной струе азота максимальное содержание азота достигает 8 ат. % с преобладанием пиридиновой конфигурацией связей с углеродом.

6. Впервые определены условия синтеза в одну стадию гидрированного графена (графана). Обнаружено, что интеркаляция водородом многослойного графена достигается при его синтезе в процессе разложения пропан-бутановой смеси, метана или ацетилена в инертной среде при непрерывном повышении давления. Обнаружено, что предельное соотношение $C : H = 4:1$ достигается при применении пропан - бутановой смеси и гелия.

7. Найдены условия для модификации мультиграфена атомами кислорода при пиролизе этанола в плазменных струях аргона.

8. Обнаружены условия для получения нанокompозита медь/графен вследствие предельной эрозии медного анода. Установлено, что максимальная концентрация 0.4 ат % (2 масс. %) меди в нанокompозите достигается при разложении ацетилена в плазме азота.

9. Впервые показано, что термостабильность легированного азотом, интеркалированного водородом или модифицированного функциональными кислородсодержащими группами мультиграфена выше термостабильности чистого многослойного графена близкой морфологии.

10. Впервые получены без введения катализаторов углеродные нановолокна при конверсии ацетилена и пропан-бутановой смеси в струях плазмы гелия, аргона и азота. Найдены условия, при которых варьирование давления среды изменяет морфологию нановолокон от цепочки из прямых цилиндров до сплошных спиралей.

11. Установлено, что термостабильность в воздушной среде, синтезированных при пиролизе сажи, углеродных нановолокон выше, чем термостабильность нановолокон, синтезированных при разложении углеводородов.

Достоверность результатов.

Все научные выводы и модельные представления в работе базируются на экспериментальной основе. Достоверность и обоснованность результатов исследований и научных выводов подтверждается комплексным подходом к анализу данных, применением современных точных приборов и инструментов для исследований, воспроизводимостью и согласованностью результатов, а также совпадением в пределах ошибки с результатами, известными из литературы.

Научная и практическая значимость работы.

Научная значимость работы.

Разработана новая экспериментальная методика селективного синтеза углеродных нанотрубок, многослойного графена, углеродных нановолокон и онионов, основанная на синтезе в объеме.

Определен состав, температура и концентрация электронов плазменных струй для синтеза углеродных наноструктур в объеме. Предложена модель реактора для определения профиля температур и скоростей вдоль оси и по радиусу плазменного потока.

Установлен состав газов, отработанных плазмотроном в зависимости от типа прекурсора углерода. Показано, что при синтезе углеродных наноструктур в газовой фазе практически отсутствуют поциклические ароматические углеводороды, основные предшественники сажи.

Предложены модели химической кинетики процессов конверсии смесей пропан/ бутан/ гелий и метан/ азот. Показано, что при температурах 2500-3500К в реакциях с участием C_2H образуется дополнительная концентрация C_2 , приводящая к образованию перенасыщенного пара, из которого выпадает твердый осадок.

Установлена зависимость структурно-морфологических свойств синтезированных материалов от агрегатного состояния прекурсора углерода.

Установлено, что в присутствии комбинированного катализатора при пиролизе сажи в плазменных струях гелия, генерируемых плазмотроном постоянного тока, формируются прямые углеродные нанотрубки с открытыми концами.

Установлено влияние отношения C:H в газообразном прекурсор углерода на условия для интеркаляции многослойного графена водородом.

Обнаружено, что при одностадийном синтезе легированного графена атомами азота (N – графена) преобладает пиридиновая конфигурация химической связи атомов азота с углеродом.

Показано, что атомы водорода, азота и кислорода в структуре синтезированных графеновых материалов и углеродных нанотрубок влияют на их термостабильность.

Показано, что при пиролизе углеводородов в плазме гелия и аргона характерно образование углеродных нановолокон в виде жгутов.

Практическая значимость работы.

Найденный диапазон осевых температур плазмы (12--17 кК), в котором концентрация электронов остается неизменной, является «экономным» режимом нагрева и может быть использован для оптимизации параметров плазмы за счет поддержания контролируемой интенсивности полосы C_2 на максимальном уровне.

Показано, что при синтезе графена и углеродных нанотрубок в плазменных струях гелия, аргона и азота, генерируемых плазмотроном постоянного тока, при добавлении углеводородов удельная мощность дуги составляет 10^4 W/cm, а концентрация электронов превышает 10^{16} см⁻³.

Определено давление, отношение расхода плазмообразующего газа и расхода прекурсора углерода для высокого выхода многостенных углеродных нанотрубок, мультиграфена, углеродных нановолокон и онионов в плазмохимическом реакторе. Определен профиль температур и скоростей, состав газовой фазы в реакторе в зависимости от геометрии области закалки паро-газового потока. Данные результаты могут использоваться для проектирования нового плазмохимического оборудования.

Найден оптимальный состав катализатора на основе Ni, Co и Y_2O_3 , при котором достигается максимальное содержание многостенных углеродных нанотрубок в депозите.

Найдены условия для предельной интеркаляции водородом многослойного графена, легирования азотом N-графена, функционализации многослойного графена кислородом и насыщения медью нанокompозита медь/графен в один этап.

Определена структура пор и удельная поверхность многослойного графена, углеродных нанотрубок и онионов демонстрирующие потенциал использования синтезированных материалов в области катализа, сорбции, для создания газовых и pH- сенсоров. Установлено, что при синтезе в плазменных струях гелия, аргона и азота углеродные наноструктуры имеют разную удельную поверхность от 131 до 710 м²/г, но одну структуру пор – мезопористую,

Определены условия стабильной работы плазмотрона при эрозии медных электродов для синтеза нанокompозита медь/графен, который применяется для отвода и рассеяния тепла в электронных приборах и кабелях.

Прочностные характеристики реакционно-связанной карбид-кремниевой керамики повышаются добавкой углеродных нановолокон и керамики на основе кубического нитрида бора введением гидрированного графена. Установлено оптимальное количество добавки.

Показана перспективность использования синтезированных углеродных нанотрубок и графена в составе электродов для улучшения электрических характеристик суперконденсатора.

Легированный азотом графен позволяет улучшить газораспределение в газодиффузионном слое катода топливного элемента.

Впервые применены графеновые материалы, синтезированные в объеме плазмы, для создания резисторов с помощью 2D печати на гибких носителях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния давления, рода и расхода плазмообразующего газа, типа и расхода прекурсора углерода, его агрегатного состояния и геометрии проточного канала в плазмохимическом реакторе на электрические характеристики плазмотрона постоянного тока с расширяющимся каналом анода.

2. Значения концентрации и температуры электронов от края сопла анода (0мм) на расстоянии до 20 мм вдоль плазменной струи из гелия, аргона и азота с добавкой углеводородов или этанола в условиях синтеза мультиграфена.

3. Химический кинетический механизм образования газовых предшественников углеродных наноструктур в зависимости от начального состава плазмообразующей системы и профиля температур в плазмохимическом реакторе.

4. Результаты исследования состава отработанных плазмотроном газов при конверсии пропан-бутановой смеси, метана и ацетилена в струях гелия и аргона при синтезе мультиграфена. Показано, что он соответствует составу конверсии легких углеводородов в ацетилен.

5. Установленная взаимосвязь состава катализатора из Ni, Co и Y_2O_3 с выходом многостенных углеродных нанотрубок при пиролизе сажи в плазменных струях гелия и аргона. Синтез мезопористых многостенных углеродных нанотрубок при разложении углеводородов без ввода катализаторов.

6. Влияние давления и состава плазмообразующей системы на морфологию и латеральный размер графеновых хлопьев в составе мультиграфена и его удельную поверхность. Достижение максимального выхода мультиграфена 50 г /ч с чистотой до 98 % при 10 % конверсии углерода пропан-бутановой смеси в плазменных струях гелия.

7. Предельная степень насыщения мультиграфена 8 ат % азота при конверсии углеводородов в плазменных струях азота. Максимальное соотношение C:H = 4:1 в гидрированном графене при его синтезе при конверсии смеси углеводород/ гелий и 2 масс.% меди в нанокompозите медь/графен, синтезированном при разложении ацетилена в плазме азота. Результаты исследования модификации мультиграфена атомами кислорода при конверсии этанола.

8. Синтез без использования катализаторов углеродных нановолокон при разложении углеводородов в плазменных струях He и Ar. Синтез онионов с удельной поверхностью 710 м²/г в плазменных струях плазмотрона постоянного тока.

9. Добавка 0.5 масс. % углеродных нановолокон в виде жгутов для повышения прочности на изгиб на 30 % реакционно-связанной карбид-кремниевой керамики. Влияние добавки 0.5 масс % гидрированного графена на прочность композитной керамики на основе кубического нитрида бора, синтезированной спеканием с термобарическим воздействием. Снижение сопротивления суперконденсатора добавкой 0.004 масс % мультиграфена. Структурирование N- графеном газодиффузионного слоя для уменьшения диффузионных ограничений в подводе реагентов в топливных элементах. 2D печатанные резистивные элементы с использованием графена, синтезированного в гелии, для гибкой электроники.

Апробация работы.

Все представленные результаты опубликованы в виде статей в рецензируемых российских и международных журналах и были представлены на следующих конференциях, симпозиумах и научных семинарах:

1) XXXIX, XL-XLVIII Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021), 2) Открытая школа-конференция стран СНГ. Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2020» (УМЗНМ - 2020). г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия 5-9 октября 2020г, 3) International Conference on Energy, Materials and Nanotechnology, EMN Rome Meeting 2019 (Rome, Italy, 2019), 4) 12, 13,14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures ” (ACNS)

(Санкт-Петербург, 2015, 2017, 2019), 5) International Conference on Energy, Materials and Nanotechnology, EMN Dubrovnik Meeting 2019 (Dubrovnik, Croatia, 2019), 6) 1, 2, 3-я Российская конференция «Графен: Молекула и 2D Кристалл» (Новосибирск, 2015, 2017, 2019), 7) 12, 13, 14-ая Международная конференция «Пленки и покрытия» (Санкт-Петербург, 2015, 2017, 2019), 8) VII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC)(г. Плес, 2014); VIII, IX Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC) (г. Иваново, 2018, 2021), 9) Международная научно-практическая конференция "Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение" (GRS-2019) (Тамбов, 2019), 10) 9, 10, 11, 12-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, Троицк, 2014, 2016, 2018, 2020), 11) International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Tomsk, 2018), 12) 17,18,19 th International Workshop on Magneto-Plasma Aerodynamics (Moscow, 2017, 2018, 2020), 13) Сильно коррелированные двумерные системам: от теории к практике (Якутск, 2018), 14) BIT's 8th Annual Congress of Nano Science and Technology-2018 (Germany, 2018), 15) XXX, XXXI, XXXII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Elbrus, Kabardino-Balkaria, 2015, 2016, 2017), 16) IX International Conference Plasma physics and plasma technology (PPPT-9) (Minsk, Belarus, 2018), 17) III- VIII Международная конференция «Плазменные, лазерные исследования и технологии» (Москва НИЯУ «МИФИ», 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021), 18) XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (PKTC-15) (ОИВТ РАН, Москва, 2018), 19) XIII Международная конференция «Газоразрядная плазма и её применение» (Новосибирск, 2017), 20) Международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики (Москва, НИУ «МЭИ», 2017), 21) XXXIII International conference on phenomena in ionized gases (Estoril, Portugal, 2017), 22) IX, X Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП) (Казань, 2017, 2020) IX, X Всероссийская (с международным участием) научно-технической конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» (Казань, 2017 , 2018), 23) III Международная конференция по актуальным проблемам физики поверхности и наноструктур (Ярославль, 2017), 24) International Conference on Energy, Materials and Nanotechnology, EMN Lyon Meeting (Lyon, France, 2017), 25) VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (Москва, ИМЕТ РАН, 2016), 26) VI Международная конференция "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, 2016), 27) IX, X Всероссийская конференция по физической электронике (ФЭ) (Махачкала, 2016, 2018), 28) Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Витебск, Беларусь, 2015) , 29) Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (Москва, НИТУ «МИСиС» , 2016), 30) BITs 6th

Annual World Congress of Nanoscience & Technology-2016 (Singapore, 2016), 31) 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (Antwerp, Belgium, 2015), 32) 1th International Conference on Graphene Technology (ANM 2015) (Aveiro. Portugal, 2015), 33) VIII Symposium “Combustion & Plasmochemistry” and Scientific & Technical Conference (Energy Efficiency – 2015) (Almaty. Kazakhstan, Al-Farabi Kazakh National University, 2015), 34) VIII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (Minsk, Belarus, 2015), 35) Современные проблемы физики плазмы и физической электроники. VIII Всероссийская конференция (ФЭ-2014) (Махачкала, 2014), 36) High-Tech Plasma Processes European Plasma Conference (Toulouse, France, 2014) Московский семинар «Графен: молекула и кристалл» (ВНИИАЛМАЗ, Москва, 2016, 2017), 37) Семинар "Получение, исследование и применение низкотемпературной плазмы" имени профессора Л.С. Полака (Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 2017, 2019), 38) Семинар отделения физики твердого тела (Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН), Москва, 20 ноября 2020 г.

Публикации.

Материалы диссертации изложены в 45 научных статьях, из которых 43 опубликованы в периодических изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК. Получено 1 свидетельство и 6 патентов РФ.

Личный вклад автора.

Вклад соискателя в работы, вошедшие в диссертацию, является определяющим. Им по всем разделам работы определена постановка задачи и научно обоснованы методики исследования. При его непосредственном участии или под научным руководством проведены эксперименты и обработка экспериментальных данных. Под научным руководством автора создавалась, монтировалась и модернизировалась экспериментальная установка. На основании выполненных исследований автором сформированы и обоснованы научные положения, выводы и рекомендации, вошедшие в диссертацию.

Теоретические исследования состава газовых предшественников были проведены в соавторстве с Филимоновой Е.А., Ивановым П.П., Бочаровым А.Н. (ОИВТ РАН).

Спектроскопические измерения параметров плазменных струй гелия, аргона и азота проведены совместно с Кавыркиным Д.И., Саргсяном М. А.

Исследование электрохимических свойств синтезированных материалов были совместно выполнены в лабораториях ОИВТ РАН Школьников Е.И. и Клейменова Б.В., а также в соавторстве с Рычаговым А.Ю. (Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН).

Исследование структурно-морфологических свойств УНС было проведено в лаборатории ОИВТ РАН Долгобородова А.Ю., а также в соавтвосте с Канащенко С.Л. (Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича), Сапковым И.В. (физфак МГУ им М.В.Ломоносова) и Драчевым А.И. (ГНЦ РФ АО "ГНИИХТЭОС").

Термический анализ синтезированных углеродных материалов был выполнен в соавторстве с Шаталовой Т.Б. и Воробьевой Н.А. (химфак МГУ имени М. В. Ломоносова).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия синтезированных образцов была совместно проведена с Наумкиным А.И. (ИНЭОС имени А. Н. Несмеянова РАН) и Вахитовым И.Р. (Институт физики КФУ).

Спектроскопия комбинационного рассеяния света синтезированных углеродных материалов была выполнена в соавторстве с Алихановым Н.М.-Р. и Исхаковым М.Э. (Дагестанский государственный университет) и Колобылиной Н.Н. (НИЦ "Курчатовский институт").

Синтез и исследования физико-механических свойств карбид-кремниевой керамики проведены в соавторстве с Голубевой Н.А. и Келиной И.Ю.(Обнинское научно-производственное предприятие «Технология»), нитридборной керамики - с Андриановым М.А. ЗАО «Микробор Нанотех».

На разных этапах выполнения работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований: 15-08-00165-а " Разработка и экспериментальное исследование процесса синтеза графенов при использовании плазмотрона постоянного тока", 16-08-00145-а "Графен: синтез и модификация при использовании струи термической плазмы", 18-08-00040-а" Исследование корреляции между составом паро-газовой смеси в объеме плазмоструйного реактора, образующейся при разложении углеводородов при синтезе графеновых материалов, и морфологией поверхности полученных структур", 19-08-00081-а "Управление конверсией углеводородов в струе плазмы инертных газов для получения углеродных нанотрубок и графеновых материалов с поверхностными дефектами".

Благодарности.

Автор искренне признателен научному консультанту Амирову Р.Х. за неоценимый вклад в оформлении и представлении результатов диссертационного исследования, Недоспасову А.В за обсуждение задач и постоянное внимание к работе, Чернозатонскому Л.А.(Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН) и Нечаеву Ю.С. (ЦНИИ Чермет им. И. П. Бардина) за полезные дискуссии, Антоновой И.В. (Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН) за помощь в создании 2D напечатанных пленок на основе графена и нитрида бора, Мкртчян Э.С. (Тамбовский государственный технический университет) за помощь в

исследовании сорбционных свойств, Билере И.В. (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН), а также сотрудникам ОИВТ РАН: Катаржису В.А., Киселеву В.И. и Очкань А.Л.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 513 наименований. Работа изложена на 316 страницах, содержит 195 рисунков и 68 таблиц.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Нанотехнологии являются самым динамично развивающимся сегментом мирового рынка. Это связано с реализацией национальных программ развития нанотехнологий в более 30 странах мира. В начале XXI века в США была принята долгосрочная комплексная программа «Национальная нанотехнологическая инициатива», объединяющая исследования десяти ведомств [1-3]. Правительство Японии в 2001 г. сформулировало первостепенные задачи в четырех важных для Японии научных направлениях: медицина, здравоохранение, информационные технологии, экология. Не менее интенсивно в области нанотехнологий развиваются страны Европейского Союза (ЕС). В Китае насчитывается около 800 компаний, занимающихся внедрением нанотехнологий, и более 100 научно-исследовательских лабораторий. Для реализации различных проектов в области нанотехнологий в России создана госкорпорация "Роснанотех", разработана "Стратегия развития нанотехнологической отрасли" [3-8]. Приоритет этих национальных программ обусловлен большим ожиданием от коммерческого использования нанотехнологий в различных направлениях химической промышленности, индустрии конструкционных и строительных материалов, системах обеспечения безопасности, электроники, медицины [4-6].

1.1 Способы получения углеродных наноструктур

Уникальность синтетических углеродных наноструктур обусловлена размерным эффектом, благодаря которому увеличена относительная площадь поверхности и появляются новые квантовые эффекты [9,10]. Эти материалы могут быть наноразмерными в одном измерении (например, поверхностные пленки), двух измерениях (например, нити или волокна) или в трех измерениях (например, наночастицы). Они могут существовать в единичных, слитых, агрегированных или агломерированных формах сферической, трубчатой и неправильной формы. Среди этих форм наиболее изучены: нанотрубки [11-21], графен [22-33] и онионы [34,35]. От способа и условий синтеза этих структур зависят их свойства (электрическая проводимость, оптоэлектронные свойства, плотность, адсорбция, работа выхода электронов, электромагнитное поглощение, каталитические и сенсорные свойства) [36-41] и характеристики - гранулометрический состав, форма наночастиц, содержание примесей, величина удельной поверхности [42].

Методы синтеза наноматериалов, как физические, так и химические, включая их комбинации, разделены на две большие группы с учетом ключевой стадии процесса, на которой образуется наноструктура [6-8]:

- дисперсионные методы, или методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца (подход “сверху - вниз”);
- конденсационные методы, или методы создания наночастиц из отдельных атомов (подход “снизу - вверх”).

При диспергационном способе, в условиях достаточного поступления энергии (прежде всего механической) монокристалл распадается на фрагменты нанометрового размера и система остается в наносостоянии. При остановке поступления энергии нескомпенсированность поверхностных связей приводит к срастанию и укрупнению нанофрагментов. Для предотвращения эффекта обратной кристаллизации, в систему вводится стабилизатор в виде молекулярного раствора белков, полимеров или поверхностно активных веществ (ПАВ).

Способ “подхода снизу - вверх” заключается в формировании ансамблей из атомов и ионов в контролируемых условиях. Исходные макротела сначала испаряют, после чего образующийся пар конденсируют до образования наночастиц нужного размера. В результате компактное вещество превращается в ультрадисперсное. К таким способам синтеза наноструктур принято относить методы, использующие низкотемпературную плазму, катодное распыление, молекулярные пучки, сформированные различными источниками нагрева, электровзрыв и др. Здесь главная задача состоит в том, чтобы найти способ, позволяющий частицам целевого продукта расти только до наноразмеров.

Фазовые переходы являются объединяющим фактором для всех способов получения углеродных наноструктур, но до настоящего времени параметры переходов не определены [42]. Это подтверждает отсутствие воспроизводимых результатов синтеза, большие энергетические и материальные затраты и низкая производительность.

1.2 Синтез углеродных наноструктур в плазменных струях

Получение ультрадисперсных материалов обеспечивает синтез в потоках газоразрядной плазмы в результате конденсации из газовой фазы при охлаждении высокотемпературного потока [43-53]. Особенность метода заключается в создании экстремальных условий, которые характеризуются высокой энергией, концентрацией энергии высокой величины в малом объеме, наличием большого количества возбужденных частиц. Причем один и тот же суммарный процесс в зависимости от параметров плазмы (давление, степень ионизации, удельный энерговклад и т.д.) может происходить принципиально различными путями. Задача исследований таких процессов заключается в поиске механизмов, идущих с большей эффективностью, а также условий, в которых эти механизмы реализуются [54-56].

Для создания плазменных струй используют дуговые, ВЧ и СВЧ плазмотроны, позволяющие получать стационарные потоки газов с температурой порядка $n \cdot 10^3$ К и длительным ресурсом

работы (для дуговых плазмотронов до 1000 часов) [48, 57–59]. Дуговые плазмотроны обладают максимальной мощностью единичного устройства — до 10 МВт, в то время как мощность ВЧ плазмотронов может достигать уровня 1 МВт [60,61], а СВЧ плазмотронов — уровня сотни киловатт [60-63]. Коэффициент полезного действия мощных дуговых плазмотронов достигает 90%, такое же значение КПД может быть получено и в СВЧ плазматронах, в то время как ВЧ плазмотроны имеют более низкий КПД. В электродуговых плазмотронах может быть осуществлен нагрев практически любых газов и их смесей, в том числе чистого водорода, в то время как ВЧ и СВЧ плазмотроны имеют ограничения по использованию водородсодержащих смесей с высоким содержанием водорода в качестве плазмообразующих газов для генерации термической плазмы атмосферного давления [57, 62].

1.2.1 Синтез в плазменных струях углеродных нанотрубок и нановолокон

Впервые УНТ были получены термическим распылением графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия – [19, 64]. В этих условиях испаряющийся с анода углерод конденсируется на катоде в виде осадка, преимущественно, в форме острых иголок диаметром от 4 до 30 нм и длиной 1 мкм при постоянном токе дугового разряда (50 - 200 А, 10 - 20 В). Для синтеза ОУНТ использовалась смесь метана при давлении 10 Торр и аргона при давлении 40 Торр [65,66]. В нижний электрод (анод) закладывалась узкая полоска железа. Полученные образцы представляли собой тройники, собранные в связки, в которых диаметр ОУНТ составлял 0.7 - 1.65 нм. Большее количество ОУНТ было получено в атмосфере гелия при давлении 500 Торр и добавлением в анод смеси из металлического катализатора (Ni/Co, Co/Y или Ni/Y) и графитового порошка [67]. Полученный материал содержал до 80 % ОУНТ диаметром от 1,4 до 1,7 нм.

Непрерывный поток и оптимизация давления He (100-500 торр), величины тока дуги, напряжения (20-25 В) и межэлектродного расстояния (0,5-2 мм) позволили увеличить выход нанотрубок [68]. Производительность метода повысило и добавление в зону реакции атомов металлов 3d-группы: Co, Ni, Cd и др. Дальнейший рост производительности возможен лишь при увеличении энергозатрат, однако УНТ осаждаются на поверхности катода, а с увеличением тока дуги происходит их испарение. Максимальный выход нанотрубок наблюдается при минимально возможном токе дуги, который необходим для ее стабильного горения.

Другим недостатком дугового метода является необходимость очистки УНТ, так как основная часть катодного осадка представляет собой фрагменты фуллеренов, сажу и аморфный углерод [14].

Кроме дугового способа для синтеза УНТ катализаторы применяются в методе химического осаждения из газовой фазы (CVD) [63]. Метод заключается в обработке поверхности

или с катализатором парами одного или нескольких углеродсодержащих веществ или без катализатора, или парами углеродсодержащих веществ и катализатора, которые вступают в реакцию и/или разлагаются. С тем, чтобы интенсифицировать процесс разложения исходных газов используют плазму (PECVD) [68]. В качестве генератора плазмы применяют микроволновое (MPECVD) [69,70] или ВЧ - излучение (RF-CVD) [71-74]. В качестве катализаторов используют: Fe, Co или Ni и их комбинации, Mo, W, ферроцен. В качестве источника углерода, как правило, используют метан, реже - монооксид углерода, а также этан, этилен, ацетилен, ксилол, изобутан или этанол [75],

На каталитическую активность металлической частицы и морфологию получаемых УНТ влияет и носитель для катализатора. Qingwen и соавторы показали, что на каталитической системе, содержащей Fe и Mo, при использовании различных носителей (SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO и ZrO₂) ОУНТ формируются только при использовании Al₂O₃ и MgO [76],

Таким образом, качество и количество УНТ, выращенных PECVD методом, зависит от состава катализатора, материала подложки и ее размеров, что не позволяет применять PECVD процесс для непрерывного производства УНТ.

Применение плазменной струи для исследования синтеза УНТ ведется в нескольких научных центрах. Установки различаются по способам подвода исходного материала и энергии к нему, газовой средой, организацией процесса конденсации и отбора получаемого продукта. По мнению компании Raymor Industries Inc [77], где для синтеза ОУНТ применяются высокочастотные индукционные плазмотроны, плазменные УНТ выгодно отличаются от электродуговых. Они обладают высокой степенью графитизации при аналогичной длине и чистоте, но производятся в необходимом количестве для крупномасштабных коммерческих приложений. При этом процесс синтеза в 25 раз эффективнее и дешевле, чем при других технологиях. В работе [78] (Табл 1.1.) даны предварительные данные по синтезу УНТ при использовании СВЧ-плазмотрона с малой мощностью. Такая мощность (1,3 кВт) не позволяет испарять необходимые количества металлических катализаторов и твердых носителей углерода и достичь высокой производительности синтеза. Авторы [79] для исследования синтеза нанотрубок

Таблица 1.1 – Обзор источников плазмы и прекурсоров углерода, используемых для синтеза УНТ в плазменных струях.

Тип плазмотрона	Мощность, кВт	Прекурсор/плазмообразующий газ	Давление среды, Торр	Катализаторы	Источник
СВЧ	1,3	C ₂ H ₄ / Ar	760	Ферроцен	Smiljanic O et. al. [78]
3-фазный переменного тока	20-260	Технический углерод, ацетиленовая сажа, графитовый порошок / He, N ₂ , Ar	760	Ni, Co, Y	Fulcheri L. et. al. [79,80]

Постоянного тока	10	C_2H_2 или CH_4/ Ar	75-750	Ферроцен ($C_{10}H_{10}Fe$), CeO_2 , Ni	Pacheco M. et. al. [81]
Постоянного тока	100	C_2Cl_4/ Ar	200 - 500	Металлические частицы W, образующиеся при эрозии катода	Harbec D. et. al. [82]
Постоянного тока	14	$CH_4 / Ar + He$	500	Порошки Ni-Y	Choi S.I. et. al. [83]
ВЧИ	40	Сажа / $Ar + He$	500	Ni+ Co + Y_2O_3	Kim K.S., et. al. [84]
Постоянного тока	6	CH_4 / Ar	760	Ni/ Al_2O_3 Ni-Ce/ Al_2O_3	Baldissarelli V. Z. et. al. [85]
Постоянного тока	13	Графит / $Ar + H_2$	760	Ni-Ce	Bystrzejewski M, et. al. [86]
Постоянного тока	5	$CH_4/ Ar + H_2$	760	Ni	Ohishi T. et. al. [87]
ВЧИ	1,8-3,0	$CH_4/ Ar + H_2$	20–70 mTorr		Denysenko I. B. et. al. [88]

использовали мощный трехфазный плазмотрон переменного тока (Табл.1.1). В качестве прекурсора использовался твердый углеродный материал, а катализаторы, как в виде порошка, так и в жидком виде. Авторы патента US Patent App. 10/550,158, 2007 [80] вводили в реактор в качестве источников углерода разные легкие углеводороды. Исследователи [81] проводил пиролиз углеводородов в присутствии катализаторов с помощью плазмотрона постоянного тока, но его мощность не превышала 10 кВт. Этими же авторами был выполнен хроматографический анализ выхлопных газов для определения оптимального соотношения углерод / катализатор, но не проведен анализ всего состава газовой фазы. В McGill University (Канада) получили УНТ при использовании плазмотрона постоянного тока мощностью 100 кВт в среде аргона. Источником углерода был четыреххлористый углерод, который подавался радиально в реактор при давлении 200-500 Торр. Катализаторами для роста нанотрубок служили частицы вольфрама, образующиеся при эрозии катода. Для разложения метана в струе гелия и аргона при 500 Торр использовался плазмотрон постоянного тока со значительно меньшей мощностью (Табл 1.1.). При этом же давлении был применен ВЧИ-плазмотрон, с его помощью производительность установки достигла 100г/ч, что выше, чем при использовании лазерного и электродугового методов синтеза [84]. Получаемые однослойные нанотрубки по своему качеству лишь немного уступают синтезированным лазерным методом. В качестве катализатора использовались частицы Ni, Co, CeO_2 и Y_2O_3 , подмешиваемые в различных пропорциях при их суммарной концентрации на уровне 1 ат. % к мелкодисперсному графиту. Отметим, что при этом время непрерывной работы при

использовании смеси аргона и гелия составило 20 минут, однако авторы утверждают о возможности непрерывной работе в течении нескольких часов. Лучшего качества ОУНТ получались при использовании смеси катализаторов Ni+Co+Y₂O₃. При атмосферном давлении в работах [85-87] были получены УНТ плазматронами с малой мощностью. Ohishi T. et. al. для синтеза УНТ в струе гелия с аргоном при 500 Торр применил кремниевую подложку с нанесенными частицами Ni. Для синтеза нановолокон использовался Ni в виде порошка. Причем диаметр нановолокон зависил от скорости подачи порошка. К Ostrikov [88] для синтеза ориентированных УНТ с помощью индукционного плазматрона использовал высокий вакуум.

В перечисленных работах проведены эксперименты в узком диапазоне параметров, в частности, по мощности нагрева и темпа охлаждения реакционной струи. Не определены оптимальные условия выхода УНТ и не указаны пути увеличения эффективности синтеза и производительности. Не исследован состав выхлопных газов, который может дать представление об образовании основных побочных продуктах и выбросе нежелательных примесей в окружающую среду. Большинство работ с использованием плазменных струй для синтеза углеродных нанотрубок вводили катализаторы, бескаталитический синтез исследован недостаточно.

1.2.2 Синтез в плазменных струях графена

Слой графита - графен был получен отщеплением скотчем от высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) А. Геймом и К. Новоселовым в 2004 году [23]. Поскольку оригинальный метод (микромеханическое отщепление) синтеза был непроизводительным, а для исследований необходим материал, это привело к созданию более эффективных способов получения графена, среди которых можно отметить эпитаксиальный рост на SiC, химическое газофазное осаждение (CVD), химическая эксфолиация, синтез при горении [89,90]. Производственные мощности этих методов также весьма ограничены вследствие многостадийности процесса и низкой скорости роста графена.

Многообразие плазменных подходов позволяет осуществлять синтез графеновых материалов в различных реагирующих системах дугового разряда [91-95]. Преимущество дугового метода заключается в высокой скорости абляции графита, при которой образуется чистый углеродный пар при дальнейшей конденсации которого формируется графен без структурных дефектов, с высокой кристалличностью и в промышленных масштабах [96-98]. Для увеличения выхода монослойных графеновых структур использовались различные модификации метода. В состав электрода вводились катализаторы в виде порошковой смеси Y-Ni и создавалось неоднородное магнитное поле ($\approx 0,1$ Тл) [97]. В работе [99] разряд зажигался в среде водорода.

K.S. Subrahmanyam и др. [100] использовали смесь гелия и водорода при давлении 600-700 Торр для синтеза чистого графена и допированного водородом, для допирования бором применялась смесь водорода и диборана (B_2H_6), а азотом - смесь водорода и пиридина. Надо отметить, что в целом, стандартный дуговой разряд является дискретным и нестабильным процессом, и с его помощью нельзя достигнуть непрерывного производства совершенных углеродных наноструктур. Из-за перемещения дуги и невысокой скорости испарения графита происходит перемешивание потока наночастиц, а это снижает селективность метода [101-103].

С точки зрения организации непрерывности синтеза применение плазмотронов характеризуется наибольшей возможностью оптимизации процесса, что позволяет получать управляемый рост наноструктур с предсказуемыми параметрами и числом дефектов меньше, чем при использовании химических методов [104]. По сравнению с CVD -методом и методом дугового разряда, синтез в плазменных струях является одностадийным, быстрым и непрерывным методом, может происходить при пониженном и атмосферном давлении, без использования подложек, катализаторов, растворителей или кислоты. В ряде исследований синтеза с помощью плазмотронов приведены результаты о влиянии параметров процесса на выход и свойства графена. Dato A, et al. [105-108], Tatarova, E. [109-111], Singh M. et al. [113] и Melero et al. [114,115] установили возможность одностадийного синтеза графена с небольшим числом слоев, применяя микроволновой разряд. В этих исследованиях установлены факторы, влияющие на синтез графена, это: тип прекурсора, конструкцию реактора, расход буферного газа и т. д. Pristavita R. et al. [116-118], Mohanta A. et al. [119-120] и Cheng Y. et al. [121] разработали высокочастотную плазменную систему для синтеза графеновых хлопьев при разложении метана. Их исследование показало, что высокая температура реакции и добавление H_2 могут способствовать превращению продуктов из сферических частиц в чешуйки графена. Fronczak M et al [122] синтезировали графен в струе ВЧ плазмы, разлагая девять алифатических спиртов (этанол-деканол) при 525 Торр, Выход составил 1,5 г/ч. Было обнаружено, что отношение кислорода к углероду является ключевым параметром, который контролирует выход графена. Kim K.S. et al. [123] и Suh et al. [124,125] предложили для синтеза графена плазмотрон постоянного тока при атмосферном давлении. Соответствующие исследования также выявили влияние температуры реакции и предшественников на образование графена.

Таблица 1.2. – Обзор методов синтеза графена с использованием плазменных струй

Тип плазмотрона	Мощность, кВт	Прекурсор/ катализатор	Плазмообразующий газ	Давление, Торр	Ссылка
Микроволновой	0.18-1.8	Этанол	Ar	760	Dato A, et al. [105-108]
Микроволновой	0,5 - 09	Этанол	Ar	760	Tatarova, E.

					et al. [109-111]
Микроволновой	1.3	CH ₄	Ar, H ₂	760	Singh M. et al. [112]
Микроволновой	0,3	Этанол	Ar	760	Melero C. et al. [113,114]
ВЧИ	10-35	CH ₄	Ar	150-670	Pristavita R. et al. [115-118]
ВЧИ	15-22	CH ₄	Ar-H ₂	525	Mohanta A., et al. [119-120]
ВЧИ	10.0	CH ₄	Ar, H ₂	760	Cheng Y. et al. [121]
ВЧИ	25.0	Этанол-деканол	Ar	525	Fronczak M et al. [122]
Постоянного тока	48.0	CH ₄	Ar	760	Kim K.S. et al. [123]
Постоянного тока	12,0 12.0	Этанол, C ₂ H ₄	Ar Ar	760 760	Suh J.S. et al. [124,125]
Постоянного тока	12.0	Пары этанола / Fe	Ar	760	Lange H et al. [126]

В работе [126] при использовании плазмотрона мощностью 12 кВт была продемонстрирована возможность синтеза графена в струе плазмы аргона в присутствии катализатора - железа. В качестве носителя углерода применяли этанол.

В целом, источником углерода для получения графена в плазменных струях является либо метан (CH₄), либо этанол (C₂H₅OH), при использовании дугового метода – графит.

Для управления свойствами графена его химически модифицируют [32]. Одним из самых простых и хорошо изученных способов модификации - это гидрирование. Гидрирование позволяет присоединить атомарный водород к выбранным участкам углерода (частично гидрированный графен) или ко всем участкам углерода (полностью гидрированный графен (графан)). Образование химической связи водорода с графеном меняет геометрию углерода в реакционном центре с sp² тригональной симметрии на sp³ пирамидальную, деформируя остальную часть гексагональной решетки [127].

Все методы гидрирования можно разделить на две группы. К первой группе относятся методы, основанные на активации водорода (H-активация), вторые направлены на активацию решетки графена (C-активация) с тем, чтобы сделать ее реакционноспособной. Наиболее распространены следующие подходы: плазменное гидрирование, термическое разложение водорода, восстановление растворенного металла и электрохимическое гидрирование.

Плазменные методы представлены в таблице 1.3. Авторы [128] обрабатывали вместе с Si подложкой графен, полученный микромеханическим отшелушиванием графита, послесвечением

аргон-водородной (10% H₂) плазмы, генерируемой разрядом между двух алюминиевых электродов при низком давлении (0,075 Торр) в течение 2 –х часов [128, 129]. Исследования в статье [130] демонстрируют гидрирование однослойного (SLG) и двухслойного графена (BLG) высокочастотной плазмой газовой смеси из аргона с водородом с использованием реактивного ионного травления (RIE). Степень гидрирования составляла 0,05%. Показано, что в выбранных условиях плазмы процесс не вызывает значительного повреждения графенового листа и что гидрирование происходит в основном за счет ионов водорода из плазмы, а не из-за фрагментации адсорбатов воды на поверхности графена сильно ускоренными электронами плазмы. Авторами [131, 132] было установлено, что более вероятно гидрирование в водородной плазме двухслойного и многослойного графена, а степень насыщения зависит от параметров плазмы и длительности процесса.

Таблица 1.3 – Обзор методов синтеза гидрированного графена с использованием плазменных струй.

Тип плазмотрона	Мощность, Вт	Способ синтеза исходного графена	Плазмообразующая система	Давление, Торр	Ссылка
Постоянного тока		Микромеханическое ращепление графита	H ₂ (10%)/Ar	0.075	Elias D. C. et al. [128]
ВЧ	3	Микромеханическое ращепление графита	H ₂ (15%)/Ar (85%)	0.038	Wojtaszek M. et al. [130]
ВЧЕ	10	Микромеханическое ращепление графита (HOPG)	H ₂	1.0	Luo Z.Q. et al. [131,132]
СВЧ	1000	Оксид графита	H ₂	760	Eng A.Y. et al. [133]

Обратный процесс - дегидрирование зависит от числа слоев графена и количества водорода на его поверхности. Eng AY et al. [133] установили возможность одностадийного получения высоко гидрированного графена из оксидов графита с помощью СВЧ облучения в водородной плазме. Механизм процесса заключается в одновременном удалении кислородсодержащих групп и адсорбции водорода графеновыми листами образцов, полученных разными методами.

Использование электрохимических подходов, например, при получении гидрированного графена из сольватированного NR (4+) графита [134] или из графена, восстановленного из оксида

графена с использованием алюминия в щелочной среде и цинка в кислой среде [135], приводит к формированию неподконтрольных металлических примесей.

Согласно [130] гидрирование плазмой Ar / H_2 может привести к высокой и быстрой хемисорбции водорода как плоской, так и дефектной поверхностью графена, при этом применение плазмы не требует специальной пробоподготовки и совместимо с методами микротехнологии синтеза исходных графеновых листов.

Таким образом, получение гидрированного графена описанными способами является многоступенчатым процессом и неэффективным.

Вторым способом адаптации свойств графена к конкретным применениям является замещающее легирование гетероатомом [136,137]. В качестве гетероатома в углеродной решетке наиболее удобен азот, благодаря сравнимым атомным радиусам и пяти валентным электронам. Распределение функциональных форм азота в решетке зависит от жесткости условий пиролиза [138]. При сильном пиролизе азот может располагаться либо по краям гексагональных колец в виде пиридинового N, либо внутри них, как четвертичный N (графитовый). Пиридиновый и четвертичный N не влияют на sp^2 гибридизацию углерода, а пирролиновый N, образующийся в мягких условиях, изменяет состояние гибридизации с sp^2 на sp^3 . Помимо этих трех общих типов связей азота, возможно образование N-оксида пиридинового N [137]. В этой конфигурации атом азота связан с двумя атомами углерода и одним атомом кислорода.

Для получения легированного азотом графена (N-графена) применяют обработку азотсодержащей плазмой послесвечения либо слоя пиролитического графита HORG [139-142] или оксида графена/графита [142-144], либо графена, выращенного на подложке (metal (Ni, Cu, Al), диэлектрик (SiO_2 , кварц) [145,146]. К недостаткам обработки на подложке следует отнести нестабильность конфигурации связей азота после переноса, например, с медной фольги на подложки SiO_2 / Si [142] и легирование только поверхности

Для синтеза N-графена Li N. et al и Rao C. N. R et al использовали дуговой разряд в присутствии паров аммиака и пиридина (таблица 1.4). Другим методом прямого синтеза считается синтез в плазменной струе микроволнового разряда [149-151].

Таблица 1.4 – Обзор методов синтеза N - графена с использованием плазменных струй.

Тип плазмотрона	Мощность, Вт	Способ синтеза исходного графена	Плазмообразующая система	Давление, Торр	Ссылка
ВЧ	20	Механическая эксфолиация HORG	NH_3	0.1	Kato T. et al. [139]
ВЧ	100	Механическая эксфолиация HORG	N_2	0.037	Bertóti I. et al. [140]

ВЧ	130	Химическая эксфолиация оксида графита	N ₂	7,5 x10 ⁻⁷	R. Imran Jafri et al. [143]
ВЧ	100	Химическая эксфолиация оксида графита	N ₂	0,75	Wang Y. et al. [144]
ВЧ	30,50,70	CVD	N ₂	0.015	Zeng J.-J. et al. [145]
ВЧ	10,20,50	CVD	NH ₃	10 ⁻²	Rybin M. et al. [146]
Постоянного тока	до 3000	Прямой синтез	He/NH ₃	720	Li N. et al. [147]
Постоянного тока	6 000–9000	Прямой синтез	H ₂ /He / /pyridine H ₂ /He/NH ₃	200-500	Rao C. N. R et al. [148]
СВЧ	600	СВЧ	0.1 N ₂ - 0.9 Ar	0.75	Dias A. et al. [149]
СВЧ	500-2000	СВЧ	C ₂ H ₅ OH/CH ₄ /NH ₃ / CH ₃ NH ₂	760	Bundaleska N. et al. [150]
СВЧ	500-2000	СВЧ	Ar/C ₂ H ₅ OH/ N ₂	760	Tatarova, E. et al. [151]
СВЧ	400	CVD	H ₂ /CH ₄ /N ₂	10	Kumar, A et al. [152]

В целом, методы синтеза N-графена, как и для гидрированного графена, можно разделить на две группы, одна связана с прямым получением легированного графена, а во вторую группу входят методы обработки уже синтезированного графена (табл. 1.4). В каждом подходе существует множество проблем, которые еще предстоит решить их авторам. Например, метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) требует высоких температур и вакуумных систем, на синтезированный графен влияет металл подложки, материал имеет низкий выход и высокую стоимость. Высокий выход и высокий уровень легирования обеспечивает жидкофазный метод - сольвотермический подход. В его основе лежит применение химикатов (нитрида лития с тетрахлорметаном) при давлении и температуре. Метод дает неизбежно высокое содержание кислорода [153] и поверхностное легирование, хотя и однородное [154].

Еще один способ расширения области применения двумерного углерода - это химическая функционализация графена кислородсодержащими группами. Варьируя соотношение между углеродом и кислородом можно настраивать его электронные свойства [155]. Этот эффект напрямую влияет на межмолекулярные взаимодействия между графеном и, например, полимерной матрицей. Распространенным способом получения функционализованного графена является отшелушивание оксида графита, который может иметь различный состав с различными уровнями окисления в зависимости от процессов и условий получения. Последний получают двумя путями: хлоратным (методы Штауденмайера, Хоффмана и Броди) и перманганатным (методы Хаммера и Тура) [155]. Очевидно, что в структуре графена будут присутствовать примеси среды, в которой

получен оксид графита. В [156,157] установлено, что в оксиде графена атомы кислорода входят в эпоксидные и гидроксильные функциональные группы, которые неравномерно распределены на его поверхности. Распространенный CVD подход также использовался для синтеза ОГ [158], но как отмечается в [105] использование CVD метода осложняет процесс и делает его дороже, в то время как, чистый и высокоупорядоченный ОГ можно непрерывно синтезировать в газовой фазе с использованием плазмы аргона для разложения спиртов. Этот одностадийный процесс осуществляется при атмосферном давлении без использования растворителей или кислот. A.Dato установил, что присутствие O в спиртах может влиять на структуру синтезированных наноматериалов, например, полученный путем разложения этанола (C_2H_6O), где C:O = 2:1, графен содержит 0,1% O. Побочными продуктами этого процесса являются H_2 и CO. При разложении метанола (CH_4O), который содержит один атом C и один атом O, образование связей C – C конкурирует с образованием связей C – O. Оксид углерода CO относительно инертен, и на его образование в неокислительной среде атмосферной плазмы Ar может уходить большая часть присутствующих атомов C, что препятствует образованию связей C – C. Таким образом, прямой синтез оксида графена зависит от соотношения атомов C и O в прекурсоре. В [159] синтезировали оксид графена в два этапа (табл.1.5). Первоначально на подложке титана получен графен при разложении CH_4 в аргоновой плазме атмосферного давления, затем полученный графен обработан аргоном в воздушной среде. В [160 - 165] получают ОГ воздействием кислородной плазмы низкого давления на восстановленный оксид графена и графен. Обработка кислородной плазмой вводит эпоксидные (C-O-C) и карбоксильные (C-OH) группы в базисную плоскость и края графена, причем эпоксидная группа является наиболее энергетически выгодной. Этот процесс сопровождается уменьшением углеродных участков sp^2 -гибридизованных связей.

Таблица 1.5 – Обзор методов синтеза оксида графена с использованием плазменных струй.

Тип плазмотрона	Мощность, Вт	Способ синтеза исходного графена	Плазмообразующая система	Давление, Торр	Ссылка
ВЧ	180	CVD / CH_4	Ar / кислород из воздуха	760	Alam K. et al. [159]
ВЧИ	200	CVD	O_2/H_2	0.2	Cheng H.E. et al. [160]
ВЧ	200	CVD	O_2	0.5	Huang CH. et al. [161]
Постоянный ток	1.5	CVD	O_2	760	Ostovari F. et al. [162]
ВЧ	100	CVD	O_2	90×10^{-3}	Choi K. et al. [163]
Постоянный ток	0.4	CVD	Кислород воздуха	760	Lee B.J. , Jeong G.H. [164]

ВЧ	10	CVD Механическая экслоиация на подложке	O ₂	0.1	Felten A et al. [165]
----	----	--	----------------	-----	--------------------------

Следует отметить работы группы Е. Татаровой [109, 110, 166,] по исследованию процесса разложения этанола с помощью микроволнового разряда атмосферного давления. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия синтезированного графена показала наличие типичных для ОГ кислородсодержащих групп и sp^3 гибридизированного углерода.

В целом, плазменные струи используются для получения графена с учетом конкретной задачи. Процесс роста и, следовательно, свойства полученных графеновых структур существенно зависят от параметров плазмы (состава, плотности плазмы, энергии электронов, их температуры и т. д.). Проведенные экспериментальные работы с опубликованными результатами не дали полной картины роста графена в плазменных условиях, несмотря на определенные достижения.

1.2.3 Синтез в плазменных струях луковичных наноструктур (онионов)

Известны различные способы формирования онионов: с помощью вакуумного напыления [167], отжига сажи [168], отжига наноалмазов [169], дугового разряда [170], пиролиза метана в плазменном потоке индукционного плазмотрона [171], путем имплантации ионов углерода в металлическую матрицу [172] и с помощью взрыва [173]. В больших количествах высококачественные сферические онионы, имеющие ядра C₆₀, могут быть получены дуговым разрядом между двумя графитовыми электродами, которые погружены в воду [174,175]. Производительность процесса достигает 3 мг/мин. Более высокий выход онионов наблюдается при обработке наноалмазов. В работе [176] детонационные наноалмазы подвергали графитизации плазменным напылением с электромагнитным ускорением (EMAPS) в течение 300 мс в диапазоне температур 2700–4500 К. Полученная смесь из наноалмазов и онионов удобна для разработки твердых смазочных покрытий [177,178].

Таблица 1.6 – Обзор методов синтеза онионов с использованием плазменных струй.

Тип плазмотрона	Мощность, кВт	Плазмообразующая система	Давление, Торр	Ссылка
Постоянный ток	4.2	Ag / графит	475	Wang X. et al. [170]
ВЧИ	200	CH ₄ / катализатор Y ₂ (CO ₃) ₃	75	Анчуков К.Е. и др. [171]
Постоянный ток	0.51	Графит / вода		Sano N et al. [174]
ВЧ		H ₂ / CH ₄ / катализатор Co	760	Chen, X.H., et al. [175]

Таким образом, основным методом получения онионов является отжиг наноалмазов.

Применение дугового метода дает также возможность получать чистые луковичные формы, тогда как ВЧ разряд используется вместе с катализаторами, которые оказываются внутри графитовых слоев (табл. 1.6). Не смотря на множество работ в этой области, прямого способа получения онионов не найдено.

1.3 Структурные упорядочения и структура материалов, синтезированных в плазменных струях СВЧ, ВЧ и дугового разряда, и их применение

Синтезированные с помощью плазмы наноструктуры обладают свободной ориентацией на подложке. Поэтому исследование свойств образцов связано с характеристикой совокупности листов графена, нанотрубок или луковичных форм [78 - 175] или их массивов [179,180]. Для идентификации таких структур применяют методы с высокой разрешающей способностью и возможностью исследовать с одинаковой надежностью в нескольких направлениях [181]. Нобелевские лауреаты К. Новоселов и А. Гейм впервые определили набор методов для исследования графена на подложке окисленного кремния, куда включили электронную микроскопию и методы молекулярной оптической спектроскопии. С помощью этого набора методов ими установлены критерии характеристики двумерной структуры [23, 24, 31]. В исследованиях совокупности низкоразмерных структур сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией определяют ее морфологию по изображению участка наноструктуры или участка совокупности наноструктур, что отличает полученные данные от критериев для совершенной кристаллической структуры. Кроме того, все еще отсутствуют объективные критерии выбора параметров увеличения, яркости, контрастности и т.п.. Согласно [181] интенсивность электрического сигнала детектора микроскопа зависит, в том числе, от топографии образца в области взаимодействия его с пучком электронов. Для совокупности наноструктур, это может быть край структуры или место стыка от двух и более наноструктур. Авторы [182] привели изображения участков массива синтезированных в плазме графеновых наностенок и спектры комбинационного рассеяния света их массива. В [183] установлено, что в спектрах комбинационного рассеяния света, оптического поглощения и флуоресценции массива УНТ наблюдается анизотропия оптического отклика основных колебательных мод. Объясняется это явление большей длиной волны оптического излучения, чем 100 нм, что не позволяет исследовать разупорядочение объектов с размерами менее 100 нм. Не для всех образцов применим метод рентгеновской дифракции. Для характеристики образцов с его помощью необходимы образцы с высокой степенью кристалличности [184]. С тем, чтобы увеличить кристалличность образцов, часто перед исследованиями их обрабатывают химикатами [185] либо отжигают [186]. Такая обработка изменяет локальные свойства материала и усложняет исследование влияния условий синтеза на структурно-морфологические свойства наноструктуры для дальнейшего

масштабирования. В целом, для характеристики совокупности наноструктур используется 2-3 метода, по результатам которых делается вывод об их потенциальном применении в различных областях [143,144,150]. Однако для конкретного применения УНС должны быть исследованы методами, с учетом специфики этой области. Это связано с активной коммертизацией 2D материалов. Этапы коммертизации приводятся в обзоре [187], в котором показано также расширение областей применения графена и УНТ по мере появления новых технологий. Например, для применения графена в 2D и 3D печатных технологиях, этот материал должен обладать не только высокой электропроводностью, но и высокой эластичностью и механической прочностью, совместимостью с компонентами, являющимися основой для печатных чернил [187, 188]. Графеновые чернила используются также для создания суперконденсаторов с высокой плотностью энергии, которые легче и быстрее, чем источники энергии, представленные на рынке. В этом случае важными являются поверхностные свойства графеновых материалов, их реология и т.п. [189]. Поэтому в настоящее время предъявляются высокие требования к масштабированию метода синтеза для коммерческих целей, к управляемости свойствами синтезируемых материалов и их технологичности. Наиболее распространенная форма применения 2D материалов - это суспензия. Для приготовления суспензии используют графен или УНТ, полученные на промышленном оборудовании, предназначенном, главным образом, для CVD роста, в том числе с использованием плазмы для пиролиза углеводородов (Annealsys (Франция), Graphene Square (Южная Корея)). Из разработанных плазменных систем (таблицы 1.3-1.6) масштабируемой является полупромышленная установка на основе трехфазного плазмотрона переменного тока группы L. Fulcheri (Research Director, MINES ParisTech, Франция) [190]. В остальных случаях это лабораторные установки. Группа Е Татаровой (Португалия) исследовала масштабируемый синтез N-графена при пиролизе спиртового раствора аммония с помощью микроволновой плазмы атмосферного давления [191], Выход составил $1,3 \text{ мг мин}^{-1}$. Процесс оказался двухэтапным, непрямым. Частицы в области послесвечения облучались ИК и УФ излучением для увеличения концентрации sp^2 углерода. Для оптимизации производительности авторы планируют в дальнейшем увеличить размер реактора, использовать другие прекурсоры и промоделировать процесс. Т.е в работе не установлена связь параметров синтеза с полученными свойствами графеновых материалов для применения в суперконденсаторах, не найдены пути повышения выхода данного типа материалов, используя этанол. Увеличение размера реактора при той же мощности генерации плазмы не может масштабировать процесс, как и его моделирование. В другой работе авторы [192] считают, что для создания катализаторов в топливных элементах предпочтительнее использовать УНС, синтезированные в ВЧ и СВЧ плазменных струях, которые обеспечивают высокоскоростное осаждение УНТ и графена и допирование их азотом. При этом подчеркивается, что для крупномасштабного производства необходимы простые и экономически

эффективные плазменные методы синтеза, базирующиеся на исследованиях влияния параметров синтеза и нуклеации и оценке эффективности синтезированных наноструктур в реальных условиях. Таким образом, в настоящее время необходим новый масштабируемый подход для синтеза УНС с контролируемыми свойствами под конкретные технологии.

1.4 Термодинамические и кинетические аспекты процессов в газовой фазе при синтезе углеродных наноструктур в плазменных струях

Для управления плазмохимическим процессом достаточно изменить условия генерирования плазмы (давление, степень ионизации, удельный энергозатрат) и ее компонентный состав [74,75,193,194]. Такая многоканальность плазмохимического процесса затрудняет оценку закономерности явлений [195] и повышает уровень сложности численного исследования, включающего термодинамическое и кинетическое моделирование [196]. Поэтому предложено всего несколько моделей формирования углеродных наноструктур при конденсации из газовой фазы [197-199]. При этом механизм нуклеации крупных молекул углерода в газовой фазе до конца не изучен [200-208].

При разложении пропана с помощью дугового разряда переменного тока в среде аргона, водорода или азота в работе [209] компоненты равновесия вычисляли на основе минимизации свободной энергии Гиббса. Моделирование термодинамического равновесия показало, что в области температур до 4000 °С HCN является одним из основных компонентов в равновесной системе при использовании азота в качестве газа-носителя, который препятствует образованию твердого углерода. При использовании аргона и водорода пропан сначала разлагается на метан и этан, а затем полимеризуется с образованием полициклического ароматического углеводорода, который становится первичным ядром углеродной сажи. Авторы [210] предложили модель организации движения углеродных наночастиц для повышения выхода сферических частиц при использовании барьерного разряда для разложения C₃H₈ в аргоне. В обеих работах не учитывалось влияние на состав среды высотемпературного профиля в реакторе.

С помощью термодинамических расчетов в работе [211] оценивалось влияние типа и количества металлических катализаторов (Ni-Y₂O₃, Ni-CoY₂O₃ и Ni-Mo-Y₂O₃) на образование газовой и жидкой фазы при синтезе ОСУНТ в струе индукционной термической плазмы. Моделированием продемонстрировано преимущество жидкой фазы при росте наночастиц [212]. Вместе с тем, в рассматриваемых работах не исследовалось влияние температуры на образование жидкой или газообразной фазы.

Механизм образования графеновых листов при разложении этанола в аргоновой плазме микроволнового разряда авторами [166] рассматривался как взаимодействие термодинамических и кинетических факторов. Одномерное моделирование проводилось в предположении локального

теплового равновесия, учитывались только осевые изменения температуры газовой фазы, как ключевого параметра плазмы и плотности частиц. В [151] состав смеси, полученный моделированием химической кинетики превращения этанола (C_2H_5OH) вдоль оси реактора, служил начальным условием зарождения и роста частиц за пределами $T \sim 1800$ К - границы области испарения. Установленное термодинамическим моделированием осевое и радиальное изменения температуры смеси в реакторе оказались определяющим фактором для конденсации твердого углерода. Вместе с тем, в этих исследованиях не рассматривалась газовой предшественники в высокотемпературной области плазменной струи.

При исследовании процесса разложения метана в индуктивно связанной плазме (ICP) аргона и азота в работе [118] была предположена модель структурной эволюции сферической частицы до графенового листа, контролируемой полем поток / энергия, а не химической кинетикой, которая, как считают авторы, приводит к смешанным структурам. При этом авторы не исследовали состав предшественников сферических частиц и его изменение в зависимости от температурного профиля потока.

1.5 Выводы по Главе 1 и Постановка задачи

Структурные особенности и физические характеристики углеродных наноматериалов являются ключом научно-технического развития в таких сферах человеческой деятельности, как: в химии, физике, механике, медицине, материаловедении, машиностроении, электронике, оптике и т.д. Наибольшее количество исследований связано с графеном, УНТ, УНВ и онионами, в то время как фуллерены не нашли коммерческого применения, главным образом, из-за их растворимости в воде [213]. Синтез этих материалов осуществляется двумя подходами «снизу - вверх» и «сверху - вниз». Одним из способов реализации подхода «снизу - вверх» является применение плазмы. Свойства полученных материалов существенно зависят от параметров плазмы (состав плазмы, температура электронов, расход газов и т. д.). Для генерирования плазмы используются микроволновый и высокочастотный плазмотроны, плазмотроны постоянного тока с графитовыми электродами и трехфазные плазмотроны переменного тока. В качестве источника углерода могут применяться твердый графит, жидкие спирты и газообразные углеводороды. В качестве плазмоллобразующей среды используются гелий или аргон с добавкой водорода или азота, или водород при давлении газа от 0,5 до 1 атм. В качестве порошковых катализаторов Fe, Co, Y или Ni и их комбинации либо Cu или Ni подложки. В целом, обзор литературы показал перспективность синтеза углеродных наноструктур в плазменных струях, но эти исследования проведены, главным образом, в условиях СВЧ и ВЧ разрядов и узком диапазоне параметров, который не позволяет масштабировать процесс синтеза.

Для масштабирования процесса с применением конкретного разряда необходимо создавать

плазменную струю в широком диапазоне давлений, использовать разные типы прекурсоров углерода и плазмообразующих смесей. Простым способом создания струи является применение плазмотрона постоянного тока с охлаждаемыми электродами, который используется в промышленных технологиях (плазменное напыление и наплавка порошковых материалов, упрочнение деталей и т.п.) и может работать на большинстве доступных газах и их смесях, что позволит варьировать тип плазмообразующего газа и его расход, тип и расход прекурсора углерода и его агрегатное состояние.

При синтезе углеродных наноструктур с помощью дугового метода или СВЧ и ВЧ плазмотронов достигаемая мощность не позволяет расширить температурный диапазон плазменной струи в высокотемпературную область, что может повлиять на состав газовых компонентов в области нуклеации и морфологию конечной структуры.

В известных работах не предложены модели эволюции компонентного состава в высокотемпературной области плазменной струи вплоть до температуры нуклеации углерода.

В исследованиях процесса синтеза в плазменных струях используется один прекурсор углерода или ряд одного типа источников углерода. Отсутствуют данные при разложении прекурсоров углерода с варьируемым соотношением C:H. Не исследовалась взаимосвязь между типом прекурсора и свойствами углеродных наноструктур в условиях формирования плазменной струи конкретного разряда.

Одним из самых доступных газов считается азот, но его не используют в качестве основного плазмообразующего газа из-за сложности кинетики процесса и незначительного выхода синтезируемых материалов. Вместе с тем, активно исследуются азотсодержащие углеродные наноструктуры для применений в топливных элементах и суперконденсаторе. Поэтому этот газ представляет интерес для прямого получения таких материалов с помощью плазмотрона постоянного тока, для которого азот является надежным плазмообразующим газом [214].

Для исследования синтезированных УНС в плазменных струях ВЧ и СВЧ разрядов применяют обработку (УЗ, отжиг или химическими соединениями) для удаления примесей, что, в свою очередь, повышает трудоемкость процесса, и в тоже время усложняет его масштабирование. Не определена область параметров, когда не требуются дополнительные мероприятия.

До настоящего времени не найдены условия прямого синтеза графена с высоким содержанием водорода, азота или кислорода, и безкаталитического синтеза УНТ и УНВ.

По результатам исследования функциональных свойств, синтезированных в плазменных условиях, наноструктур определена только потенциальная возможность их применения. Отсутствуют данные по их использованию в традиционных технологиях. В то время, как актуальны исследования в области керамики [215], получения нанокompозита медь/графен [216], наноэлектроники [217].

Таким образом, анализ литературных данных по синтезу углеродных наноструктур с применением плазменных струй показывает, что для повышения эффективности этого метода необходимо решение ряда задач.

Постановка задачи.

- создание экспериментальной установки на основе плазматрона постоянного тока мощностью до 45кВт и расходом по углероду до 500 г/час для масштабируемого синтеза углеродных нанотрубок, многослойного графена, углеродных нановолокон и онионов. Определение условий образования стабильных плазменных струй гелия, аргона и азота в комбинации с прекурсорами углерода в диапазоне давлений от 100 до 710 Торр. Исследование параметров (состав, температура и концентрация электронов) для стабильных плазменных струй с помощью оптической спектроскопии. Проведение кинетического анализа состава газовых предшественников углеродных наноструктур в высокотемпературной области плазменного потока в зависимости от типа источника углерода, исследование влияния давления на синтез УНС;
- исследование состава отработанных плазматроном газов в зависимости от типа плазмолобразующего газа и прекурсора углерода, мощности плазматрона, определение степени конверсии углеводородов в твердый углерод;
- исследование области параметров, при которых синтез протекает в объеме плазменного потока или на поверхности стенок проточного тракта;
- исследование влияния материала подложки и ее геометрии на морфологию УНТ и мультиграфена;
- исследование параметров синтеза углеродных наноструктур с высокой степенью кристалличности;
- исследование влияния типа плазмолобразующего газа на морфологию УНС (форма, размер, толщина, диаметр);
- исследование синтеза углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон при разложении в плазменных струях сажи, этанола и газообразных прекурсоров (пропан-бутановой смеси, ацетилена и метана) при наличии и без металлических катализаторов. Определение состава оптимального состава катализаторов для синтеза в объеме;
- исследование синтеза многослойного графена при разложении в плазменных струях этанола, пропан-бутановой смеси, ацетилена и метана;
- исследование синтеза в одну стадию гидрированного графена и графена с высоким содержанием атомов азота. Исследование условий получения графена с присоединенными кислородсодержащими функциональными группами и прямого синтеза нанокompозита медь/графен;
- исследование синтеза онионов при разложении в плазменных струях сажи, этанола и

углеводородов: пропан-бутановой смеси, ацетилена, метана.

- исследование влияния агрегатного состояния источника углерода на термостабильность синтезированных УНС;
- установление конкретной синтезированной углеродной наноструктуры для введения в различные композиты. Определение оптимального содержания УНС в составе композита для улучшения свойств реакционно-связанной карбид-кремниевой керамики и керамики на основе кубического нитрида бора, на структуру гидрофобизированных газодиффузионных слоев топливного элемента, характеристики суперконденсатора и 2D печать элементов гибкой электроники.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей главе приведены особенности конструктивных и схемных решений плазмохимической установки, обусловленные спецификой решавшихся технологических задач, а также конкретные условия, в которых проводились соответствующие эксперименты. Рассматриваются методы исследования параметров плазменных струй (состав, температура и концентрация электронов) и методы характеристики синтезированных в них УНС.

2.1 Состав и общая компоновка экспериментальной установки

Экспериментальная установка представляет собой единый комплекс, который включает: плазмохимический реактор, вакуумную камеру, систему водяного охлаждения, систему вакуумирования, систему подачи источника углерода, систему электрического питания, систему регулирования и поддержания компонентного состава плазмообразующей среды.

В состав плазмохимического реактора входит:

1. Плазмотрон;
2. Реакционный канал с графитовой вставкой;
3. Вихревая рециркуляционная зона.

В состав вакуумной камеры входят:

1. Металлическая камера с рубашкой;
2. Подъемное устройство с силовой несущей балкой для крышки;
3. Вакуумные магистрали и запорная вакуумная арматура.

Система водяного охлаждения состоит из шести контуров.

1. Контур охлаждения вакуумной камеры;
2. Контур охлаждения сопла плазмотрона;
3. Контур охлаждения катода плазмотрона;
4. Контур охлаждения анода;
5. Контур охлаждения реактора;
6. Контур охлаждения рециркуляционной зоны.

Система вакуумирования имеет одну ступень, которая обеспечивается с помощью:

1. водокольцевого насоса;
2. соединительных штуцеров и шлангов.

Система подачи источника углерода включает:

1. Баллоны с сжиженными углеводородами с редукторами;
2. Расходомеры для углеводородов;
3. Форсунка для жидкости;

4. Система управления форсункой;
5. Ёмкость с мерной шкалой;
6. Баллон с дозирующим газом.

Основные компоненты система электрического питания:

1. Блок управления и индикации;
2. Силовой источник питания;
3. Трансформатор.

Установка управляется компьютером, который получает информацию с измерительных систем. Элементами измерительных систем являются: вольтметры, датчики давления, манометры, датчики температуры и термопары. Порядок подключения элементов меняется в зависимости от задачи исследования.

Для определения расхода инертных газов использовалась диафрагма в виде кольца из стали 12Х18Н10Т. Массовый расход (г/с) определялся по разности давлений до и после диафрагмы. Разность давлений измерялась с помощью датчика разности давлений (дифференциального манометра).

Таким образом, технический комплекс экспериментальной установки позволяет создавать и управлять условиями проведения химических реакций в плазменных струях.

2.1.1 Плазмохимический реактор

Фотография и схема реактора представлена на рисунке 2.1. Реактор представляет собой комплекс из плазмотрона и канала для истечения плазменного потока. Канал имеет две зоны: высокотемпературную зону - реакционный канал, в верхней части которого размещен плазмотрон (рис.1), и низкотемпературную зону, расположенную в вакуумной камере. Реакционный канал представляет собой графитовую трубу, вставленную в металлическую, которая соединяет плазмотрон с вакуумной камерой (схема рис.2.1). Низкотемпературная область канала является вихревой рециркуляционной зоной или областью закалки промежуточных продуктов.

2.1.1.1 Плазмотрон

Для генерации плазменных струй применен плазмотрон с закрытой электрической дугой косвенного действия, когда отрицательный и положительный полюса источника питания подаются на электроды плазмотрона, соответственно, катод и анод, расположенные внутри плазмотрона. Этот плазмотрон был разработан для упрочнения элементов железнодорожных колесных пар [218]. Его тепловые и электрические характеристики подробно описаны в работах [218-224]. При работе плазмотрона сжатая электрическая дуга, горящая между катодом и анодом,

стабилизируется вихревым газовым потоком. Межэлектродная вставка (сопло) и медный анод служат для создания

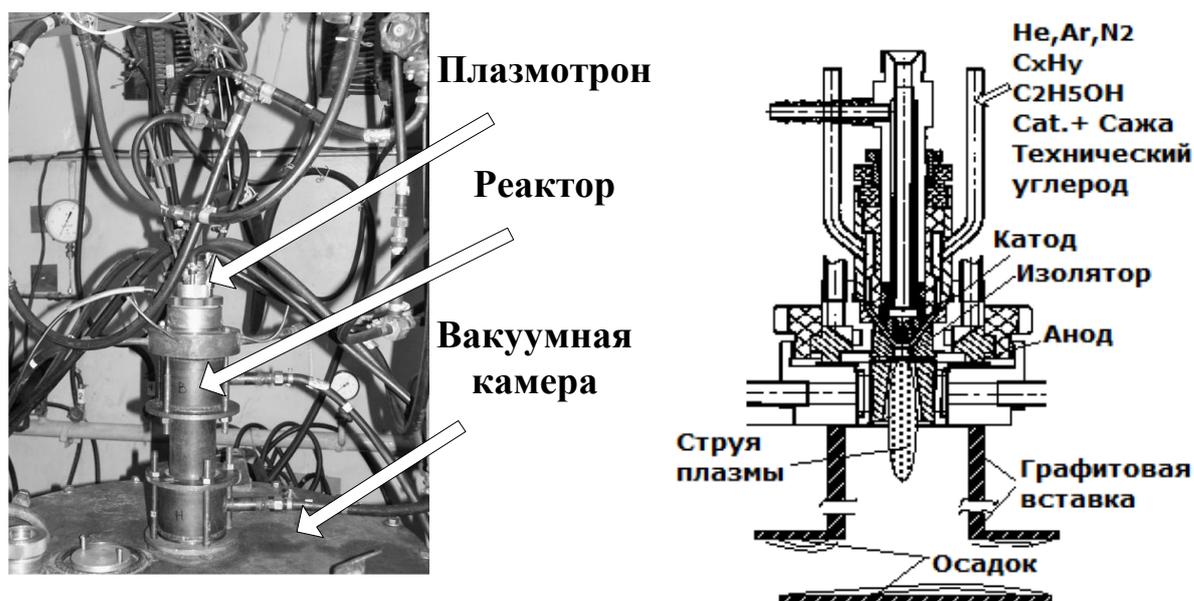


Рисунок 2.1 – Фотография реактора и его схема.

требуемых электрических параметров дуги. На принципиальной схеме плазмотрона (рис. 2.2) показаны внутренний (1) и выходной (2) электроды, стабилизирующие каналы и узлы ввода газа и организации потока. Выходной электродный узел – анод обладает расширяющимся каналом и объединен со стабилизирующим каналом. Внутренний электрод – катод имеет державку с установленной в ней термоэмиссионной вставкой, выполненной в виде цилиндрического стержня из тугоплавкого электродного материала – вольфрама с добавкой лантана. Организация потока в плазмотроне фиксирует разряд на торце катодной вставки, и основная часть теплового потока в катод концентрируется на торце. Фиксация осуществляется закруткой газа, которая организуется с помощью вихревой камеры 3. Вращательный импульс сообщается газу за счет его тангенциального ввода в камеру. Из вихревой камеры газ втекает в межэлектродный зазор, подхватывает дугу, зажженную в межэлектродном пространстве, и вытягивает ее в направлении выхода. Основная часть дуги стабилизируется на оси межэлектродной вставки. Данная схема плазмотрона позволяет существенно повысить скорость холодного газа на входе в канал и интенсифицировать теплообмен между дугой и плазмообразующим газом [218]. Это позволит разогнать частицы дисперсного материала до скоростей, необходимых для осуществления процесса измельчения и напыления. Однако наличие вихревого движения, вызванной газодинамической стабилизацией дуги, наличие больших градиентов температурных и скоростных полей плазменной струи в осевом и радиальном направлении может уменьшить время пребывания частиц дисперсного материала в зоне

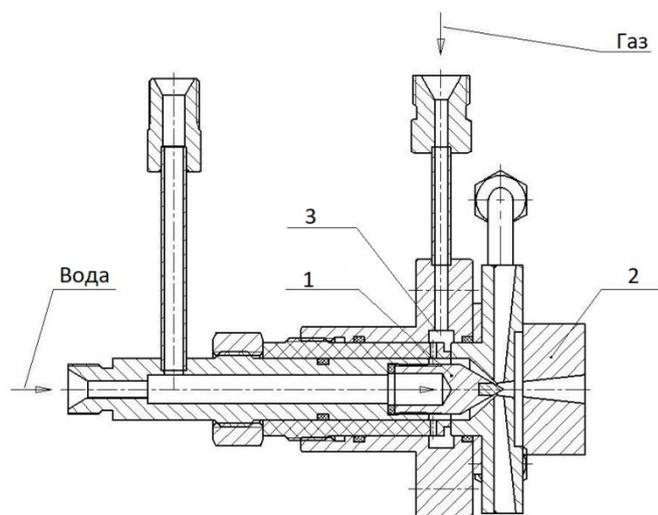


Рисунок. 2.2 – Схематический чертеж плазматрона с расширяющимся каналом и вихревой стабилизацией плазменной струи. 1,2 – электроды, 3 – вихревая камера.

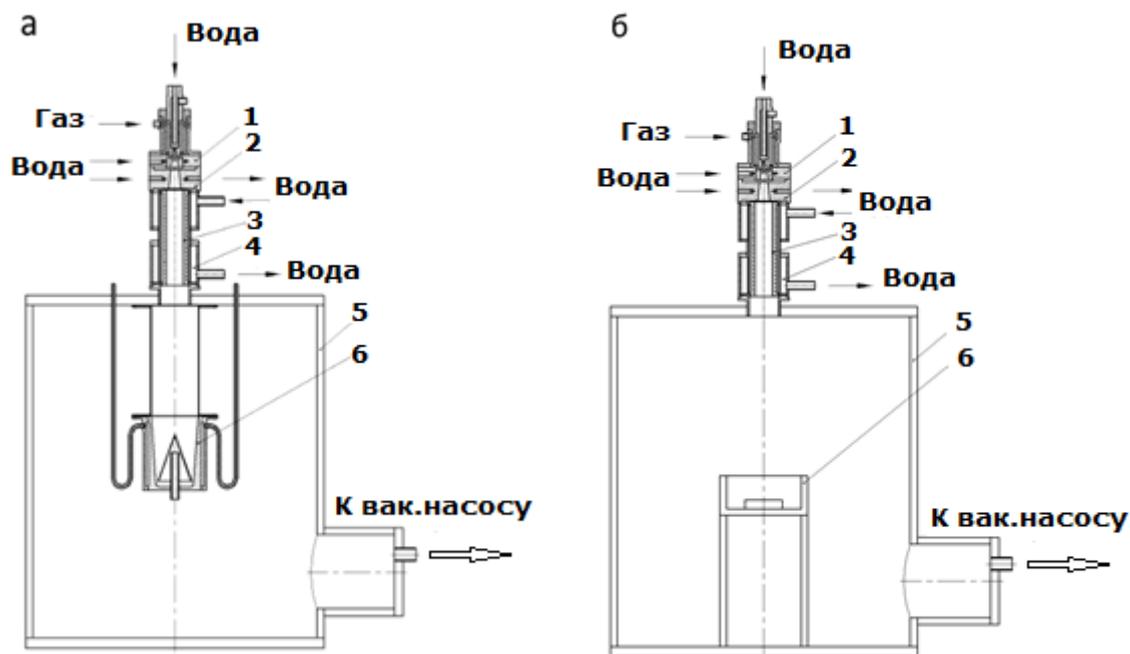
высоких температур и время их контакта с плазмой. С этой целью была изменена геометрия стабилизирующего канала и разрядного промежутка. Увеличен разрядный промежуток до 2 мм, расширен входной диаметр изолятора с 8 мм до 10 мм, а диаметр минимального сечения сопла расширен до 5 мм. Размеры подобраны после цикла экспериментов и визуализации состояния элементов плазматрона после каждого эксперимента. Жесткими условиями считалось, когда плазматрон выключался. Причинами являлись: графитовый слой на изоляторе, эрозийные пятна на катоде вокруг вольфрамовой вставки или отверстие вместо нее, углеродные отложения. Последние образовывались из-за разницы температур между холодными стенками и потоком. При заполнении пространства углеродными отложениями до одной трети приводило к повышению давления в системе. Наличие и значение токов, протекающих по выходному электроду, определялось измерением сигналов с коаксиальных шунтов. Измерения напряжения между катодом и соплом, катодом и анодом проводились посредством дифференциальных омических делителей. Система определения указанных параметров основана на использовании аналого-цифровых плат L-Card L761, L783 с разрешающей способностью одновременного опроса 16-ти измерительных каналов с частотой опроса до 3000 кГц, что позволяет измерять как мгновенные значения токов и напряжений, так и усредненные значения по времени с регистрацией, цифровым и графическим отображением информации [225].

При работе плазматрона скачки напряжения практически отсутствуют. Они возможны при аварийных режимах работы двойного дугообразования, когда нарушена технология по износу электродов и плазмообразующих сопел. Ток дуги стабилизирован автоматической системой управления.

2.1.1.2 Вихревая рециркуляционная зона

Известно, что на происходящие в плазмохимическом реакторе, процессы с присутствием в газовом потоке мелких, жидких или твердых частиц различных форм и размеров существенно влияет форма реактора, способ подачи дисперсного материала и формирования плазменной струи [226, 227]. На рисунках 2.3 а-г приведены схемы реакторов, конструктивно обеспечивающие стабильную работу плазмотрона при использовании разных способов организации рециркуляционной зоны. Зона может быть полностью цилиндрической с переменным диаметром и охлаждаться водой (рис. 2.3 а). На выходе из зоны установлен отражающий поток конус, изготовленный из меди. На рис. рис. 2.3 б показана зона, сформированная таким образом, что поток резко расширяясь, по оси упирается в плоскую пластину, которая направляет его на встречный поток. Больше перемешивание потоков создает конструкция из конусов разных размеров, в результате возможно образование псевдооживленного слоя [228,229] (рис. 2.3 в-г).

Температуры в вихревой рециркуляционной зоне (рис. 2.3 в-г) измерялись хромель-алюмелевыми термопарами (фирма Олил, Россия), позволяющими регистрировать максимальную температуру до 1600 °С.



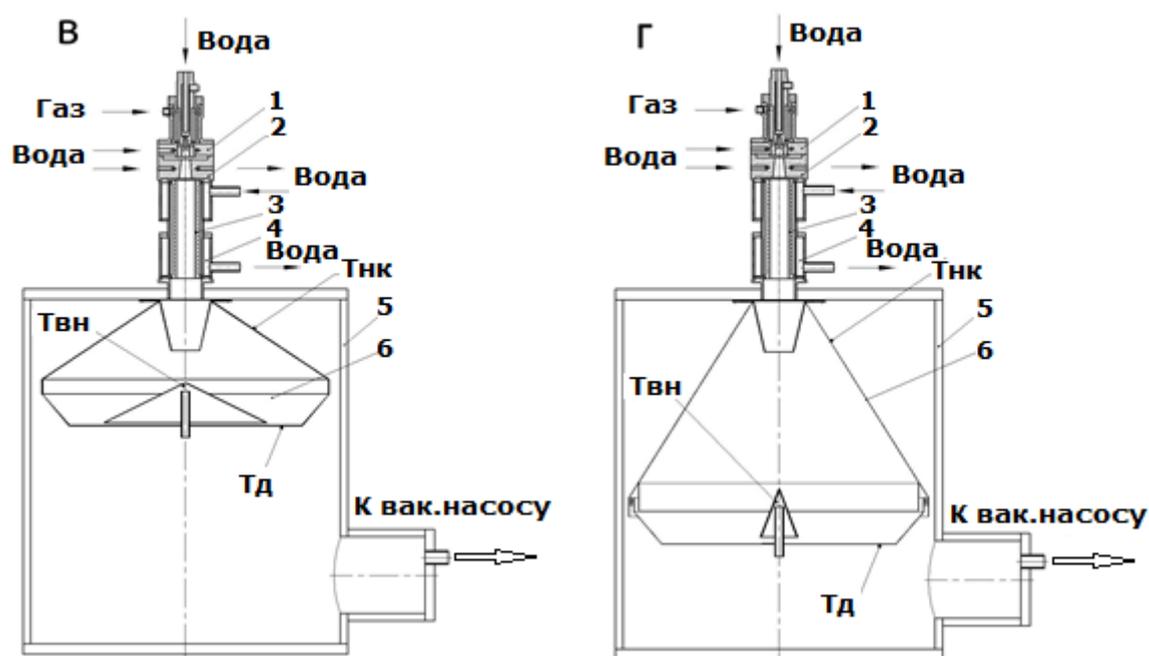


Рисунок. 2.3 – Схематический чертеж плазмохимического реактора с разной геометрией вихревой рециркуляционной зоны. Обозначения на схеме: 1 – катодный узел, 2 – анод, 3 – графитовая вставка, 4 – охлаждение графитовой вставки, 5 – вакуумная камера, 6 – коллектор. T – хромель-алюмелевая терморпара: T_1 – в центре крышки коллектора, T_2 – в центре коллектора, T_3 – на дне коллектора.

2.1.2 Вакуумная камера

Конструктивно вакуумная камера со съемной крышкой имеет форму цилиндра (диаметр 100 см, высота -150 см) и является проточной. Низкий вакуум (до 77 Торр) создается через патрубков (рис. 2.3). Материал камеры - нержавеющая сталь. Крышка камеры крепится к корпусу болтами, после выкручивания которых крышки перемещается с помощью подъемного механизма.

2.1.3 Система водяного охлаждения

Чтобы избежать перегрева реактора и продлить ресурс работы плазмотрона, была разработана схема водяного охлаждения, включающая 6 контуров (рис. 2.4): для электродов плазмотрона, реакционной зоны и вакуумной камеры.

Определение тепловых потоков проводилось посредством измерения расходов и температур воды (ВК) на входах и выходах водоохлаждаемых элементов конструкции. Для этого измерения использовались датчики на основе термотранзисторов, с точностью измерения $\sim 2\%$ в диапазоне температур от 0 до 100 °С.

2.1.4 Система вакуумирования

Давление в системе создавалось водокольцевым вакуумным насосом марки ВВН-3Н (ПоволжьеТехмаш) и поддерживалось в интервале 100-740 Торр.

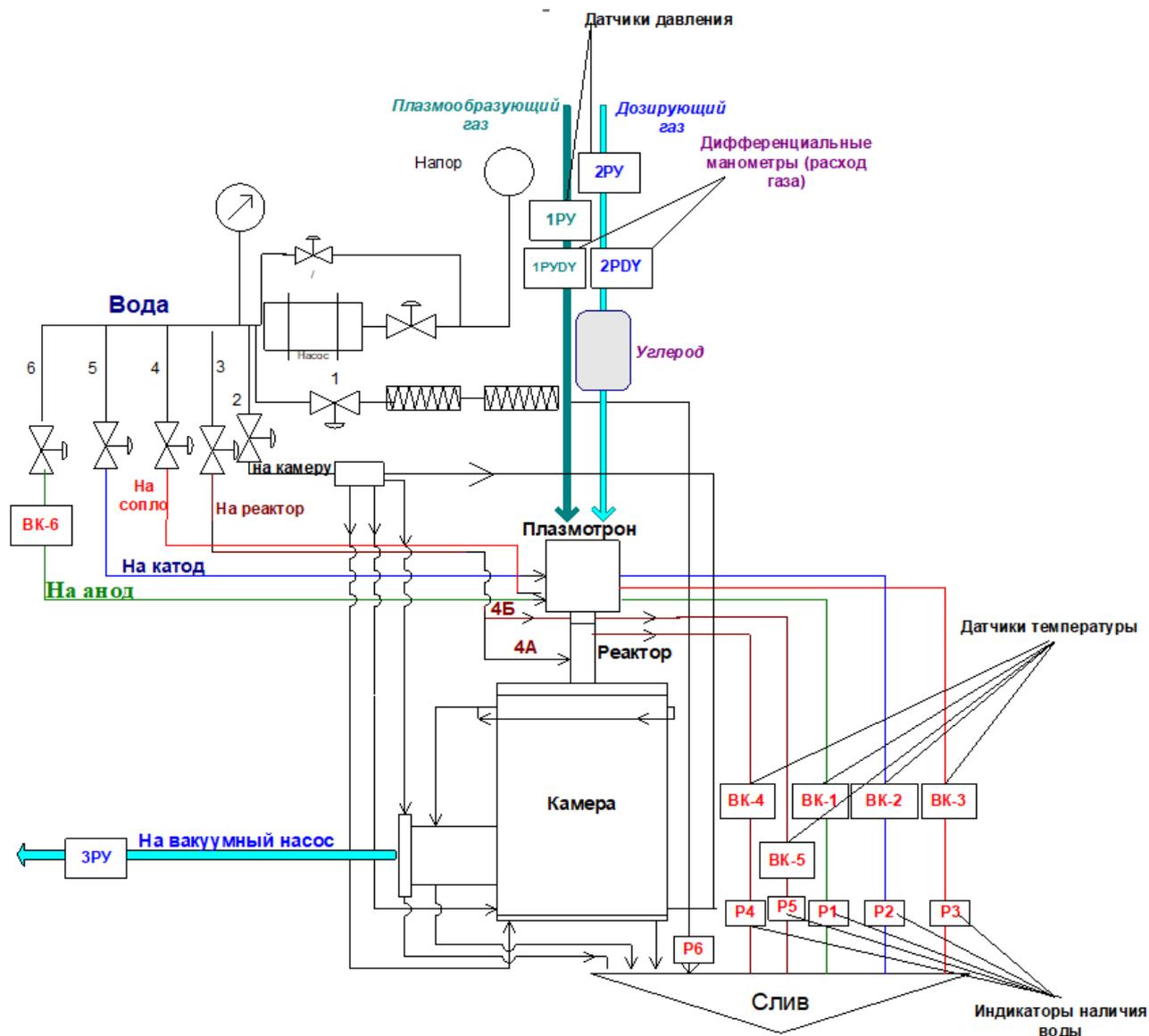


Рисунок 2.4 – Схема водоснабжения. Обозначения на схеме: РУ- датчик давления газа, РДУ – дифференциальный манометр, ВК- датчик температуры, Р- датчик давления воды.

2.1.5 Система подачи источника углерода

Для применения прекурсора углерода в виде дисперсного материала, в газообразном состоянии или в виде жидкости разработаны соответствующие системы его ввода и контроля. Общими элементами этих систем являются: емкость для прекурсора, соединительные кабели, расходомеры.

Твердый прекурсор.

Особенность ввода дисперсного материала в реактор связана с большим распределением размеров и форм твердых частиц (см. раздел 2.2). Для подачи частиц в плазмотрон часть

плазмообразующего газа пропускаться через заполненную на 1/3 емкость, другая часть подавалась в обход емкости на рис.2.5 позиции 4-8). Перед плазмотроном потоки соединялись. Таким образом, массовый расход частиц уравнивался с расходом газа. Механизм движения двухфазной среды заключался в увлечении вязкими силами газа твердых частиц и дальнейшим теплообменом между ними.

Фотография и схема установки для синтеза углеродных нанотрубок при использовании сыпучего прекурсора (фуллереновой сажи, зеленый углерод) и катализаторов представлена на рис. 2.5.

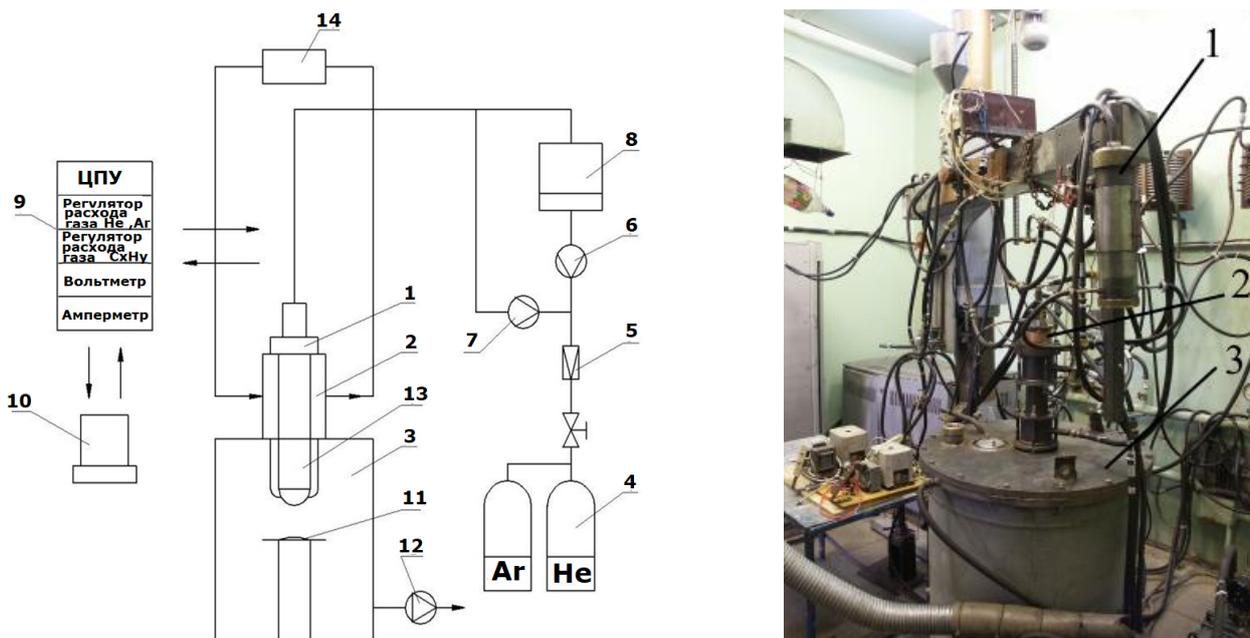


Рисунок 2.5 – Фотография установки при разложении в реакторе твердого прекурсора (фуллереновой сажи, зеленый углерод) в присутствии катализаторов. 1 – Резервуар, 2 – плазмотрон, 3 – крышка реактора. Схема установки для пиролиза твердого прекурсора. Обозначения на схеме: 1 – плазмотрон, 2 – плазмохимический реактор, 3 – вакуумная камера, 4 – баллон, 5 –редуктор гелиевый, 6 – регулятор транспортирующего газа, 7 – регулятор плазмообразующего (рабочего) газа, 8 – смеситель, 9 – ЦПУ, 10 – компьютер, 11 – вихревая рециркуляционная зона, 12 – вакуумирующая система, 13 – металлическая труба, 14 – система водяного охлаждения.

Газообразный прекурсор

На рис. 2.6 представлена фотография и схема установки при использовании газообразных прекурсоров. В данной схеме используются баллоны с углеводородами с соответствующими редукторами (рис.2.6 позиции 8,5,6). Смешение газовых компонентов осуществлялось перед входом в реактор 2.

Для контроля расхода углеводорода применялись ротаметры со стеклянной трубкой (РМ-04-2,5 ГУЗ и РМ-04-1.6 ГУЗ), тарированные по воздуху и различающиеся пропускной способностью. Погрешность $\pm 2,5 \%$. Заводская градуировка пересчитывалась с помощью множителя, определяемого по формуле

$$k = \left(\frac{p_r}{p} \right)^{0.5} \quad (2.1)$$

где p_r и p - плотности газа и воздуха.

Для дополнительного контроля расхода углеводородов баллоны взвешивались до и после эксперимента.

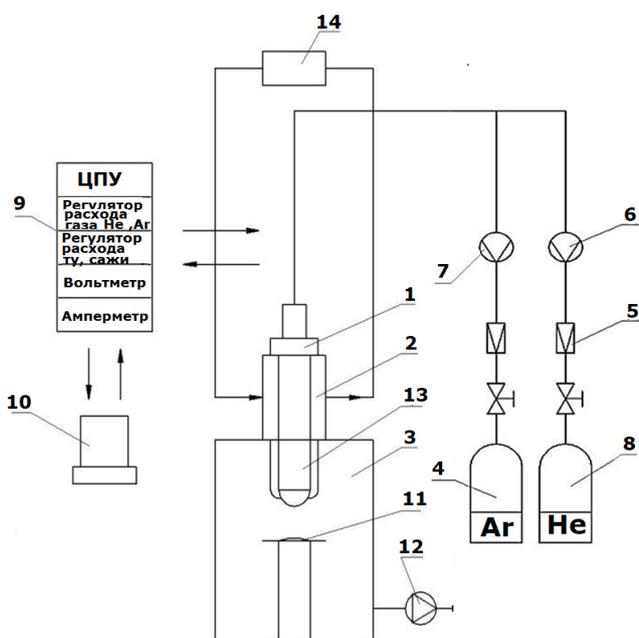


Рисунок 2.6 – Фотография установки при разложении в реакторе газообразных углеводородов. 1 – плазматрон, 2 – реактор, 3 – тройник для смешения газов. Обозначения на схеме: 1 – плазматрон, 2 – реактор, 3 – вакуумная камера, 4 – баллон с плазмообразующим газом, 5 – редуктор, 6 – регулятор транспортирующего газа, 7 – регулятор плазмообразующего (рабочего) газа, 8 – баллон с углеводородом, 9 – ЦПУ, 10 – компьютер, 11 – вихревая рециркуляционная зона, 12 – вакуумирующая система, 13 – сажевый осадок, 14 – система водяного охлаждения.

Жидкий прекурсор

Для ввода спирта в плазматрон в жидком состоянии, без перевода в пар, был применен пневматический способ, создающий однородный аэрозоль [229] (рис.2.7). Столб спирта поддавливается особо чистым азотом под давлением в пол атмосферы. Ввод спирта в поток осуществляется инжекторной системой, состоящей из форсунки и блока управления форсункой (рис.2.8). Блок управления форсунки представляет собой плату с двумя регулирующими резисторами R3 и R8 (рис.2.9). На основе калибровочных кривых найдено положение форсунки, обеспечивающее подачу спирта в широком интервале скоростей: от одной капли в каждые 0.03 с до 2 мл /мин. Данный способ распыления спирта в потоке инертного газа позволяет регулировать подачу спирта независимо от скорости потока газа, несущего аэрозоль.

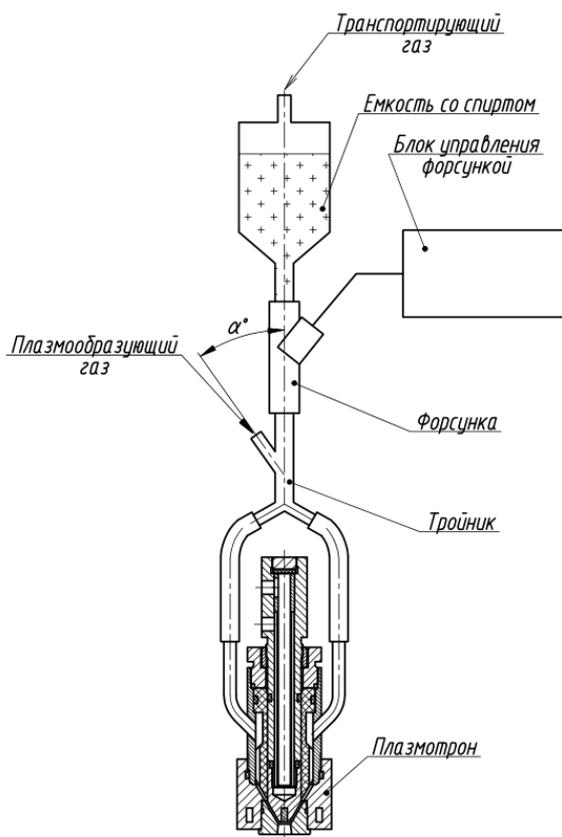


Рисунок 2.7 – Схема ввода жидкого прекурсора

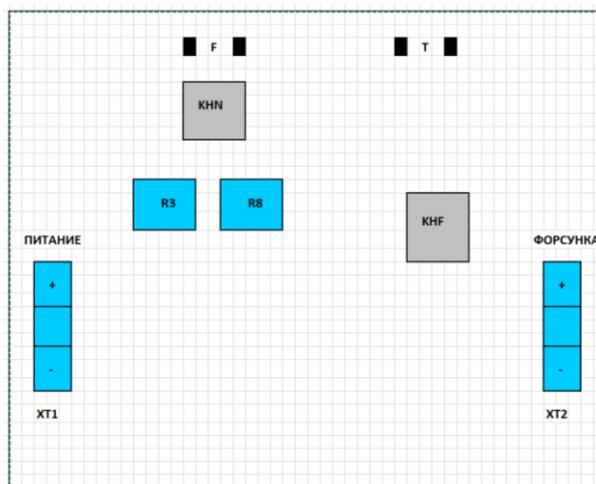


Рисунок 2.8 – Схема расположения регулировок на плате управления форсункой. Обозначения на схеме: F - Контакты, на которых измеряется сопротивление резистора R3 (при нажатой кнопке КНН). Т - Контакты, на которых измеряется сопротивление резистора R8 (при нажатой кнопке КНН). КНН - Кнопка без фиксации, отключающая резисторы R3 и R8 от схемы для измерений их сопротивления. КНФ - Кнопка с фиксацией, переключающая диапазон частот генератора. R3 - Резистор, задающий период колебаний генератора в миллисекундах (график 1), на графике 2, соответственно, частота импульсов в герцах. R8 - резистор, задающий длительность открытия форсунки в миллисекундах (график 3). Черная линия на графиках соответствует нажатой кнопке КНФ, красная - отжатой.

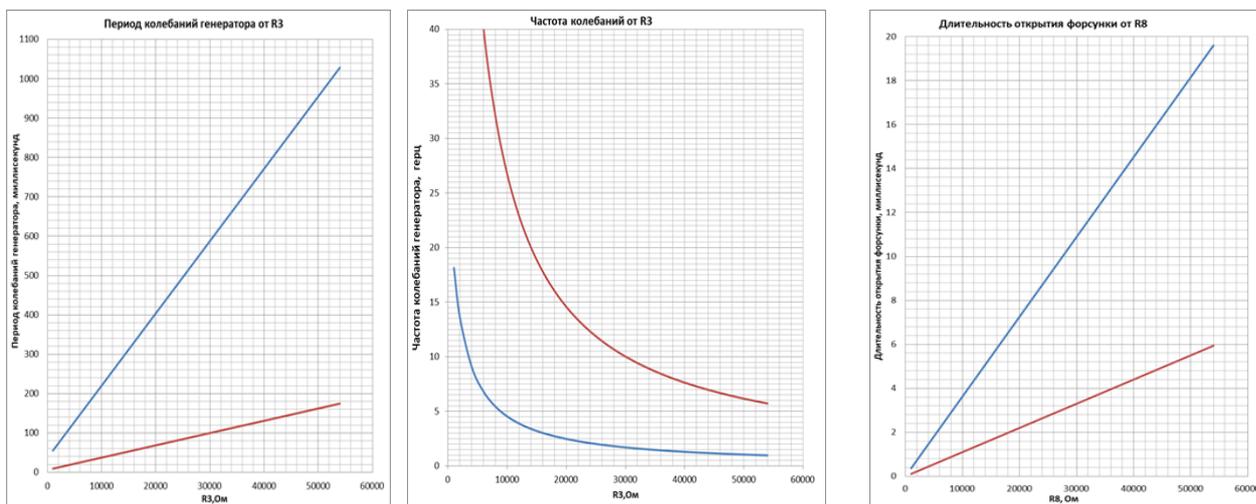


Рисунок 2.9 – Калибровочные графики для управления форсункой. График 1 – Период колебаний генератора от R3, График 2 – Частота колебаний от R3, График 3 – Длительность открытия форсунки.

2.2 Формирование условий эксперимента

Конкретные условия синтеза углеродных наноматериалов в плазменных струях обеспечиваются подбором оптимальных комбинаций свойств и расхода плазмообразующей среды, свойств и расхода углеродсодержащих компонентов, давления в системе, тока дуги и скорости охлаждения получаемого углеродного пара. Варьирование этих параметров в широком диапазоне достигается при:

- одновременном вводе углеродсодержащих компонентов и плазмообразующего газа в плазмотрон, что позволяет проводить пиролиз углерода не только в струе плазмы, но и в области существования дугового разряда, что снижает, например, требования к размерам твердых частиц исходных материалов;
- независимом регулировании расхода углеродсодержащих компонентов, плазмообразующего газа и мощности плазмотрона;
- одновременном изменении давления и скорости плазменного потока;
- высоким ресурсом катода плазмотрона, изготовленного из меди с вольфрамовой вставкой.

2.2.1 Материалы плазмообразующей системы

В качестве углеродсодержащих компонентов в данной работе были использованы твердые, жидкие и газообразные материалы. Из твердых материалов применялась ультрадисперсная сажа, полученная пиролизом ацетилена при синтезе фуллеренов (фуллеренсодержащая сажа, рис.2.10а). Пиролиз сажи проводился в присутствии активных металлов Со (порошок кобальтовый ПК-1у,

ГОСТ 9721-79), Ni (порошок никелевый, химический состав, размер частиц и насыпная плотность соответствуют действующему ГОСТ 9722-97, рис. 2.10 б), соединений Y_2O_3 (оксид иттрия порошок ИтО-В, ТУ 48-4-524-80, рис. 2.8 в) и $Fe(CO)_5$ (карбонильное железо ОСЧ 13-2, ГОСТ 13610-79, рис. 2.10 г).

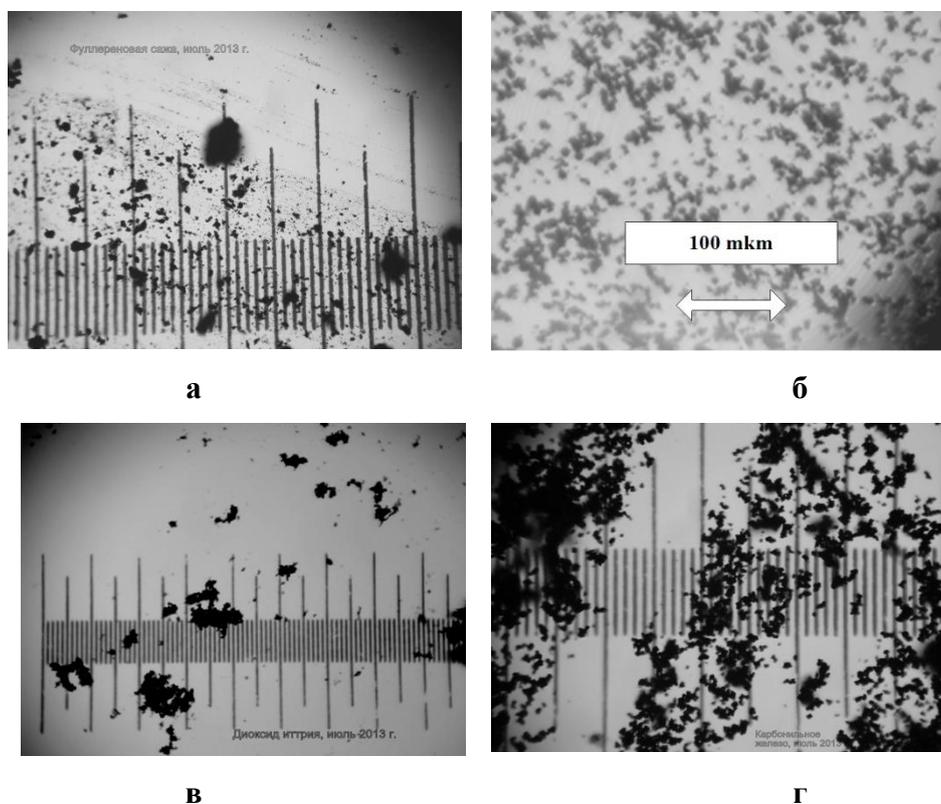


Рисунок 2.10 – Дисперсность частиц: фуллереновой сажи (а), никеля (б), оксида иттрия (в) и карбонильного железа (г).

Из жидких источников использовался спирт медицинский, чистотой 92 % (этанол).

Для исследования влияния водорода на синтез УНС использовались углеводороды с разным соотношением С:Н. Применены алифатические углеводороды C_3H_8 , C_4H_{10} , CH_4 и непредельный углеводород C_2H_2 . Сжиженные углеводороды приобретались в баллонах с соответствующими редукторами. Использовались наиболее распространенные емкости: 50 литровый баллон под техническую смесь из пропана – бутана, 50 литровый баллон под метан и 10 литровый под ацетилен. В экспериментах использовалась смесь из пропана с бутаном C_3H_8/C_4H_{10} с соотношением = 70:30. Метан (CH_4) применен чистый (99,99 %) и технический (99,9% компримированный для двигателей внутреннего сгорания). Ацетилен (C_2H_2) использовался в растворенном виде, марки Б, 2 сорт (99,1%). Растворенный ацетилен представляет собой раствор ацетилена, находящийся под давлением в баллоне в ацетоне, равномерно распределенного в пористой массе.

В качестве плазмообразующих газов использовались: гелий марки А, азот технический (99,96 %) и особой чистоты марки ОСЧ (99,999 %), аргон технический марки В (99,90 %) и чистый марки А (99,99 %).

Выбор материалов был обусловлен их доступностью и соответствием предъявляемым к ним требованиям.

2.2.2 Операции по запуску и работе на установке

Для установления конкретных условий проведения эксперимента на установке разработана последовательность операций, представленная в таблице 2.1. Первым этапом работ является введение на компьютере значений тока дуги, тип рабочего газа, тип источника углерода, расход рабочего газа и давление в системе, которые поддерживаются постоянными в течение эксперимента. Далее включается водяное охлаждение по 6 контурам по схеме на рис.2.4. Контроль температуры воды осуществляется по датчикам ВК1 – ВК6. Установление давления в вакуумной камере происходит в два этапа: первоначально откачивается весь воздух (до 77 Торр – предельное значение для водокольцевого насоса), а затем воздух нагнетается до требуемого значения, контролируемого с помощью датчика ЗРУ. Рабочий газ выбирается либо из гелия, аргона или азота, либо создается смесь из гелия с азотом или аргона с азотом. Соотношение подбирается экспериментально. Расход рабочего газа устанавливается по двум датчикам 1PYDY и 1PY. Включение плазмотрона на рабочем газе происходит одновременно с установлением давления в вакуумной камере. Контроль давления газа перед входом в плазмотрон проводится по манометру РУ. В дальнейшем весь эксперимент контролируется этим манометром. При резком повышении давления (свыше 0.6 делений) плазмотрон отключается. Как правило, это связано с сужением протока для рабочего газа за счет образования углеродных отложений. После запуска плазмотрона происходит прогрев вакуумной камеры. Время прогрева составляет 1-3 мин. Контролируется по выравниванию температур на ВК1 – ВК6. Когда достигнуто выравнивание всех температур на установке к рабочему газу подмешивается смесь из дозирующего газа (гелий, аргон или азот) и твердого или жидкого источника углерода. Давление газа регулируется датчиками 2PYDY и 2PY. При использовании углеводородов в качестве источника углерода вместо дозирующего газа в нить подключается баллон с углеводородом. Продолжительность эксперимента составляет от 5 до 20 мин. По истечении времени эксперимента выключается плазмотрон и сбрасывается давление в системе. Перекрывается вода. Через три часа в камере устанавливается температура порядка 80 °С. Контроль температуры в камере осуществляется с помощью термопар ХА. Образцы извлекаются после полного охлаждения камеры до комнатной температуры.

Таблица 2.1 – Последовательность выполнения операций при работе на установке.

п/п	Операция	Регистрируемые параметры	Примечание
1	Включение электропитания и компьютера		
2	Ввод параметров эксперимента в компьютер. Установка интервала регистрации		
3	Включение охлаждающей воды	Температура воды (ВК1 – ВК6)	Датчики температуры ВК1 – ВК6
4	Включение вакуумного насоса	Давление в камере (ЗРУ)	Датчики температуры ВК1 – ВК6. Датчик давления ЗРУ
5	Установка рабочего давления в камере	Температура воды (ВК1 – ВК6). Давление в камере (ЗРУ). Давление газа перед дифференциальным манометром (1РУ). Расход плазмообразующего газа (1РУDY) Давление дозирующего газа перед дифференциальным манометром. (2РУ)	Датчики температуры ВК1 – ВК6. Датчик давления ЗРУ. Дифференциальный манометр 1РУDY. Датчик давления 2РУ.
6	Установка рабочего режима расхода плазмообразующего газа	Температура воды (ВК1 – ВК6). Давление в камере (ЗРУ). Давление газа перед дифференциальным манометром (1РУ). Расход плазмообразующего газа (1РУDY) Давление дозирующего газа перед дифференциальным манометром. (2РУ)	Датчики температуры ВК1 – ВК6. Датчик давления ЗРУ. Датчик давления (1ЗРУ). Дифференциальный манометр (расход) 1РУDY. Датчик давления 2РУ.
7	Включение плазмотрона	Ток, напряжение дуги. Температура воды (ВК1 – ВК6). Давление в камере (ЗРУ). Давление газа перед дифференциальным манометром (1РУ). Расход плазмообразующего газа (1РУDY) Давление дозирующего газа перед дифференциальным манометром. (РУ)	Вольтметр, амперметр Датчики температуры ВК1 – ВК6. Датчик давления ЗРУ. Датчик давления (1РУ). Дифференциальный манометр (расход) 1РУDY. Датчик давления 2РУ..
8	Установка рабочего режима расхода дозирующего газа	Ток, напряжение дуги. Температура воды (ВК1 – ВК6). Давление в камере (ЗРУ). Давление газа перед дифференциальным	Вольтметр, амперметр Датчики температуры ВК1 – ВК6. Датчик давления ЗРУ. Датчик давления (1РУ).

		манометром (1PY). Расход плазмообразующего газа (1PYDY) Давление дозирующего газа перед дифференциальным манометром. (PY 2) Расход дозирующего газа (2PDY)	Дифференциальный манометр (расход) 1PDY. Датчик давления 2PY. Дифференциальный манометр (расход) 2PDY
9	Рабочий режим	Ток, напряжение дуги. Температура воды (BK1 – BK6). Давление в камере (ЗРУ). Давление газа перед дифференциальным манометром (1PY). Расход плазмообразующего газа (1PYDY) Давление дозирующего газа перед дифференциальным манометром. (2PY) Расход дозирующего газа (2PDY)	Вольтметр, амперметр Датчики температуры BK1 – BK6. Датчик давления ЗРУ. Датчик давления (1PY). Дифференциальный манометр (расход) 1PYDY. Датчик давления 2PY. Дифференциальный манометр (расход) 2PDY
10	Выключение дозирующего газа	Ток, напряжение дуги. Температура воды (BK1 – BK6). Давление в камере (ЗРУ). Давление газа перед дифференциальным манометром (1PY). Расход плазмообразующего газа (1PYDY) Давление дозирующего газа перед дифференциальным манометром. (2PY)	

2.2.3 Электрофизические параметры плазмотрона постоянного тока

В первую очередь в экспериментах в плазмохимическом реакторе определялся диапазон устойчивого горения дуги при различных типах плазмообразующего газа, а также пути увеличения мощности плазмотрона. Мощность можно увеличить двумя путями: усилить рабочий ток, что снизит ресурс работы катодного узла, или ускорить падение напряжения на дуге, что требует изменения конструкции плазмотрона. Конструкция плазмотрона уже модернизирована, поэтому варьировался рабочий ток. Интервал изменения значений находится в диапазоне от 150 до 450 А. Нижняя граница - 150 А обусловлена тем, что это предельное значение, при котором зажигается дуга. И соответствует минимальному

напряжению между электродами 30-35 В, необходимому для зажигания дуги [218,222]. При значении тока более 450 А резко снижается ресурс комбинированного катода, выгорает вольфрамовая вставка и особенно быстро при работе плазмотрона на азоте.

Интервал давлений 100-710 Торр обусловлен характеристиками применяемого насоса, позволяющему откачивать воздух в вакуумной камере до 77 Торр и нагнетать – до атмосферного. В этом интервале давлений вольтамперные характеристики плазмотрона постоянного тока при работе на гелии, аргоне и азоте являются восходящими (рис. 2.11). Конструкция плазмотрона обеспечивает восходящие характеристики и при использовании смесей рабочих газов (рис.2.11). Значение тока для экспериментов определялось таким образом, чтобы его значение при любых давлениях было на восходящем отрезке. Ток 400А устанавливался при использовании в экспериментах в качестве рабочего газа – гелия, для азота значение тока составляло 200-300 А, а для аргона использовался диапазон 300-350 А. Характерное напряжение горения дуги на рабочем газе изменялось в диапазоне от 35 до 60 В. Мощность плазмотрона варьировалась в пределах 11-45 кВт.

На рис 2.12 (а-в) представлены результаты исследования напряжения и тока дуги при 350 Торр при использовании в качестве рабочих газов гелия (расход 0.75 г/с), азота

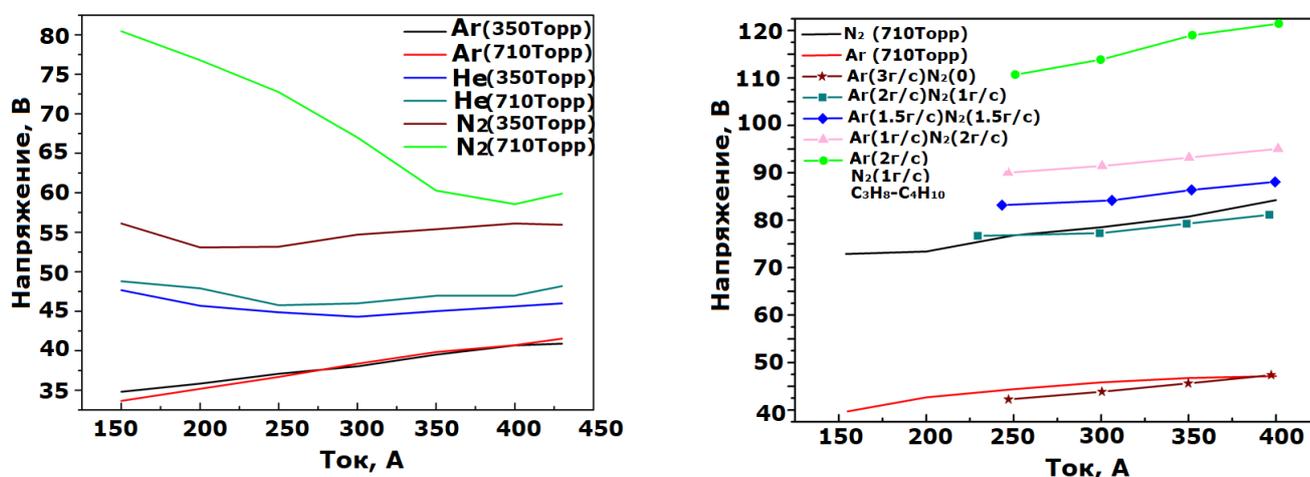


Рисунок 2.11 – Зависимость напряжения от силы тока при использовании рабочих газов: аргон, гелий и азот и их смесей при давлении среды 350 и 710 Торр.

(расход 2 г/с) и аргона (расход 3.5 г/с) и вихревой рециркуляционной зоны, представленной на рис 2.3 (г), а на рис. 2.12 (г) приведены типичные характеристики при введении жидкого (C₂H₅OH) и газообразного (C₂H₂) источника углерода в азот. Из рис 2.12 видно, что на графиках зависимости напряжения от времени наблюдаются плато. Их образование связано с переходом с одного газа на другой (рис 2.12 (а-в), когда зажигание дуги осуществлялось на более дешевом газе, или, когда закончился рабочий газ и проведен переход на новый баллон. Отсутствие ступени обусловлено работой на одном газе. Появление третьей ступени на рис. 2.12 (г) связано с введением источника

углерода.

В целом, проведенные исследования показали, что мощность плазматрона повышается при введении прекурсора углерода от 11 кВт (на аргоне) до 42 кВт (на гелии), при этом колебания значений напряжения и тока составляют 5 %, что иллюстрирует устойчивость горения дуги в выбранном диапазоне давлений и расхода рабочего газа.

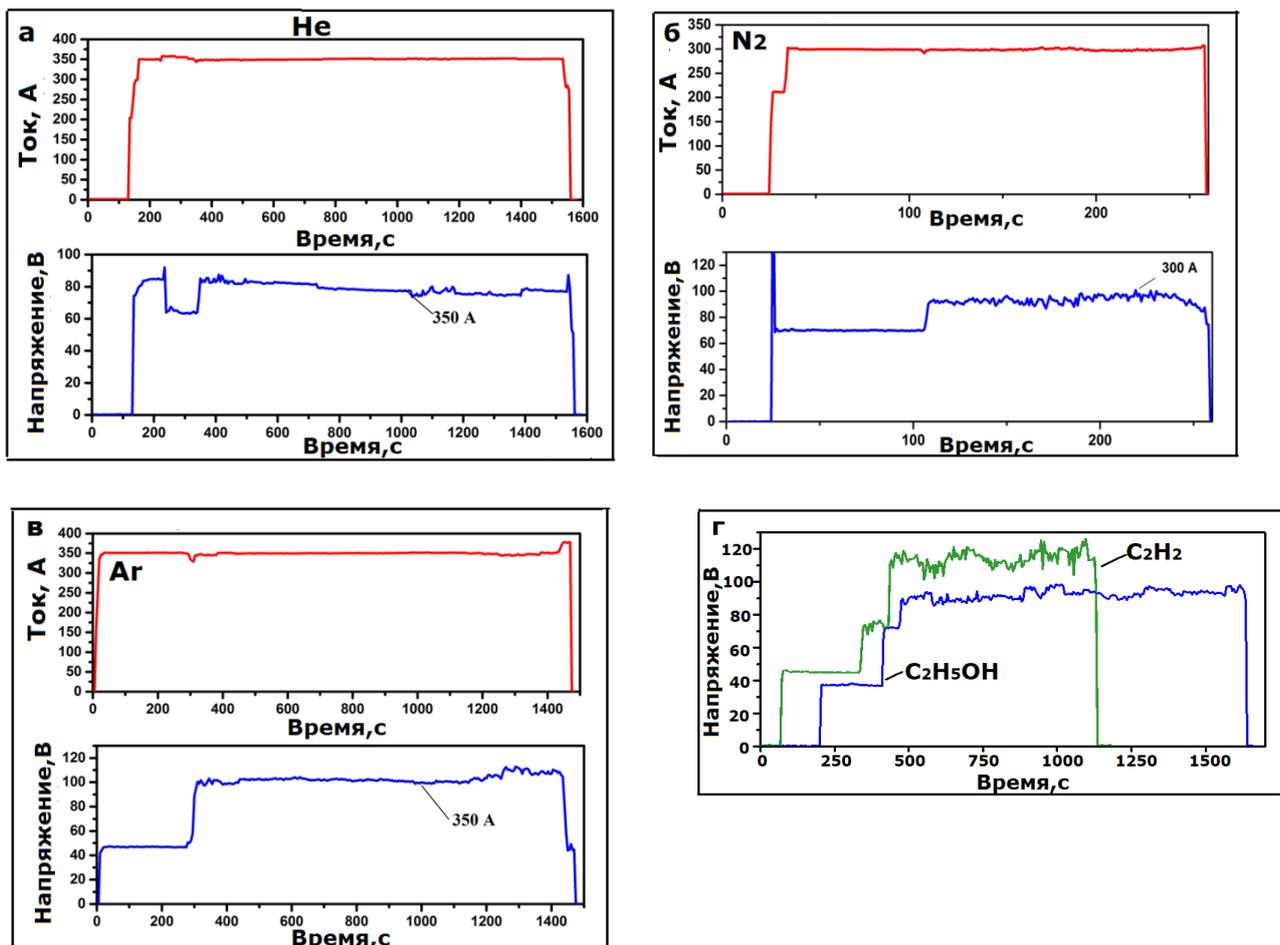


Рисунок 2.12 – Изменение тока и напряжения во времени при работе плазматрона на гелии (а), азоте (б), аргоне (в) и с добавкой к азоту спирта и ацетилена (г). Давление 350 Торр.

2.2.4 Параметры синтеза углеродных наноструктур

Серией экспериментов было установлено, что стабильность плазменных струй достигается путем варьирования мощности плазматрона, химического состава реагентов и их расхода, давления, геометрии вихревой рециркуляционной зоны. В таблице 2.2 приведены оптимальные параметры синтеза в плазменных струях.

Таблица 2.2 – Оптимальные параметры синтеза в плазменных струях плазматрона постоянного тока.

Параметр	Значение
Мощность, кВт	22-42
Ток, А	150-400
Напряжение, В	60-110
Плазмообразующий газ	Гелий, аргон, азот
Расход плазмообразующего газа, г/с	0,5-3,6
Давление, Торр	100-740
Расход твердого углерода, г/с	0.008-0.035
Расход газообразного углеродорода, г/с	0.05-0.37
Расход этанола, мл/мин	0.2-15
Катализатор < 15% по весу	Ni, Co, Y ₂ O ₃
Размер катализатора, мкм	< 10
Время непрерывной работы, мин	20

Таким образом, по типу и мощности плазмотрона, способу ввода исходных материалов, возможности работать в широком диапазоне давлений, экспериментальная установка имеет преимущества перед существующими установками на основе плазмотронов, на которых начаты предварительные исследования синтеза углеродных наноматериалов. Уже достигнутый на установке на настоящий момент уровень испарения сажи и расхода углерода в составе углеводородов позволяет значительно превзойти скорость синтеза скорость образования углеродных наноструктур в существующих устройствах, использующих дуговой разряд между графитовыми электродами или плазмотроны. Учитывая возможность реализации непрерывного режима в течение длительного времени, которое определяется ресурсом катода плазмотрона, фактически показана возможность значительно увеличить производительность получения углеродных наноструктур, и создать непрерывную технологию их синтеза.

2.3 Методы исследования состава плазменных струй

2.3.1 Оптическая эмиссионная спектроскопия плазменных струй

В систему спектральных измерений входят: оптоволоконный спектрометр AvaSpec 2048 (4) со спектральным разрешением $0,1 \div 0,4$ нм в диапазоне $220 \div 1100$ нм, спектрограф MS5204i с ПЗС-матрицей «Andor» (3) на выходе, одноканальный оптоволоконный спектрометр AvaSpec 3648 (5) регистрирующий спектр в диапазоне длин волн 220-1100 нм. Измерения проведены с помощью перемещаемых оптоволоконных световодов (6,7) на отрезке в 20 мм (h) от края анодного сопла (рис. 2.13). Шаг составил 5 мм.

Спектральные исследования носили оценочный характер, так как при создании установки конструктивно не были предусмотрены оптические окна. Поэтому для повышения достоверности

результатов диагностики использовалось два подхода. В первом случае, плазмотрон вынимался из реактора и устанавливался около крышки вакуумной камеры, а во втором случае, съемка велась в промежутке, созданном между приподнятой крышкой над вакуумной камерой.

Спектры излучающих (возбужденных) атомов, ионов и молекул получены при одновременной поперечной регистрации. У спектральных линий анализировалась их интенсивность и контур. С помощью калибровки интенсивностей определялись абсолютные значения заселенности излучающих состояний атомов и ионов. Из контуров определялись концентрации электронов n_e и температуры тяжелых частиц (атомов и ионов) T_g . Электрические измерения проводились для определения энерговклада. Таким образом, анализ спектров излучения плазменных струй, позволяет получить: распределения по электронным, колебательным и вращательным степеням свободы частиц, их относительное пространственное расположение и характеристические температуры. В отличие от проведенных ранее оптических исследований [218, 222], в которых изучалась плазма инертного газа в области разряда, при синтезе наноструктур исследовалась плазменная струя инертного газа с углеродсодержащими компонентами.

Для расчета температуры электронов использовался метод “больцмановской экспоненты” [230,231]. При построении зависимости на графике по оси ординат откладывались относительные заселённости излучающих состояний атомов, отнесённые к статистическим весам соответствующего энергетического уровня в логарифмическом масштабе, а по оси абсцисс - энергии возбуждения этих уровней.

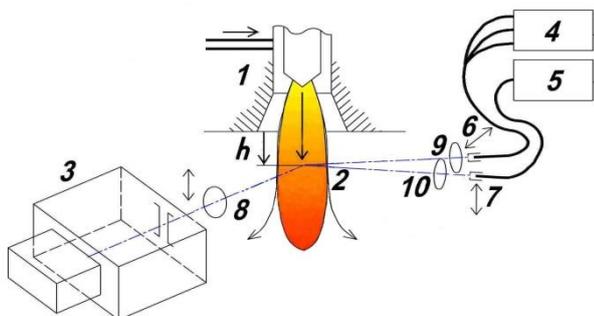


Рисунок 2.13 – Схема измерений. Обозначения: 1- плазмотрон; 2- плазменная струя; 3 - спектрометр MS-257 с камерой Andor; 4 – спектрометр AvaSpec 2048; 5 – спектрометр AvaSpec 3648; 6,7 – оптоволоконные световоды с возможностью перемещения; 8, 9, 10 – конденсоры; h - расстояние от края сопла.

Температура электронов (T_e) определяется как арктангенс угла наклона прямой, аппроксимирующей массив экспериментальных значений относительных населенностей возбужденных состояний атома:

$$T_e = \frac{E_i - E_k}{\ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) - \ln\left(\frac{n_k}{g_k}\right)} = \frac{E_i - E_k}{\ln\left(\frac{n_i g_k}{n_k g_i}\right)}, \quad (2.2)$$

где E_i , E_k - энергии возбуждения, i и k – индексы точек, отмечаемых на прямой.

Измерение концентрации электронов n_e было выполнено с использованием полуширины спектральных линий гелия, в уширении которых основную роль играет Штарк – эффект [232-234]. Штарковская полуширина линий оценивалась по формуле

$$\delta\lambda_{st} = \alpha_{st} \cdot n_e \quad (2.3)$$

Для ионов гелия может быть линейный Штарк - эффект

$$\delta\lambda_{st} = \alpha_{st} \cdot n_e^{2/3} \quad (2.4)$$

Выражая из формул (2.3, 2.4) n_e и подставляя экспериментально определенные лоренцевы (штарковские) составляющие полуширины зарегистрированных фойгтовских контуров спектральных линий, можно получить картину распределения концентрации электронов по радиусу струи.

2.3.2 Методы численного анализа состава газовой фазы плазменной струи

Для моделирования течения плазменного потока, сопровождающегося химическими реакциями, должны использоваться термодинамические расчеты и химическая кинетика совместно с теорией нуклеации и роста частиц [235]. В связи с многофакторностью плазмохимического синтеза УНС с помощью плазмотронов в настоящее время этот подход только разрабатывается. Поэтому в данной работе был проведен только термодинамический анализ и численный расчет химической кинетики состава газовой фазы.

2.3.2.1 Термодинамический анализ состава газовых предшественников углеродных наноструктур

Термодинамический анализ проведен для равновесного состава газовой фазы при варьировании в широком диапазоне температуры, давления и компонентов исходной плазмообразующей системы, разработана компьютерная программа с учетом работ [236] и [237] (сравнительное рассмотрение различных методов проведено в работе [238]). Алгоритм расчета основан на минимизации функции Гиббса ($G = F^*T$) в пространстве координат реакций с учетом всех возможных состояний вещества - газового (включая ионизацию) и конденсированного (жидкого, твердого) методом последовательного приведения реакций, дополненным схемой оптимизации базиса. На каждом шаге решается уравнение закона действующих масс для одной реакции. Газовая фаза рассматривается как смесь идеальных химически реагирующих и ионизирующихся газов. Для конденсированного состояния используется модель нерастворимых чистых веществ. Термодинамические свойства индивидуальных веществ импортируются из банка ИВТАНТЕРМО [239].

Квазиодномерная изобарическая модель струи из плазматрона без закрутки в предположении локального термодинамического равновесия.

Предположение локального термодинамического равновесия принято для упрощения задачи моделирования течения плазмы в рассматриваемом диапазоне давлений [240-243], в противном случае задача переходит в другой класс по сложности.

За основу приняты уравнения неразрывности и энергии двумерного осесимметричного течения при постоянном давлении и нулевой тангенциальной скорости:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r v) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) = 0 \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r v h_0) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u h_0) = -q_R + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial h_0}{\partial r} \right) \quad (2.6)$$

где q_R - выход излучения, μ -коэффициент динамической вязкости и Pr - число Прандтля. Предположение о постоянстве давления имеет смысл при числах Маха, близких к нулю, поэтому энтальпия торможения h_0 здесь идентична статической энтальпии.

Было предположено, что, струя ограничена поверхностью тела вращения, по оси которого сохраняется расход, а на поверхности справедливы нулевые граничные условия для компонент скорости. Благодаря этому предположению в каждой точке осевой координаты струя имеет конечные значения радиуса R и площади поперечного сечения F . В результате интегрирования по радиусу уравнения приобретают следующий вид:

$$\rho r v \Big|_0^R + \int_0^R \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) r dr = 0 \quad (2.7)$$

$$\rho r v h_0 \Big|_0^R + \int_0^R \frac{\partial}{\partial x}(\rho u h_0) r dr = - \int_0^R q_R r dr + \left(r \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial h_0}{\partial r} \right) \Big|_0^R \quad (2.8)$$

Первые члены в уравнениях (2.7) и (2.8) равны нулю, потому что компонента скорости v равна нулю как при $r=0$, так и при $r=R$. Второй член (2.7) с использованием формулы производной определенного интеграла с переменным пределом интегрирования преобразуется к виду:

$$2\pi \int_0^R \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) r dr = \int_0^F \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) df = \frac{\partial}{\partial x} \int_0^F \rho u df - \rho u \Big|_{f=F} \frac{\partial F}{\partial x} \quad (2.9)$$

Здесь член с производной от F исчезает по причине равенства нулю компоненты скорости u на границе. Аналогичным образом преобразуется второй член левой части (2.10):

$$2\pi \int_0^R \frac{\partial}{\partial x}(\rho u h_0) r dr = \int_0^F \frac{\partial}{\partial x}(\rho u h_0) df = \frac{\partial}{\partial x} \int_0^F \rho u h_0 df \quad (2.10)$$

При введении коэффициентов неоднородности α_u и α_h по отношению к параметрам на оси струи, как

$$\alpha_u = \int_0^1 \frac{\rho u}{\rho^0 u^0} d\eta \quad \text{и} \quad \alpha_h = \int_0^1 \frac{\rho u h_0}{\rho^0 u^0 h_0^0} d\eta \quad (2.11)$$

тогда форма уравнений принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} \rho^0 u^0 F \alpha_u = 0 \quad \rho^0 u^0 F \alpha_u = G \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (G h_0^0 \alpha_h / \alpha_u) = -Q_R - Q_C \quad (2.13)$$

где : G - расход, Q_R и Q_C - радиационный и конвективный потери тепла, которые отвечают за соответствующие члены в уравнении (2.8) и определяются стандартными для одномерной газодинамики формулами:

$$Q_R = k_R k_{SB} (T^4 - T_w^4) \Pi \quad (2.14)$$

$$Q_C = k_C St \rho^0 u^0 c_p (T - T_w) \Pi \quad (2.15)$$

$$St = 0.0126 Re^{-0.25} \quad Re = \frac{\rho^0 u^0 \delta^{**}}{\mu} \quad \delta^{**} = 0.0975 R \quad (2.16)$$

где Π - периметр поперечного сечения, T_w - температура окружающей среды, T - температура на оси струи, k_{SB} - постоянная Стефана-Больцмана, St - число Стантона, Re - число Рейнольдса, k_R , k_C - подгоночные коэффициенты.

Коэффициенты неоднородности (2.11) были заданы с помощью степенных профилей:

$$\frac{\rho u}{\rho^0 u^0} = 1 - \eta^\alpha \quad \text{и} \quad \frac{\rho u h_0}{\rho^0 u^0 h_0^0} = 1 - \eta^\beta \quad (2.17)$$

и в результате:

$$\alpha_u = \frac{\alpha}{\alpha + 1} \quad \text{и} \quad \alpha_h = \frac{\beta}{\beta + 1} \quad (2.18)$$

Таким образом, модель описывается одним дифференциальным уравнением (2.13) относительно фазовой координаты y :

$$y = G h_0^0 \alpha_h / \alpha_u \quad (2.19)$$

Алгоритм расчета параметров течения в зависимости от y при заданных значениях расхода G и давления p выглядит следующим образом:

$$h_0^0 = y / (G \alpha_h / \alpha_u) \quad T = f(p, h_0^0) \quad \rho^0, \mu, c_p = f(T, p) \quad (2.20)$$

Эти соотношения реализуются программой расчета равновесия и термодинамических свойств многокомпонентных систем. Для конкретизации скорости и площади поперечного сечения из (2.10) задаем профиль скорости, например, в виде:

$$u^0 = \frac{u_0^0}{1 + k_u x / L} \quad (2.21)$$

где u_0^0 - начальная осевая скорость, L - расчетная длина струи, k_u - подгоночный коэффициент.

С введением k_u число подгоночных коэффициентов, или идентифицируемых параметров модели, увеличивается до 5: $k_R, k_C, k_u, \alpha, \beta$.

Углеродные структуры, как индивидуальные вещества, в схеме расчета термодинамического равновесия.

В базе данных ИВТАНТЕРМО углерод присутствует в виде конденсированного вещества (графит) и газовых молекул, содержащих от одного до 5 атомов. В высокотемпературном диапазоне чистый углерод находится в виде атома и иона углерода. При низких температурах появляется конденсированная фаза – графит. Опыт показывает, что многоатомные молекулы углерода появляются и исчезают только в переходной зоне. В упрощенной кинетике образования углеродных структур [244, 245] рассматриваются 7 компонент: C, C2, C3, C40 (effective carbon cluster), C60 (фуллерен), C80 (soot) и C999(carbon nanotube). В работе [246] с учетом данных C.D.Scott [244] приведены аппроксимационные коэффициенты для расчета теплоемкости, энтальпии и энтропии для индивидуальных веществ, которых нет в ИВТАНТЕРМО - C40, C60, C80 и C999. В таблице 2.3 эти коэффициенты приведены в стандарте NASA, как в [246], и в виде, преобразованном под стандарт ИВТАНТЕРМО.

Таблица 2.3 – Аппроксимационные коэффициенты для расчета термодинамических свойств углеродных структур C40, C60, C80 и C999.

	В стандарте NASA						
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	b_1	b_2
C40	1.18E2	0	0	0	0	2.52E5	-6.16E2
C60	1.78E2	0	0	0	0	3.02E5	-9.43E2
C80	2.38E2	0	0	0	0	3.51E5	-1.27E3
C999	5.00E-1	0	0	0	0	1	1
	В стандарте ИВТАНТЕРМО						
	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7
C40	2933	981.1	0	-238.8	0	0	0
C60	4310	1480	0	-295.2	0	0	0
C80	5688	1979	0	-350.8	0	0	0
C999	42.45	4.157	0	-0.1247	0	0	0

Принимаем идентифицируемые параметры модели для одной экспериментальной точки равными:

$$k_R = 0.1 \quad k_C = 1 \quad \alpha = 3 \quad \beta = 1.2$$

Полученные результаты термодинамического анализа использовались в качестве начальных для моделирования химической кинетики.

2.3.2.2 Анализ кинетических процессов в газовой фазе плазменных струях

Для анализа кинетических процессов, инициированных в электродуговом плазмотроне в плазмообразующей смеси инертный газ/углеводород, была использована кинетическая система из 712 реакций и 105 компонентов и программный комплекс РАДИКАЛ [247-250], которая описывает конверсию различных углеводородов, в том числе и метана. Эта система тестировалась на экспериментах, проведенных в ударных трубах и закрытых объемах для смесей, содержащих метан, этан, пропан. РАДИКАЛ ранее успешно использовалась для задач очистки выхлопных газов от токсичных примесей в проточных реакторах, где процессы очистки инициировались стримерными разрядами.

2.3.3 Газохроматографическое исследование состава выхлопных газов

Состав газовой фазы продуктов конверсии углеводородов определялся методом газовой хроматографии (ГХ - GC). Для сведения баланса по элементам C, H, O анализировалась смесь исходных компонентов, прошедшая через реактор в условиях отсутствия генерации плазмы и после разложения ее в разрядном промежутке.

Газообразные продукты конверсии метана, ацетилена и пропан-бутановой смеси исследовались следующим образом.

Анализ перманентных газов – водорода, кислорода, азота, CO, а также метана проводился на капиллярной колонке с молекулярными ситами Molsieve 5A, детектором служил микрокатарометр (μ TCD). Для количественного определения водорода использовался газ-носитель аргон.

Анализ легких углеводородов от метана до бензола и толуола проводился на капиллярной колонке с оксидом алюминия Al_2O_3/KCl PLOT, в качестве детектора использовался пламенно-ионизационный (ПИД или FID) детектор.

Альтернативный анализ легких углеводородов вместе с легкокипящими кислородсодержащими органическими веществами (оксигенатами), например, метиловым спиртом, проводился на капиллярной колонке с полимерным сорбентом PoraBOND Q, был использован пламенно-ионизационный детектор.

Анализ CO_2 и паров H_2O , а также суммарное определение аргона, кислорода, азота и CO проводился на набивной колонке с полимерным сорбентом HayeSepQ, детектором служил катарометр. В качестве газа-носителя использовался гелий.

2.4 Характеризация синтезированных материалов

Для исследования углеродных наноструктур были применены практически те же методы структурного и химического анализа, что и для исследования обычных кристаллических материалов. Особенность заключается в предъявлении повышенных требований к разрешающей способности методов, а именно, должна быть возможность исследовать участки поверхности образцов с размерами менее 100-200 нм. Основным инструментом для исследования размера, формы и пространственной организации таких образцов является прямое визуальное наблюдение с помощью электронного луча с малой длиной волны [251]. Углеродные наноструктуры, синтезированные в объеме плазменных струй, обладают особой топологией дефектов, обусловленной свободной ориентацией, наличием разного числа слоев и воздействием соседних структур. Для полной их идентификации одного визуального наблюдения недостаточно, оно должно быть дополнено комплексом спектральных методов, методами термического анализа, а в рамках конкретного применения должны быть исследованы функциональные свойства, такие как, например, пористость, удельная поверхность, проводимость. К. Новоселов и А. Гейм [23,252] впервые применили набор методов для исследования электронных свойств монокристаллических пленок графена. Описание морфологии 1-3 слойного графена, как чешуйки, было получено из визуального наблюдения фотографии пленки и изображения, полученного с помощью атомно-силового микроскопа на поверхности SiO₂.

2.4.1 Методы исследования структурно-морфологических свойств

Образцы, синтезированные в плазменных струях, представляли собой порошок черного цвета, который исследовался без обработки (УЗ, отжиг или химическими соединениями), с тем чтобы можно было установить зависимость между свойствами этих образцов и условиями их получения.

Сканирующая электронная микроскопия использовалась для получения объемного изображения синтезированных материалов для исследования морфологии наночастиц. Это: топография поверхности наночастиц (размер, форма, пространственная организация), наличие дефектов кристаллической структуры, наличие микропримесей. пространственная организация [253]. Сканирующие электронные микроскопы: Hitachi S5500, оснащенный полевой эмиссионной пушкой, работающей с ускоряющими напряжениями 5-30 кВ и с технологией in-lens (режимы DF-STEM, BF-STEM и SE), "LEO912 AB OMEGA" (Carl Zeiss, Германия), MIRA 3 TESCAN с автоэмиссионным катодом Шоттки в режиме высокого вакуума. Растровые электронные микроскопы: Nova NanoSem 650, PHILIPS XL-30 с системой энергодисперсионного анализа.

Энергетически-дисперсионная рентгеновская спектроскопия использовалась с целью идентификации химических элементов при помощи закона Мозли и определения их количественного содержания (Nova, Philips). Определяется состав того участка образца, куда в

данный момент направлен узкий пучок электронов. Ещё одно достоинство EDS-анализа заключается в том, что этот вид анализа не требует каких-либо реагентов. Этот метод был особенно полезен для определения в образцах атомов металла [254].

Просвечивающий микроскоп Titan Themis™ использовался для получения информации при очень больших увеличениях участков образца, в которых видны плоскости кристаллической решетки [255].

Объекты прикреплялись к предметному столику микроскопа электропроводным скотчем.

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировали на спектрометре Ntegra Spectra, с использованием DPSS лазера (зеленого) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм. Спектры снимались в диапазоне от 100 до 3000 см⁻¹ в нескольких точках поверхности образцов. Выходная мощность лазерного пучка составляла 22 мВт и регулировалась с помощью нейтрального фильтра переменной плотности (ND-фильтр), чтобы избежать отжига образцов лазером. Анализ формы линий рамановских пиков на спектрах позволяет исследовать природу разупорядоченности в кристаллической решетке наночастицы, в том числе, вызванную краевыми и точечными дефектами [256-260].

Исследование термостабильности образцов, в отличие от обычного подхода, когда используется только термогравиметрия (ТГ) (изменения массы с повышением температуры) [261], впервые проводилось синхронно: ТГ дополнено дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) (термоанализатор STA 409PC Luxx, NETZSCH) и анализом компонентов газовой фазы (квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C Aeolos, NETZSCH). Преимущество такого подхода заключается в том, что изменение массы (ТГ), тепловые эффекты (ДСК) и состав газовой фазы измеряются на одном образце за одно измерение в одной системе. Это позволяет повысить точность анализа термической стабильности, определить состав наноструктуры и степень ее совершенства. Для исследования образцы нагревались в алуновых тиглях до 1000 градусов Цельсия со скоростью 10 К/мин в динамическом токе атмосферного воздуха (расход 30 мл/мин) и в режиме линейного нагрева со скоростью 5 К/мин в инертной атмосфере (расход аргона 50 мл/мин). Разрешение термовесов составило 2 мкг. В качестве образца сравнения использовался прокаленный оксид алюминия.

Рентгеноструктурные исследования для изучения кристаллической структуры углеродных материалов [262] проведены при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Stoe Stadi P в геометрии θ/θ (образец расположен горизонтально, трубка и детектор перемещаются по кругам гониометра). Режим генератора 40 кВ, 40 мА, 1 Cu K α , монохроматор на вторичном пучке, точечный сцинтилляционный детектор. Съемка с шагом 0.1 θ в интервале 2 θ 4–64 θ , время регистрации в точке 6 с.

Для рентгеноструктурного анализа использовался также дифрактометр ДРОН-2 (Россия) (CuK α -излучение) в стационарном магнитном поле до 50 кЭ в области температур 10 – 300 К [263].

Для описания химии поверхности углеродных материалов проводилась ИК-спектроскопия [264] на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (Bruker, Германия) в среднем ИК диапазоне (2,5 – 25 мкм) разрешение 2 см⁻¹, 32 скана, спектрометре IFS 66v/S Vacuum FT-IR (Bruker Optics) с разрешением 4 см⁻¹, ИК-Фурье спектрометр PerkinElmer (Фирма "PerkinElmer Inc.", США). Образцы диспергировались в этиловом спирте с помощью УЗ в течение 5 мин. Частота 50 Гц. Затем высушенные образцы смешивались с KBr и из смеси прессовались таблетки.

Химическую структуру поверхности образцов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [265,266] в сверхвысоковакуумной камере (~ 5×10⁻¹⁰ мбар), оборудованной рентгеновским источником (Mg K α , 12.5 kV, 250 W) и полусферическим анализатором энергии Phoibos 150 SPECS Gmb Germany) и при комнатной температуре на спектрометре Theta Probe фирмы ThermoFisher Scientific (Великобритания) с использованием монохроматического излучения Al K α без применения системы нейтрализации поверхностной зарядки. Фотоэлектронные спектры регистрировались в режиме постоянного абсолютного разрешения по энергии с шагом 0.1 эВ. Измерения проводили при давлении в камере анализа ~5*10⁻⁷ Па. Анализируемые спектры были аппроксимированы гауссовым профилем или их суммой, а фон, обусловленный вторичными электронами и фотоэлектронами, испытавшими потери энергии, – прямой линией. Энергетическая шкала спектрометра калибровалась по стандартной методике с использованием следующих значений энергий связи: Cu 2p^{3/2} – 932.7 эВ, Ag 3d^{5/2} – 368.3 эВ и Au 4f^{7/2} – 84.0 эВ. Количественный анализ проводили на основе коэффициентов элементной чувствительности (КЭЧ), значения которых входят в программное обеспечение, представленное производителем. Образцы были закреплены с помощью двусторонней проводящей липкой ленты.

Для определения элементного состава применен метод экспресс – гравиметрии [267] на элементном автоматическом анализаторе (vario MICRO cube), при высокотемпературном сжигании образцов с преобразованием элементов в газообразные продукты и последующем анализе их на стандартном детекторе по теплопроводности в диапазоне концентраций от 100 ppm до 100%.

Впервые для исследования свойств графеновых наночастиц в суспензии применена технология динамического рассеяния света (DLS). Измерение среднего размера частиц (гидродинамического диаметра) проведено в этиловом спирте на анализаторе размера частиц LITESIZER 500 (полупроводниковый лазер 658 нм) фирмы Anton Paar GmbH, Австрия.

2.4.2 Методы исследования функциональных свойств

Впервые для характеризации пористой структуры (объемов пор, радиусов пор, площади поверхности) углеродных наноструктур был использован метод «Лимитированного Испарения» (ЛИ), основанном на анализе кинетики испарения адсорбата из исследуемого материала [268-270], и классический метод БЭТ с использованием низкотемпературной адсорбции азота.

Изотермы адсорбции азота получены на приборе Quantachrome NOVA 3200 при -196°C (77 K). Из данных анализа изотерм адсорбции рассчитаны по методу БЕТ [271] удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам.

Известны уникальные электрофизические характеристики графенового слоя, обусловленные неограниченной свободой перемещения носителей заряда в узком пространстве между «стенками», находящимися друг от друга на кратчайшем атомном расстоянии $\sim 0.35\text{ нм}$. Поэтому в работе использованы различные подходы для их установления.

Для исследования проводимости образца графена использовалась стандартная методика измерений [272]. С двух концов полосками двухстороннего диэлектрического скотча лепесток графена, размером примерно $6\times 2\text{ мм}$, закреплен на текстолитовой подложке размером $10\times 10\text{ мм}$. В вакууме (10^{-2} Торр) методом катодного распыления в аргоне на поверхность образца нанесено два золотых электрода в виде полосок шириной 1 мм , расстояние между ними составило 3 мм . Рисунок электродов сформирован с помощью накладного металлического шаблона. Сопротивление графеновой поверхности между золотыми электродами измерялось с помощью мультиметра MAS-343.

Методы исследования электрохимической кинетики. Потенциостатические измерения проводились в универсальной лабораторной ячейке фильтр-прессной конструкции [273], с противозлектродом из высокоёмкого активированного угля (СН-900, производства Японии), масса которого более чем в 100 раз превышала массу рабочего электрода. Электролитом являлся $0,5\text{M}$ раствор серной кислоты. На графиках и в тексте потенциалы указаны относительно стационарного потенциала активированного угля в данном электролите (около 700 мВ о.в.э.).

Циклические вольтамперограммы снимались для исследования возможности применения электродного материала в состав, которого входят графен и УНТ, для суперконденсатора [274, 191]. Исследования проводились на потенциостате Elins P-30J(M). Методика измерений: Измерения проведены в стеклянной трехэлектродной электрохимической термостатируемой ячейке. Рабочий электрод – углеродный дисковый электрод с нанесенным слоем исследуемого материала. Электрод сравнения – $\text{Hg/HgO}/1\text{M KOH}$. Вспомогательный электрод: платиновая сетка. Были проведены измерения циклических вольтамперограмм в 1 M KOH при 60°C при непрерывной продувке электролита Ar . Суспензия: 2 мг образца в 1000 мкл этанола с добавлением

Nafion в количестве, составляющем 5% от массы образца. Суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне не менее 1 часа, до получения однородных чернил. На дисковый электрод ($S_{\text{геом}}=0,125 \text{ см}^2$) наносили с помощью микродозатора аликвоту суспензии, соответствующей слою материала с загрузкой 200 мкг/см^2 (25 мкг на электрод). Электрод с нанесенным слоем обрабатывали продолжительным циклированием потенциала в интервале $0 \div 1,2 \text{ В}$ о.в.э. со скоростью развертки 100 мВ/с в 1 М КОН при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ и постоянной продувке Ar , до установления стационарного вида кривой. Емкость катализатора рассчитывали делением значения тока, полученного усреднением анодного и катодного ходов циклической вольт-амперограммы, на скорость развертки потенциала.

Для проведения экспериментальных *исследований по сорбции органического красителя (метиленового синего) из воды* использовались следующие режимные параметры:

Раствор (сорбат), с начальной концентрацией 1500 мг/л ($C_{\text{исх}}$), получен при разбавлении 1.5 г ($\pm 0,001 \text{ г}$) метиленового синего классификации ЧДА (ТУ 6-09-29-76) в одном литре дистиллированной воды ГОСТ 6709-72 ($\text{pH} 6.5 \pm 0,5$) при комнатной температуре $T=23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Для проведения экспериментальных исследований по сорбции органического красителя готовились навески полигидрохинона массой 0.03 г (m), а также 30 мл ($V_{\text{исх}}$) раствора начальной концентрацией 1500 мг/л . Равновесная концентрация метиленового синего в растворе составляла 780 мг/л .

Для проведения экспериментальных исследований по сорбции органического красителя (метиленового оранжевого) из воды использовались следующие режимные параметры:

Раствор (сорбат), с начальной концентрацией 1500 мг/л ($C_{\text{исх}}$), получали разбавлением 1.5 г ($\pm 0,001 \text{ г}$) метиленового оранжевого классификации ЧДА (ТУ 6-09-51171-84) в одном литре дистиллированной воды ГОСТ 6709-72 ($\text{pH}=6.5 \pm 0,5$) при комнатной температуре $T=23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Для проведения экспериментальных исследований по сорбции органического красителя готовились навески полигидрохинона массой 0.03 г (m), раствор начальной концентрации 1500 мг/л объемом 30 мл ($V_{\text{исх}}$). Равновесная концентрация метиленового синего в растворе составляла 1095 мг/л .

Образцы полученного продукта известной массы в виде порошка помещались в сеточную корзину с размером ячеек 1 мм^2 и вместе с корзиной опускались в стеклянную емкость, содержащую сорбат со слоем жидкости 5 см . После выдерживания 15 минут сеточную корзину извлекалась из емкости и отстаивалась в течение 30 с . Далее образец взвешивался и по массе в единицах г определяли сорбционную емкость (S) поглощенного вещества.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЙ И АНАЛИЗ ИХ СОСТАВА НА ВЫХОДЕ ИЗ РЕАКТОРА

В данной главе приведены результаты исследования спектрального состава, температуры и концентрации электронов плазмы, возбуждаемой электродуговым разрядом в смешанных потоках из инертного газа (He Ar, N₂) и прекурсора углерода в виде углеводородов (C₃H₈, C₄H₁₀, C₂H₂, CH₄) или этанола (C₂H₅OH), а также результаты газохроматографического анализа отработанных плазмотроном газов.

3.1 Спектроскопическое исследование плазменных струй газоразрядной системы: инертный газ / прекурсор углерода

3.1.1 Параметры плазмы смесей гелий / углеводород

Регистрация спектров проводилась при атмосферном давлении, в диапазоне тока разряда 350 – 400 А и напряжения 60 - 90 В, Расход гелия составил 0.75 г/с. Расход углеводородов приведен в табл.2.2.

В исходном спектре излучения струи гелиевой плазмы (без примесей) в УВИ (ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном) диапазоне присутствуют интенсивные атомные линии HeI 318.7, 447.1, 587.5, 587.5, 667.8, 706.5 нм (рис. 3.1), соответствующие оптическим переходам между возбужденными синглетными и триплетными состояниями атома [275]. Эти линии также наблюдаются в спектрах излучения при введении в плазму гелия углеводородов.

3.1.1.1 Анализ параметров плазмы смеси гелий/пропан-бутан

При добавлении пропан-бутана к гелию в спектре излучения плазмы, снятом на расстоянии 15 и 20 мм от края сопла анода (срез соответствует координате 0), появляются линии атома углерода, водородные линии H_α и H_β, а также широкий набор молекулярных полос Свана и CN (рис. 3.2). В диапазоне длин волн 210 - 620 нм присутствует сильная линия атомарного углерода CI 247.9 нм, более слабые линии атомарной меди CuI 283.7 нм, 324.7 нм и 327.4 нм, появление которых на спектре связано с эрозией медных стенок канала плазмотрона. В диапазоне 570 - 990 нм наблюдаются наиболее интенсивные линии атомарного углерода CI: 711.3 - 712.0 нм, 833.5 нм, 906 - 911 нм, 940.6 и 962 - 966 нм. В данном диапазоне длин волн присутствуют также линии атомарного азота NI 746.8, 821.6, 868.2 нм и кислорода O I 777.0, 844.6 нм. Их наличие объясняется съемкой спектров при атмосферном давлении,

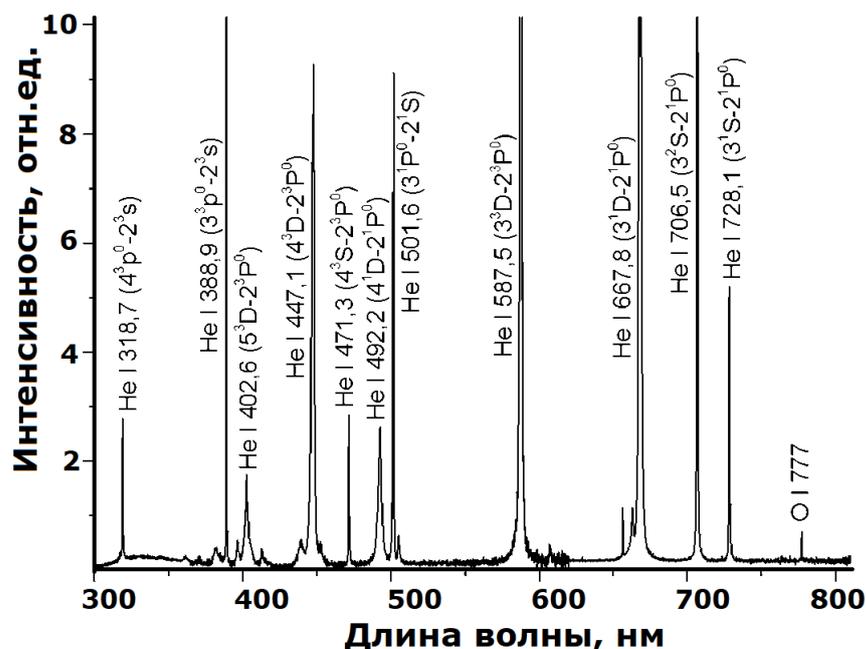
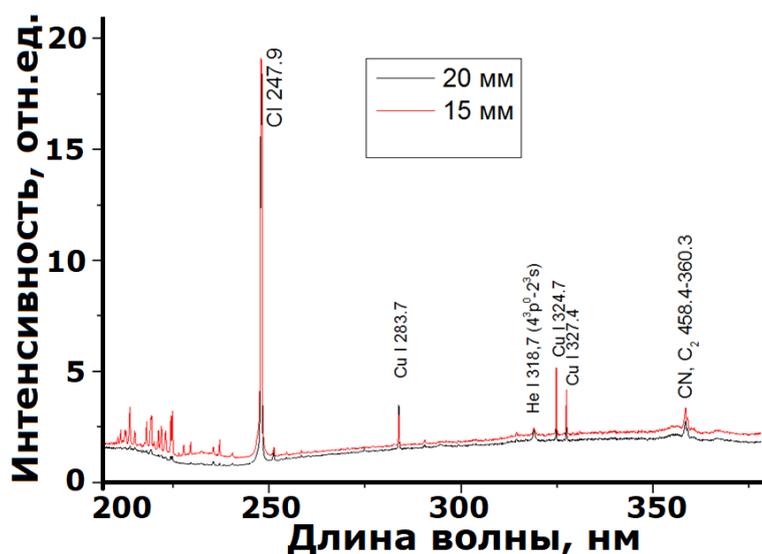


Рисунок 3.1 – Спектр излучения плазменной струи гелия при атмосферном давлении.

По линии HeI 447.1 нм в диапазоне длин волн 350-620 нм была определена концентрация электронов, составляющая $n_e \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

С помощью набора спектров излучения молекулы C_2 в диапазоне длин волн 360-620 нм исследовались изменения колебательной T_V и вращательной T_R температур. Было установлено, что спектры излучения молекул C_2 совпадают с точностью до коэффициента и соответствуют температурам $T_V = T_R = 5000 \text{ К}$.



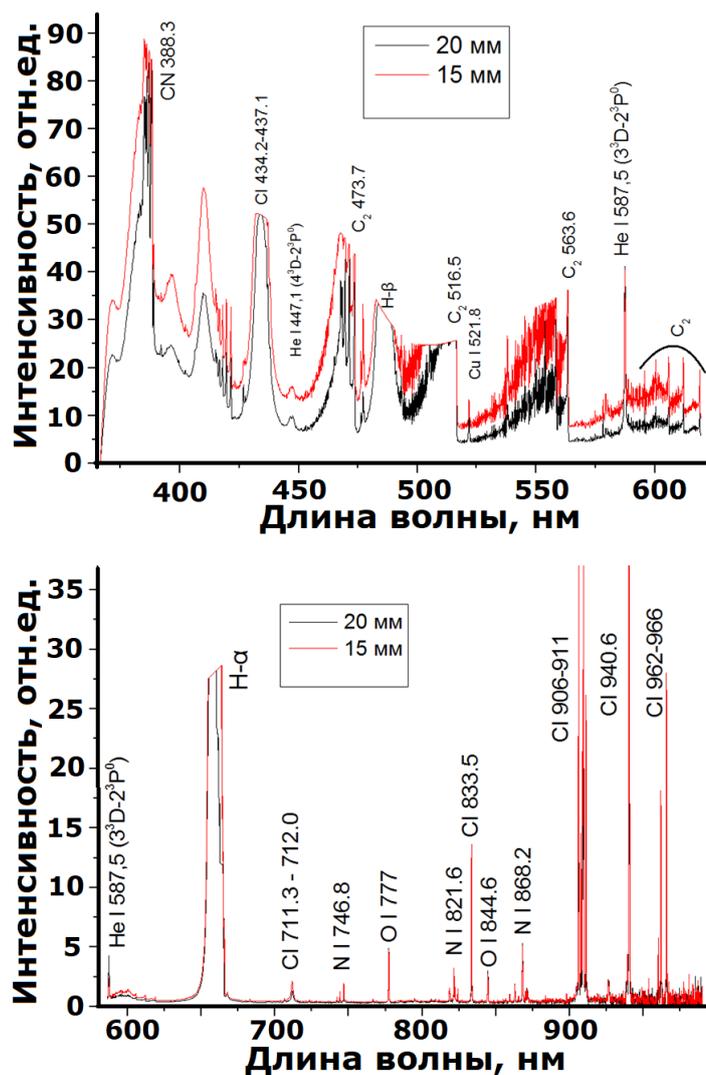


Рисунок 3.2 – Спектр излучения плазменной струи при конверсии смеси гелия с пропан-бутаном в диапазоне длин волн 210 - 990 нм.

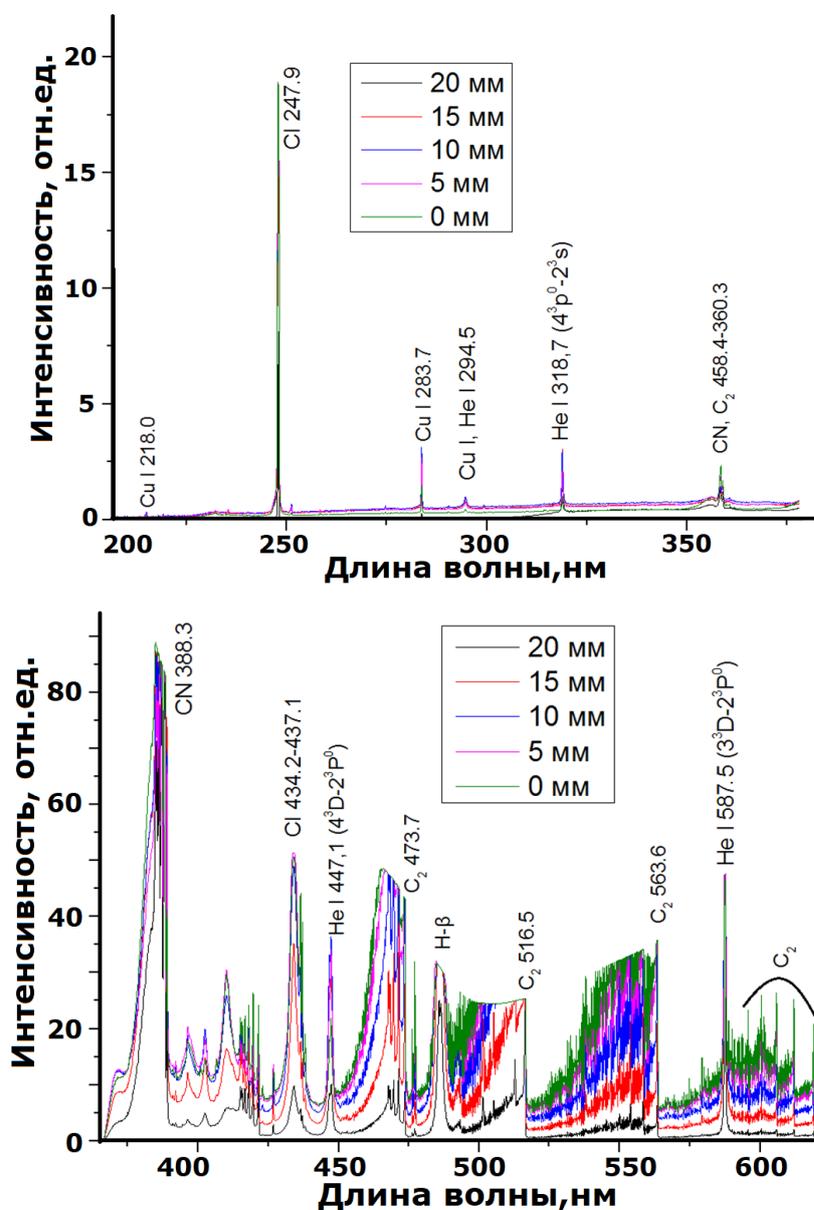
3.1.1.2 Анализ параметров плазмы смеси гелий/ацетилен

Спектры излучения плазмы смеси гелия с ацетиленом, зарегистрированные на расстоянии от среза сопла анода 20 мм, представлены на рис. 3. 3. В спектрах присутствуют линии атомарного гелия HeI, основного газа-носителя, но в красной и инфракрасной областях спектра атомным линиям углерода принадлежит доминирующая роль. Наиболее интенсивными являются: ультрафиолетовая линия Cl 247.9 нм (энергия возбуждения 7.68 эВ), инфракрасные линии Cl 906-911 нм (8.85 эВ) и линии водорода (серия Бальмера от H α 656.3 нм до H ϵ 397.0 нм). Присутствуют в спектре слабые по интенсивности линии ионизованного углерода CII 283.7 нм, 392.1, 426.7 нм и 723.8 нм, линии атомарных азота NI 744.2, 821.6, 868.0 нм и кислорода OI 777.4, 844.6 нм, последние - с энергиями возбуждения 10.7÷12 эВ. Линии ионизованного углерода CII были использованы для установления осевых значений температур плазменной струи с известными значениями вероятностей переходов [276]. Самая легко возбуждаемая из них, CII 283.7 нм, имеет

энергию возбуждения 16.3 эВ, а линия СII 426.7 нм – 20.95 эВ.

В интервале длин волн 370 - 620 нм (рис. 3.3) основными излучающими компонентами являются интенсивные полосы Свана молекулы C_2 (переход $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$, секвенции $\Delta v=0, +1, -1$ и -2 , длина волны кантов указана на рисунках) и фиолетовые полосы радикала CN (переход $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$, секвенции $\Delta v=0, +1$ и -1), образующиеся в обратимых реакциях с участием атомарного углерода и атмосферного азота [277].

Для количественного анализа интенсивностей слабых линий СII была увеличена чувствительность регистрирующей системы. С этой целью часть зарегистрированных компонент спектра излучения в области длин волн 460-570 нм (рис. 3.3) была переэкспонирована, что не осложнило обработку совокупности интенсивностей полос



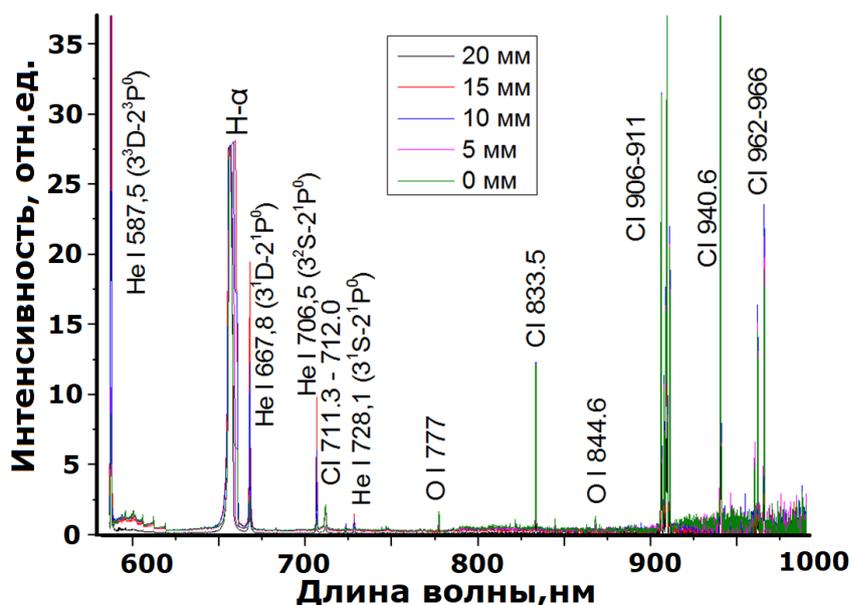


Рисунок 3.3 – Спектр излучения плазмы газоразрядной системы гелий - ацетилен в диапазоне длин волн 210-990 нм.

Свана и линий серии Бальмера для определения колебательной и вращательной температур и концентрации электронов плазмы.

Для анализа ионизационного состояния плазменной смеси и выбора модели, позволяющей установить связь между излучательными характеристиками и параметрами плазмы, выполнен расчет равновесного состава плазмы атмосферного давления данной смеси в диапазоне температур 6000 ÷ 26000 К. Результат расчета представлен на рис. 3.4. Из рисунка видно, что диссоциация молекул завершена, а изменение концентрации электронов и ионов обусловлено ионизацией углерода ($E_i = 11,26$ эВ), водорода (13,56 эВ) и гелия (24,54 эВ). Таким образом в диапазоне температур 6000 ÷ 11000 К концентрация электронов экспоненциально возрастает и практически целиком определяется ионизацией атомов углерода: $[C^+] = n_e \gg [H^+]$. В области $T \geq 12000$ К углерод сильно ионизован: $[C^+] \gg [C]$; В диапазоне температур 12000 ÷ 17000 К концентрация электронов практически неизменна: падение $[C^+] + [H^+]$ компенсируется начинающейся ионизацией гелия.

Для анализа температурных изменений интенсивности наблюдаемых атомных линий углерода CI, водорода HI и ионных линий углерода CII в Саха-больцмановском приближении рассчитаны равновесные заселенности излучающих состояний CI (линия 940 нм), HI (линия H β) и CII (линия 723 нм). Основанием для использования этого приближения является значительная, более 10^{16} см $^{-3}$, концентрация электронов (см. ниже).

Интенсивность ионных линий CII, экспоненциально возрастающая с ростом температуры (при поперечной регистрации спектра), характеризует приосевую область струи с максимальной температурой. Линия H β имеет протяженный, максимум интенсивности, охватывающий диапазон

от 12 до 17 кК. В этом диапазоне находится осевая температура ($T_0 \cong 15000 \div 17000$ К), рассчитанная по формуле (3.1),

$$W = IE \cong 4\pi\lambda_0(T_0 - T_{ст}) \quad (3.1)$$

Для расчета используются данные для плазмы гелия атмосферного давления из [278], а температура охлаждаемой стенки анодного канала плазматрона принята равной $T_{ст} = 500$ К (из средних показаний датчиков температур на рис. 2.4). Очевидно, что измеряемую по полуширине концентрацию электронов следует относить к приосевой области плазмы. Линии углерода С I наблюдаются преимущественно в области температур 10 000- 13 000 К.

Концентрация электронов. Хорошо спектрально разрешаемые контуры линий Бальмера H_α , H_β и H_γ и наличие точных расчетов их штарковского уширения [279] обеспечивают с погрешностью не более 10% определение концентрации электронов n_e в приосевой области на всем участке ее наблюдения. Значения n_e в исследуемых координатах получены по извлеченным из спектров полуширин соответствующих линий с использованием их расчетных контуров [279] (в области температур 10000-20000 К ширина данных линий к температуре малочувствительна [280]) (табл. 3.1). Концентрация $n_e + n_i$ оценивалась методом Инглиса-Теллера, по соотношению между плотностью заряженных частиц и главным квантовым числом наивысшего наблюдаемого члена серии Бальмера (в данном случае $n_{max}=9$) $n_e \approx 10^{16}$ см⁻³.

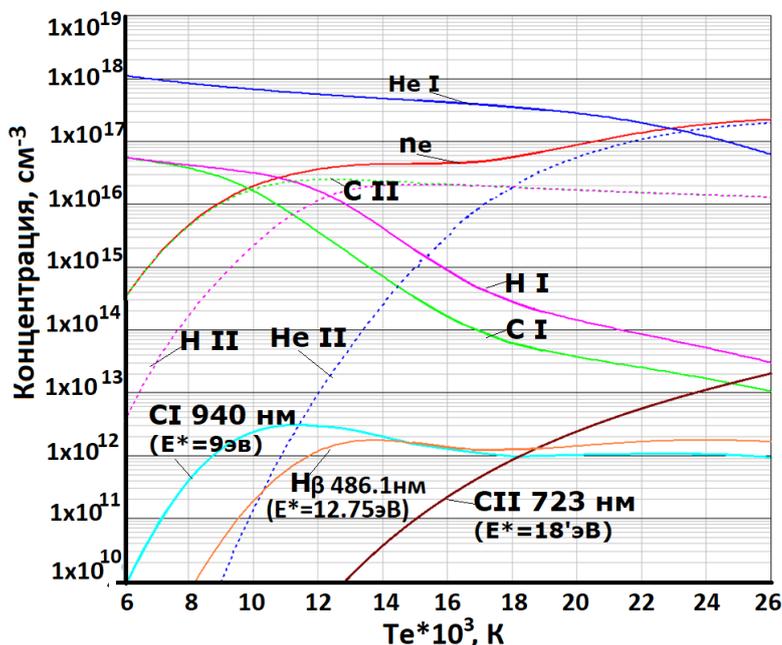


Рисунок 3.4 – Состав равновесной плазмы He: C: H \approx 1: 0.1: 0.1 атмосферного давления

Для определения концентрации электронов была также использована зависимость концентрации электронов n_e от отношения интенсивностей разрешенной и запрещенной компонент, имеющей две вершины линии He I 447.1 нм [281]. Согласно этой оценке $n_e \approx 2.0 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Таким образом, значения концентрации электронов, полученные различными методами,

хорошо согласуются.

Температура электронов. При $n_e \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $T_e \approx 15 \text{ кК}$ для возбужденных состояний наблюдаемых спектральных линий атомов He I, C I и иона C II выполняются условия преобладания скорости ударного электронного возбуждения - девозбуждения над скоростью их радиационного распада [282]. В этих условиях частичного локального термодинамического равновесия для описания относительного распределения возбужденных частиц по состояниям (энергии) возбуждения применяется закон Больцмана.

Локально температуру на оси плазменной струи характеризует интенсивность линии ионизованного углерода C II с энергией возбуждения 16 - 21 эВ. В табл. 3.1 приведен результат расчета температур по методу “больцмановской экспоненты”, примененный к четырем наблюдаемым линиям C II. Несмотря на то, что интенсивности линий C II небольшие и погрешность их установления может достигать 20 - 30%. Погрешность определения осевой температуры данным методом оказывается незначительной: $\delta T_e = (T_e/\Delta E^*) \cdot \delta I_{II} \approx 10\%$ благодаря большому интервалу энергий возбуждения $\Delta E^* \cong 5.5 \text{ эВ} \gg T_e$.

Для определения температуры электронов T_e в исследуемой плазме методом “больцмановской экспоненты” могут быть использованы линии атомарного углерода C I в интервале длин волн 580 - 990 нм. Полученные из анализа относительных заселенностей возбужденных состояний C I в области энергий возбуждения 7.68 ÷ 10.7 эВ значения T_e на различных удалениях от среза сопла плазматрона z представлены в таблице 3.1. Заметим, что существенных отклонений экспериментальных распределений атомов углерода C I по энергиям возбуждения от “больцмановской экспоненты” не наблюдалось, что подтверждается оценкой преобладания для них скорости ударного электронного возбуждения - девозбуждения над скоростью их радиационного распада.

Таблица 3.1 – Значения T_e и n_e на расстоянии от 0 до 20 мм от края сопла плазматрона.

$z, \text{ mm}$	0	5	10	15	20
$T_e, \text{ K (C I)}$	7300	7000	6900	6800	6600
$T_e, \text{ K (C II/ C I)}$	13000	12800	12000	11100	9700
$T_e, \text{ K } (n_e^{\text{exp}})$	13000-17000	11700	11500	10500	10300
$n_e, 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (H β)	3.5	3.3	3.1	2.6	2.2
$n_e, 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (H γ)	3.7	3.4	3.0	2.3	2.2

В условиях выполнения Саха-больцмановских соотношений и одновременного наблюдения атомных и ионных линий одного элемента возможно измерение электронной температуры методом относительных интенсивностей спектральных линий, принадлежащих частицам различной кратности ионизации (в данном случае ионам и атомам) [280]:

$$\frac{I_2}{I_1} = 2 \frac{A_2 g_2 \lambda_1}{A_1 g_1 \lambda_2} \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{n_e} T_e^{3/2} \exp\left[-\left(\frac{E_2 - E_1 + E_I}{kT_e}\right)\right], \quad (3.2)$$

где E_I – потенциал ионизации частиц меньшей кратности ионизации (атомам), а E_1 и E_2 – энергии возбуждения линий 1 (атомов) и 2 (ионов), отсчитанные от соответствующего основного состояния. Отсюда при известной концентрации электронов, решая это уравнение относительно T_e , можно найти электронную температуру. Для уменьшения погрешности нужно использовать большие разности энергий верхних уровней и максимальное количество пар линий. Определенные этим методом температуры электронов также представлены в таблице 3.1 при использовании пар линий СII/ СI: 283.7/247.9: 425.7/477.0 и 723.5/711.1 (нм). Наблюдаемое различие в температуре электронов по интенсивностям атомных и ионных линий можно объяснить, интерпретируя спектры при поперечной (хордовой) их регистрации. При такой регистрации измеряемая интенсивность I_λ в случае оптически тонкой плазмы представляет собой проинтегрированную по линии наблюдения (как правило, по диаметру) величину локальной излучательной способности $\varepsilon_\lambda(r)$:

$$I_\lambda = \int_{-R}^R \varepsilon_\lambda(r) dr \sim \int_{-R}^R n^*(r) dr \sim n_{eff}^* l_{eff}, \quad (3.3)$$

которая определяется как видом распределения излучателей $n^*(r)$ по линии наблюдения, так и пространственной протяженностью излучателей данного типа l_{eff} . При использовании метода относительных интенсивностей спектральных линий для определения локальных температур применяются локальные излучательные способности $\varepsilon_\lambda(r)$ [Вт/см³нм] сравниваемых излучателей, а не интенсивности I_λ [Вт/см²нм]. На рис.3.5 показаны области излучения атомных линий углерода С I 940.6 нм, водорода H β и ионной линии СII 723.5 нм. Из-за различия областей излучения измеренные методом относительных интенсивностей СII / СI осевые значения T_e оказываются заниженными. Это связано с тем, что измеренная интенсивность линий СII соответствует их максимальным (приосевым) значениям и сравнивается с интенсивностью атомных излучателей, отсутствующих в осевой зоне и сосредоточенных в неосевой области струи. Отметим, что разность энергий в экспоненциальном члене соотношения (3.2) весьма велика (не менее 20 эВ), что допускает большие погрешности в определении интенсивностей линий и концентрации электронов, сохраняя приемлемую точность определения T_e благодаря соотношению для погрешности $\delta T_e \approx 10\%$.

Колебательная и вращательная температуры молекулы C_2 , определенные методом сравнения экспериментального спектра с модельным, для смеси гелия и ацетилена на расстоянии 20 мм от сопла анода составили $T_V = T_R \cong 5000$ К (рис.3.5).

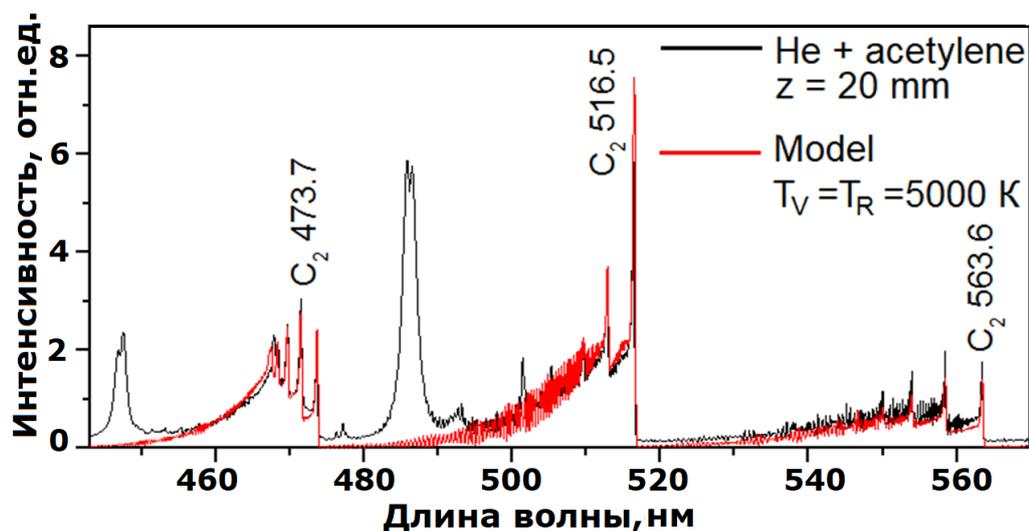


Рисунок 3.5 – Экспериментальный спектр излучения плазмы смеси гелия и ацетилена на расстоянии 20 мм от сопла плазматрона и наложенный на него расчетный спектр молекулы C_2 .

3.1.1.3 Анализ параметров плазмы смеси гелий/метан

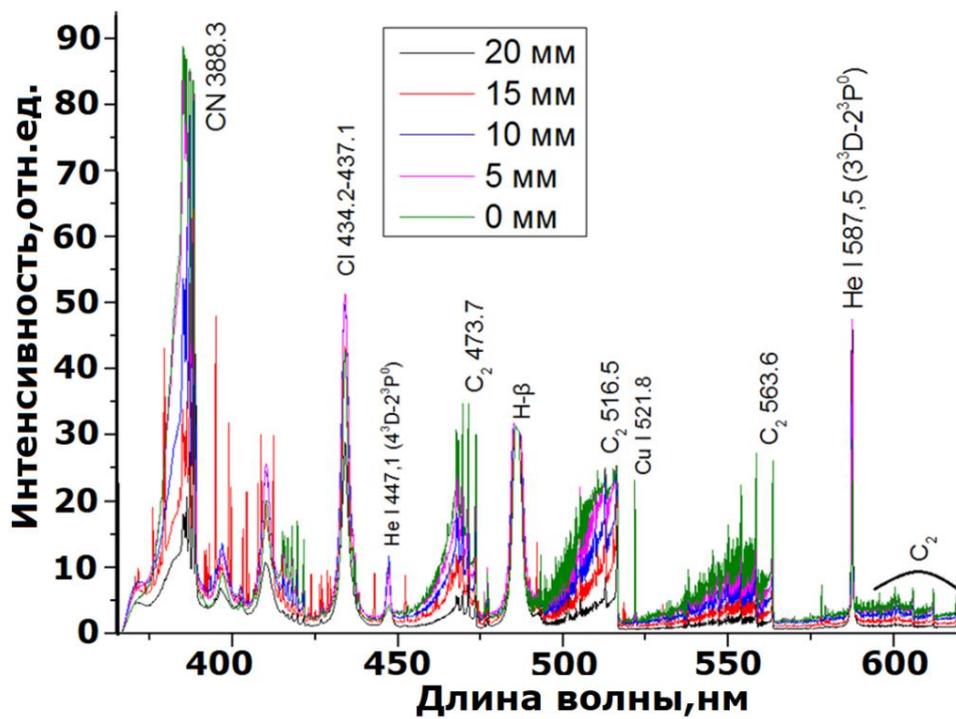
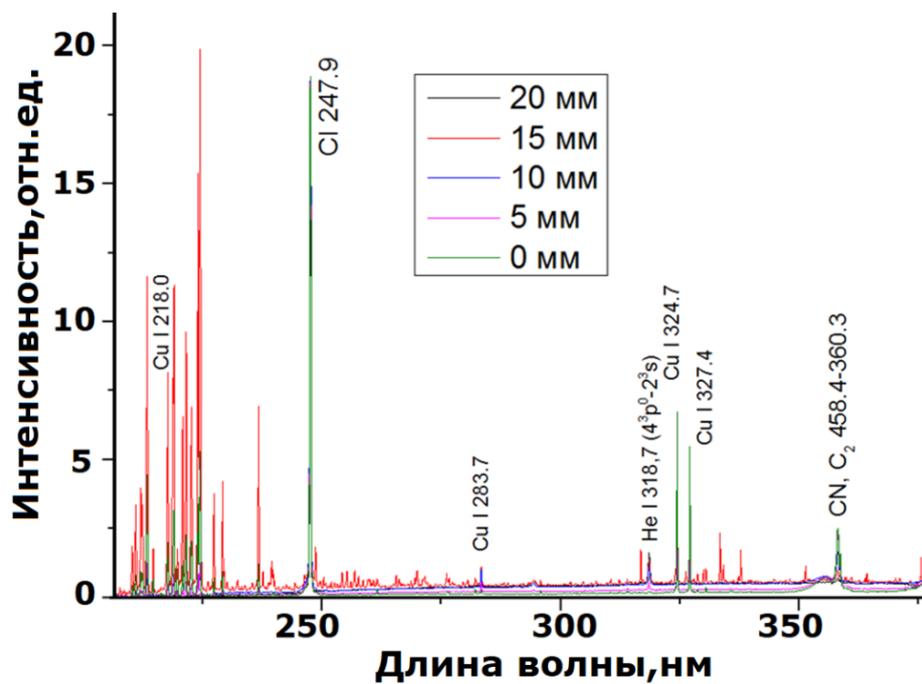
При использовании метана в спектре излучения плазмы наиболее интенсивны линии углерода $C\ I$ (247.9 нм), водорода H_α (656.3 нм) и H_β (486.1 нм), а также широкий набор молекулярных полос Свана и радикала CN (рис. 3.6), но интенсивность излучения последних снижается при добавлении ацетилена (рис. 3.3).

Концентрация электронов. По ширине атомарных линий водорода H_α 656.3 нм и H_β 486.1 нм определена концентрация электронов. Ее значение составляет $n_e^H \approx 2.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Контуры спектральных линий H_α 656.3 нм и H_β 486.1 нм приведены на рис.3.7.

Температура электронов. Из набора линий атомарного углерода в интервале длин волн 210-620 нм получены значения T_e на расстоянии z (0 - 20 мм), представленные в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значения T_e на различном расстоянии от сопла плазматрона z .

z , мм	0	5	10	15	20
T_e , К	7300	7000	6900	6800	6600



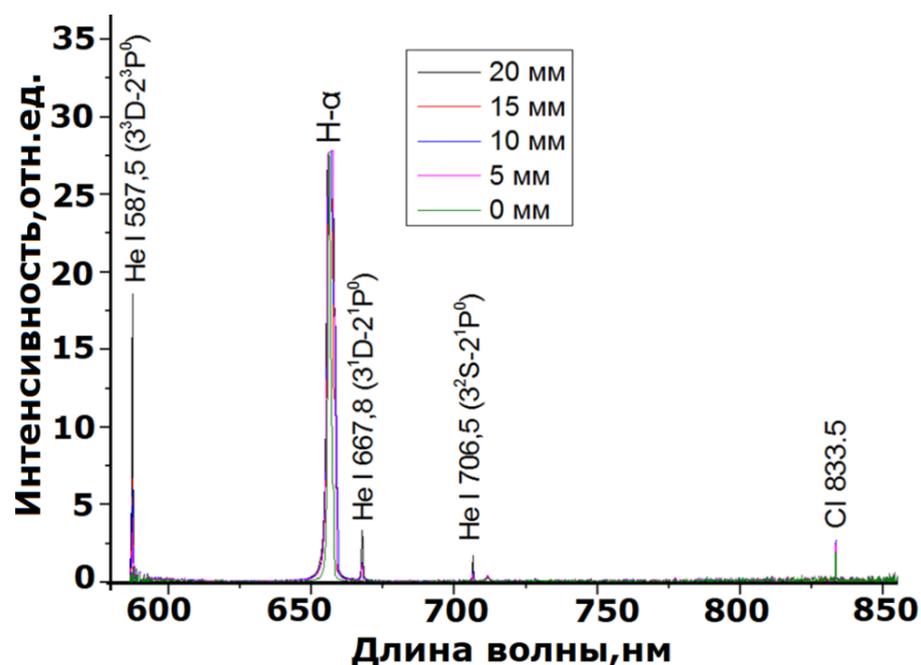


Рисунок 3.6 – Спектр излучения плазмы газоразрядной системы гелий / метан в диапазоне длин волн 210 - 990 нм.

Колебательная и вращательная температуры молекулы C_2 . Колебательная T_V и вращательная T_R температуры молекулы C_2 определены методом сравнения набора полос молекулы C_2 экспериментального спектра с модельным (рис.3.8). При этом было экспериментально установлено, что на всей исследуемой длине потока и, соответственно, в диапазоне температур 4 000 - 9 000 К относительный ход спектральных интенсивностей излучения молекул C_2 остается неизменным и соответствует температуре $T_V = T_R \cong 5000$ К. Следует отметить, что максимум интенсивности излучения молекул C_2 достигается не на оси струи, а на ее периферии при меньшей температуре. Подобная особенность заселения энергетических уровней молекул C_2 может быть связана с тем, что, кроме электронного удара возбужденные состояния, излучающие полосы Свана, могут возникать при неупругом обмене энергией между колебательно-возбужденными состояниями, возникающими непосредственно при формировании молекулы C_2 .

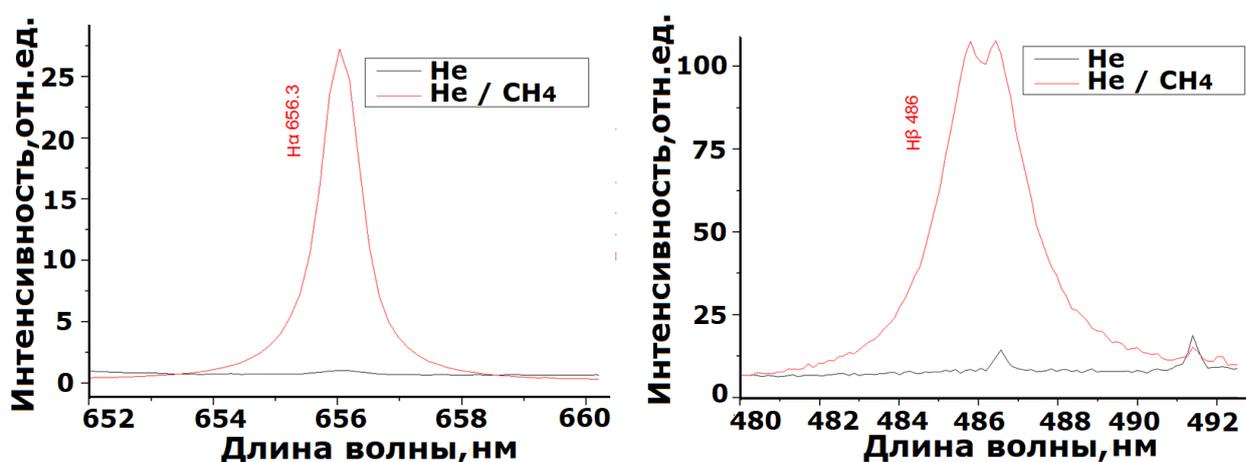


Рисунок 3.7 – Контуры спектральных линий а) H_α 656.3 нм и б) H_β 486.1 нм.

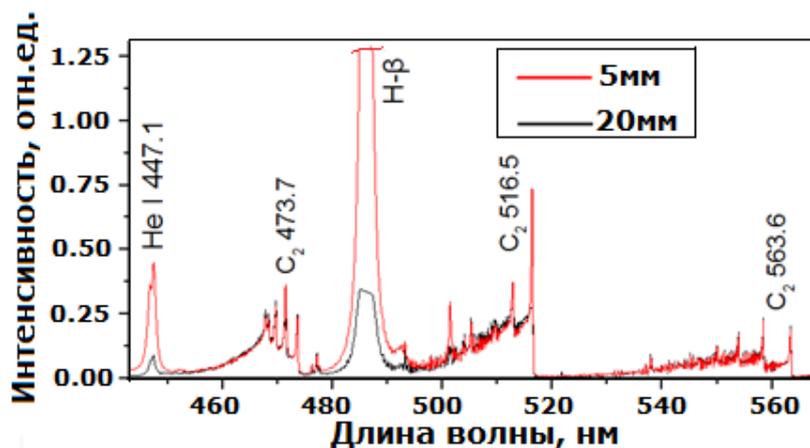


Рисунок 3.8 – Спектр излучения плазмы газоразрядной системы гелий / метан в диапазоне длин волн 370-620 нм.

Таким образом, особенность плазмы газоразрядной системы гелий – углеводород (пропан-бутан, ацетилен и метан) заключается в возможности образования высокотемпературного ионизированного ядра, включающего нейтральные атомы гелия и частично ионизованные атомы углерода и водорода, с оболочкой из слабоионизованной плазмы с протекающими процессами рекомбинации и ассоциации и зоны смешения с окружающей воздушной средой.

1. Важнейшей особенностью используемого плазмотрона является высокая удельная мощность дуги $W=IE \cong 10^4 \text{ Вм/см}$, обеспечивающая диссоциацию углеводородов с последующей ионизацией атомов углерода и водорода в области энерговыклада, и оптимальный для нуклеации наноструктур темп охлаждения плазмы в области закалки.

2. Обмен энергией между электронами и тяжелыми частицами в результате столкновений приводит к быстрой термализации плазменного потока. Время выравнивания температуры электронов с температурой тяжелых частиц в бестоковой плазме, определяемое кулоновскими столкновениями $e-C^+$ в приосевой плазме и упругими столкновениями $e-He$ на периферии струи, составляет соответственно десятки наносекунд и десятые доли микросекунд. Быстро устанавливается равенство поступательной, колебательной и вращательной температур молекул благодаря большим частотам $v-v$, $v-e$, $v-g$ и $v-T$ столкновений.

3. Образование радикалов C_2 в области струи с температурой ниже 6000 К подтверждает доминирующая интенсивность полос Свана в спектре излучения.

4. Установленный аналитическим способом диапазон осевых температур плазмы 12 000 - 17 000 К, в котором концентрация электронов постоянна, является «экономичным» режимом для разложения углеводородов и позволяет поддерживать на максимальном уровне интенсивности полос C_2 .

3.1.2 Параметры плазмы смеси аргон/углеводород

Спектры излучения плазмы смеси на основе аргона регистрировались при давлении 340 Торр, токах разряда 350 А, напряжении 60-70 В, расходе аргона – 3.5 г/с. Расход углеводородов приведен в табл.2.2.

На рис. 3.9 представлен спектр излучения плазмы смеси аргона и метана в диапазоне 220-

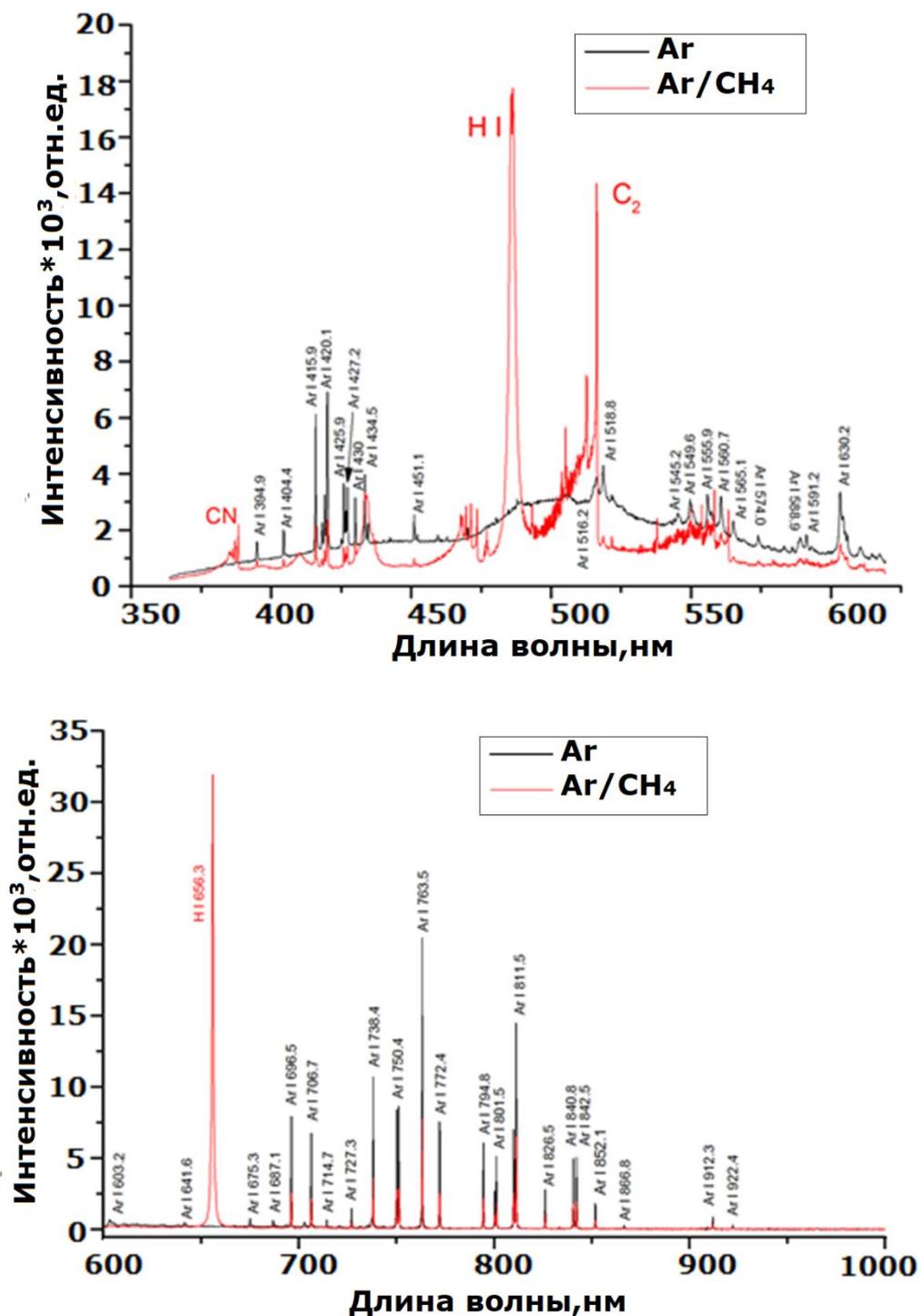


Рисунок 3.9 – Спектр излучения плазмы газоразрядной системы аргон / метан в диапазоне длин волн 350 -1000 нм.

1000 нм. На спектре наблюдаются многочисленные линии аргона Ar I, водородные линии H α и H β , несколько линий атома углерода CI, линии меди и полосы Свана молекулы C $_2$.

По ширине линий H β и H γ определена концентрация электронов, которая изменяется на оси струи в пределах $n_e \approx (3.0\div 4.0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. По линиям ArI найдена температура электронов на оси струи: $T_e = 10\ 000 \text{ K}$, В табл. 3.3 приведен состав основных излучателей системы Ar-CH $_4$ и их концентрация на оси и по радиусу струи.

Таблица 3.3 – Состав основных излучающих компонентов плазмообразующей системы Ar-CH $_4$

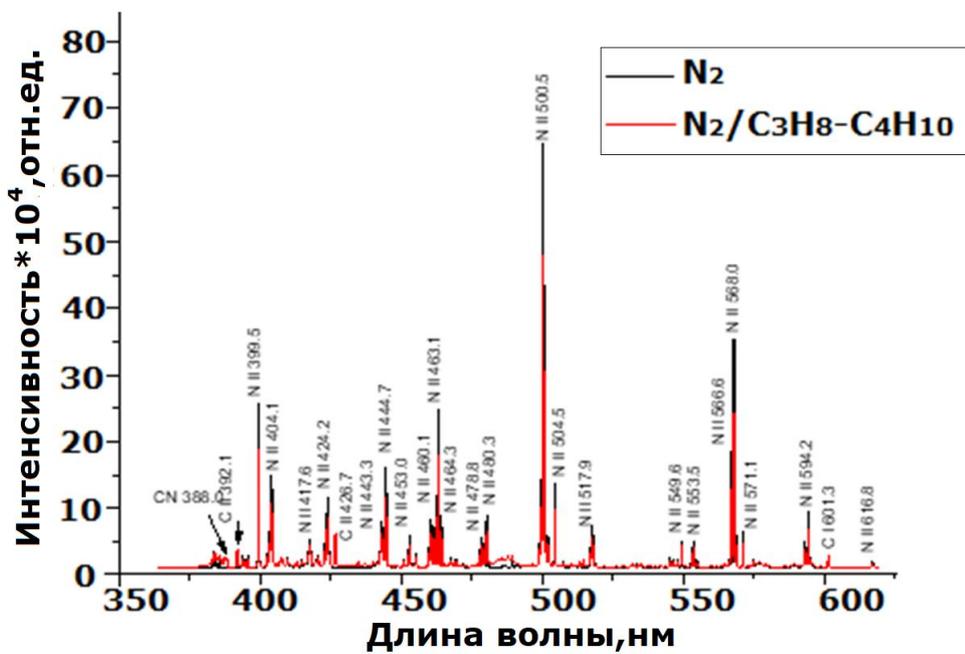
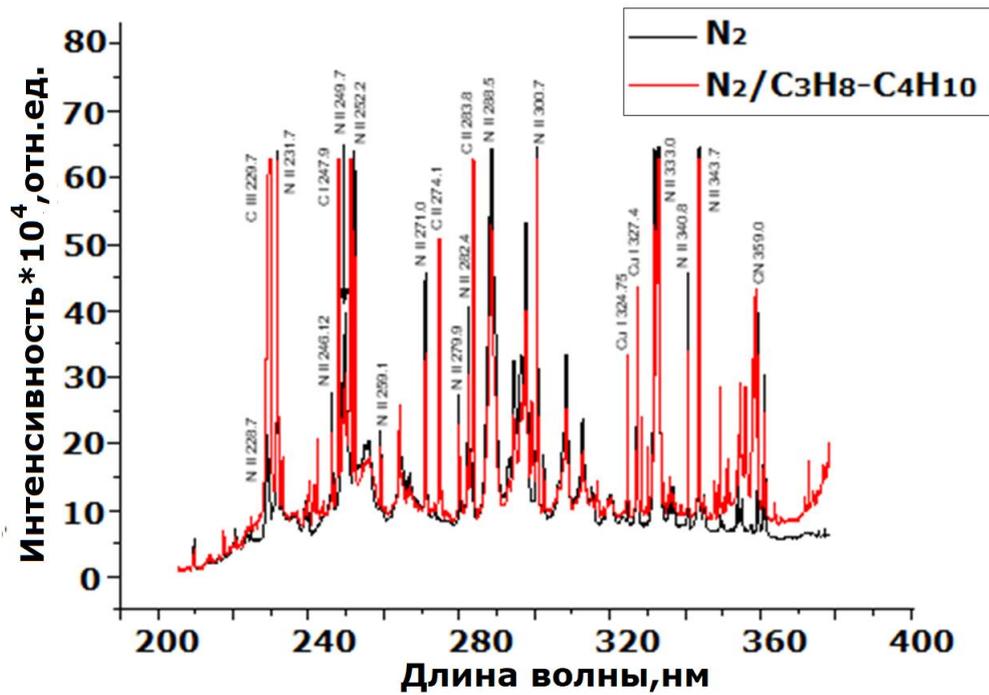
Компонента	Ar	Ar+	C	C+	H	H+	n_e
T = 10 000 K N, 10 $^{16} \text{ см}^{-3}$	24.7	<10 $^{-1}$	1.0	1.5	6.5	0.2	2.0
T = 5 000 K N, 10 $^{16} \text{ см}^{-3}$	34.0	-	23.8	-	9.5	-	-

Таким образом, высокая удельная мощность плазмотрона ($W = IE \cong 10^4 \text{ Вт/см}$) при использовании аргона обеспечивает диссоциацию углеводородов и частичную ионизацию атомов углерода и водорода.

3.1.3 Параметры плазмы смеси азот / углеводород

3.1.3.1 Анализ параметров плазмы смеси азот/пропан-бутан

На рисунке 3.10 представлен характерный спектр излучения плазмы азота с добавлением пропан/бутана (7/3), расход (0.59 м 3 /час, 0.3 г/с) в области послесвечения. Атомарные линии при этом уже не наблюдаются, а основной излучающей компонентой плазмы становится радикал CN, спектральные полосы которого были использованы для определения температуры. Для этого на спектр, зарегистрированный экспериментально, накладывался модельный (см. рис. 3.11), при расчете которого задавались значения вращательной T_R и колебательной T_V температур радикала CN. Значения варьировались для достижения наиболее близкого совпадения обоих спектров. Наилучший результат моделирования был достигнут при $T_V = T_R = 2300 \text{ K}$.



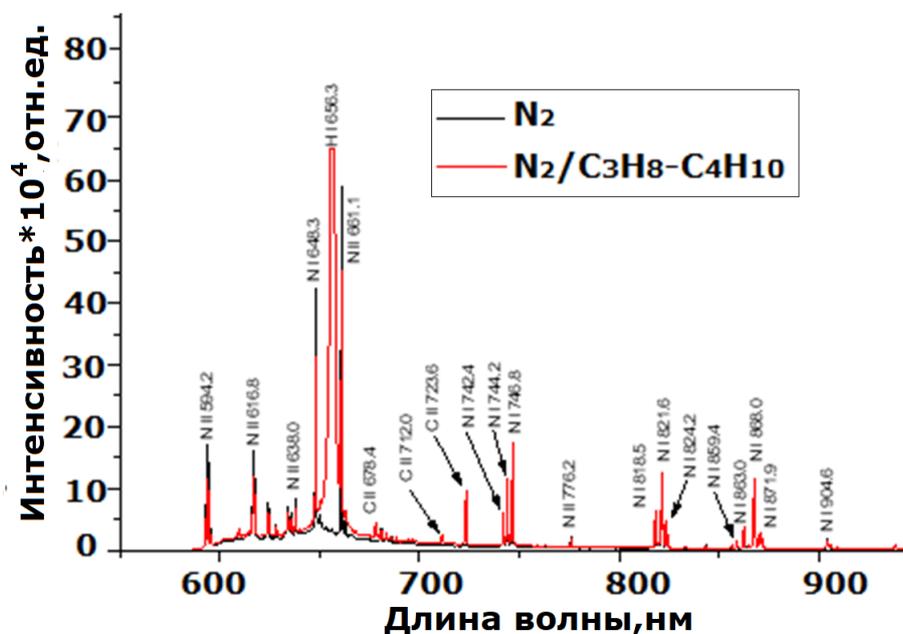


Рисунок 3.10 – Спектр излучения плазмы газоразрядной системы азот / пропан-бутановая смесь в диапазоне длин волн 220-1100 нм.

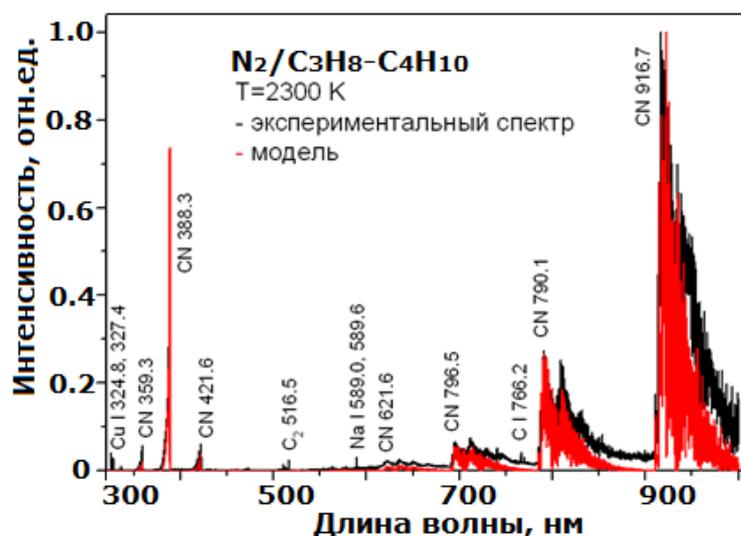


Рисунок 3.11 – Экспериментальный и модельный спектры излучения плазмы азот / пропан-бутан. Расчетный спектр соответствует условиям $T_V = T_R = 2300$ К.

3.1.3.2 Анализ параметров плазмы смеси азот/метан

На рисунке 3.12 представлены спектры излучения плазмы чистого азота и плазмы азота с добавлением метана, измерения проводились в верхней части реактора, вблизи выходного сопла плазмотрона. В спектре присутствует широкий набор хорошо разрешимых спектральных линий атомарного азота NI 742.4 нм, 744.2 нм, 746.8 нм, 818.6 нм, 820.0 нм, 821.6 нм, 824.2 нм, 856.8 нм, 859.4 нм, 862.9 нм, 865.6 нм, 868.2 нм, 902.9 нм, 904.8 нм, 906.0 нм. Анализ относительных интенсивностей этих линий дает возможность определения температуры электронов T_e методом “большмановской экспоненты”. На рисунке 3.13 по оси ординат отложены относительные

заселённости излучающих состояний атомов N, отнесённые к статистическим весам соответствующего энергетического уровня в логарифмическом масштабе, а по оси абсцисс - энергии возбуждения этих уровней. Температура электронов T_e определяется как арктангенс угла наклона прямой, наилучшим образом аппроксимирующей массив экспериментальных значений относительных населенностей возбужденных состояний NI.

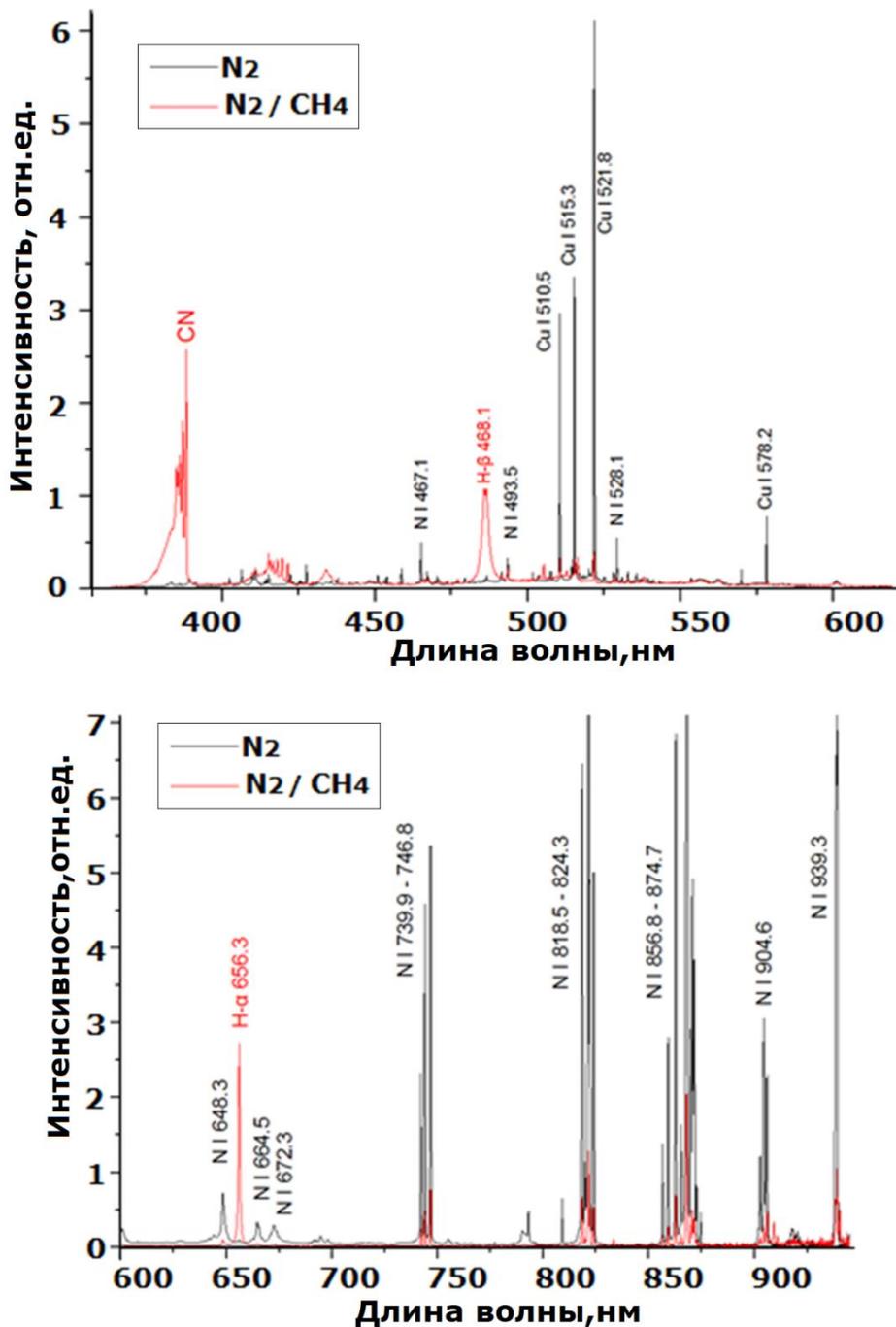


Рисунок 3.12 – Спектр излучения плазмы газоразрядной системы аргон / метан в диапазоне длин волн 350-1000 нм.

Рисунок 3.13 (а) иллюстрирует распределение атомов азота по возбужденным состояниям и описывающее его «больцмановское» распределение с электронной температурой T_e . На рисунке

3.13 (б) представлено распределение атомов азота с добавлением метана, согласно которому зарегистрированные экспериментально распределения описываются формулой Больцмана, а это свидетельствует о равновесности заселенностей возбужденных состояний атомов азота по энергиям возбуждения в исследуемой плазме. Из сравнения рисунков 3.13 (а) и (б) видно, что при добавлении углеводорода температура T_e снизилась с 11 500 до 9 800 К, а разброс точек несколько увеличился.

Концентрация электронов. Из анализа уширения спектральных линий Н- α 656.3 нм и Н- β 486.1 нм (рис. 3.12) [279] получены контуры линий, которые приведены на рис. 3.14 А) и Б). С помощью уравнений [280] было найдено значение концентрации электронов n_e , составившее $n_e \approx 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

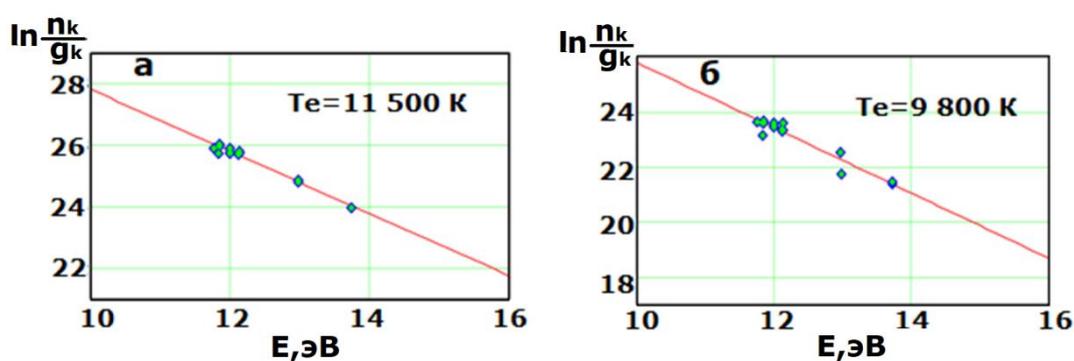


Рисунок 3.13 – Распределение относительных заселенностей возбужденных состояний N I в плазме чистого азота (а) и в плазме с добавлением метана (б).

Полуширины линий Н $_{\alpha}$ и Н $_{\beta}$ дают близкие значения n_e , что свидетельствует об отсутствии реабсорбции этих линий. Соотношение ширин линий (1.0 и 3.0 нм) и ширины приборной функции спектрометра (0.2 нм) указывает на несущественность приборного уширения этих линий. Очевидно, что при таких высоких концентрациях электронов «больцмановское» распределение атомов по состояниям возбуждения с электронной температурой не должно нарушаться.

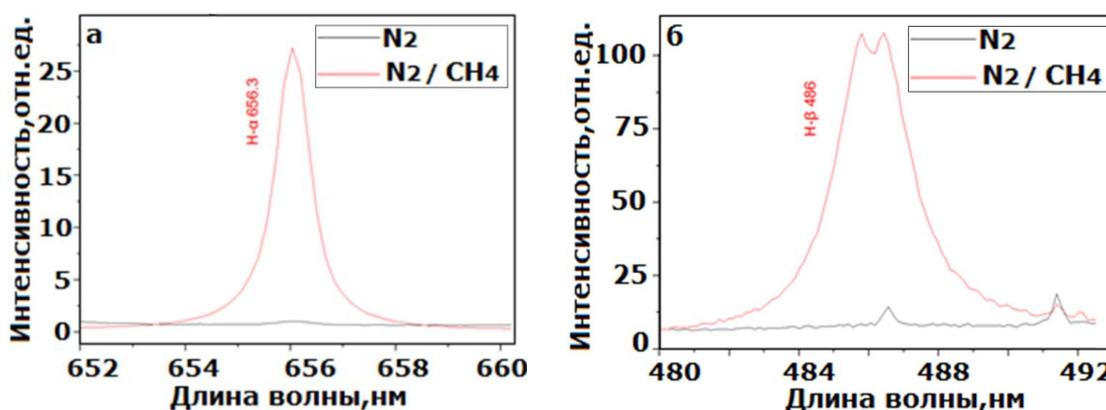


Рисунок 3.14 – Контурсы спектральных линий (а) Н- α 656.3 нм и (б) Н- β 486.1 нм.

3.1.4. Параметры плазмы газоразрядной системы инертный газ / этиловый спирт (этанол)

3.1.4.1 Анализ параметров плазмы смеси гелий/этанол

Спектр излучения приведен на рис 3.15. В ультрафиолетовой области спектра присутствуют полосы He I 370.50, в видимой области - He I 381.96, 388.86, 396.47, 402.61, 412.08, 438.79, 447.14, 471.31, 486.13, 492.19, 501.56, 504.77, 587.56. Спектральные линии излучения водорода бальмеровской серии H ϵ и H ζ , имеют длины волн 397,0 нм и 388,9 нм, H δ - 410.17 нм, H β - 486.13 нм. Энергия перехода H ϵ , H δ и H β составляет 2.55 эВ, 2.86 эВ и 3.02 эВ, соответственно. На спектре присутствуют также линии CII с длинной волны 392.06 нм и 426.72 нм, которые можно отнести к углеводородным радикалам. Согласно [283], моделированием физики процессов в плазме, где газоразрядным компонентом является этанол, показано, что необратимая диссоциация молекул этанола связана с образованием активных радикалов, которые реагируют друг с другом с образованием устойчивых молекул легких углеводородов, имеющих более высокие энергии диссоциации электронным ударом. В этой же работе установлено, что скорость реакции рекомбинации между образовавшимися H и OH, выше скорости рекомбинации между C₂H₅ и OH, поэтому процесс сопровождается образованием H₂O.

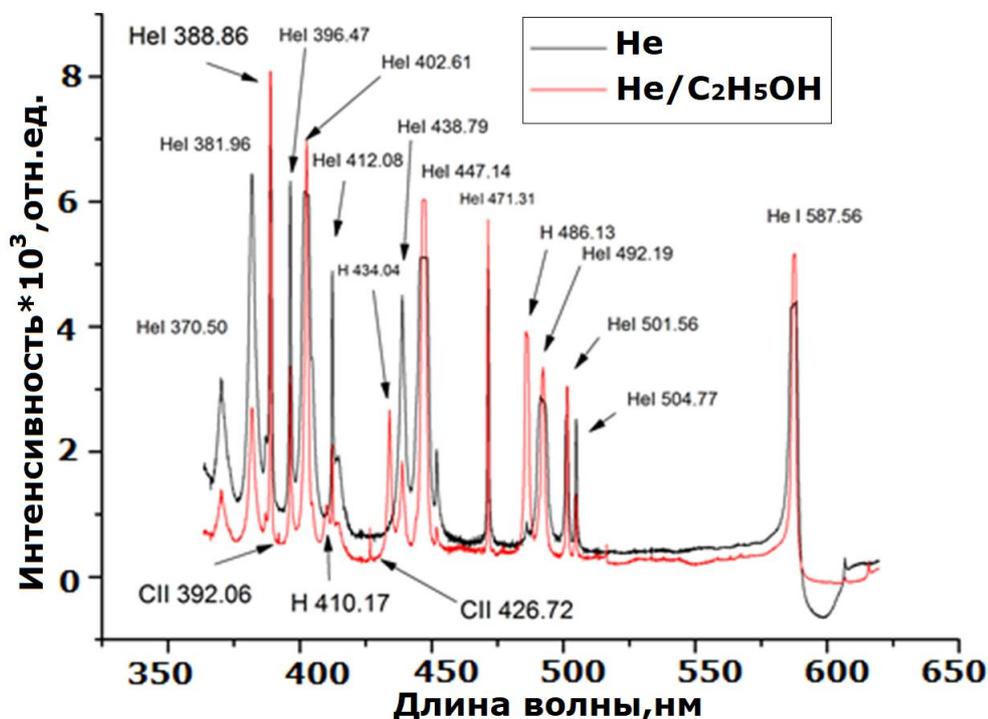


Рисунок 3.15 – Спектр излучения плазмы газоразрядной системы гелий / этанол в диапазоне длин волн 300-650 нм.

Температура электронов для смеси He/C₂H₅OH составила 17 000 К, как и для чистого гелия. Концентрация электронов составила 1,65x10¹⁷ см⁻³.

Таким образом, в результате экспериментального исследования излучательных характеристик плазменной струи на основе гелия и этилового спирта в спектральном диапазоне 300–650 нм установлены типичные излучатели, как и при разложении углеводородов. Следует отметить особенность исследуемой смеси: введение спирта в оптимальных для плазмотрона количествах, практически не влияет на электронную температуру и не вызывает эрозии электродов.

3.1.4.2 Анализ параметров плазмы смеси аргон/этанол

Спектральные характеристики плазмы аргон / этанол в спектральном диапазоне 350–650 nm представлены на рис. 3.16. Из рисунка видно, что спектр состоит из полос Ar I и Ar II. Из серии Бальмера присутствует спектральная линия только H_β с максимумом на 486.13 нм. Из исследований высокочастотного разряда в парах этанола (96%) [284] следует, что в диапазоне 350-520 нм присутствуют уширенные электронно-колебательные полосы молекул CO*, CH*, OH*, которые образуют основной континуум излучения. При добавлении аргона в спектре излучения барьерного разряда интенсивными являются полосы молекулы CO*. Сделан вывод, что альтернативная реакция образования радикалов OH протекает неэффективно.

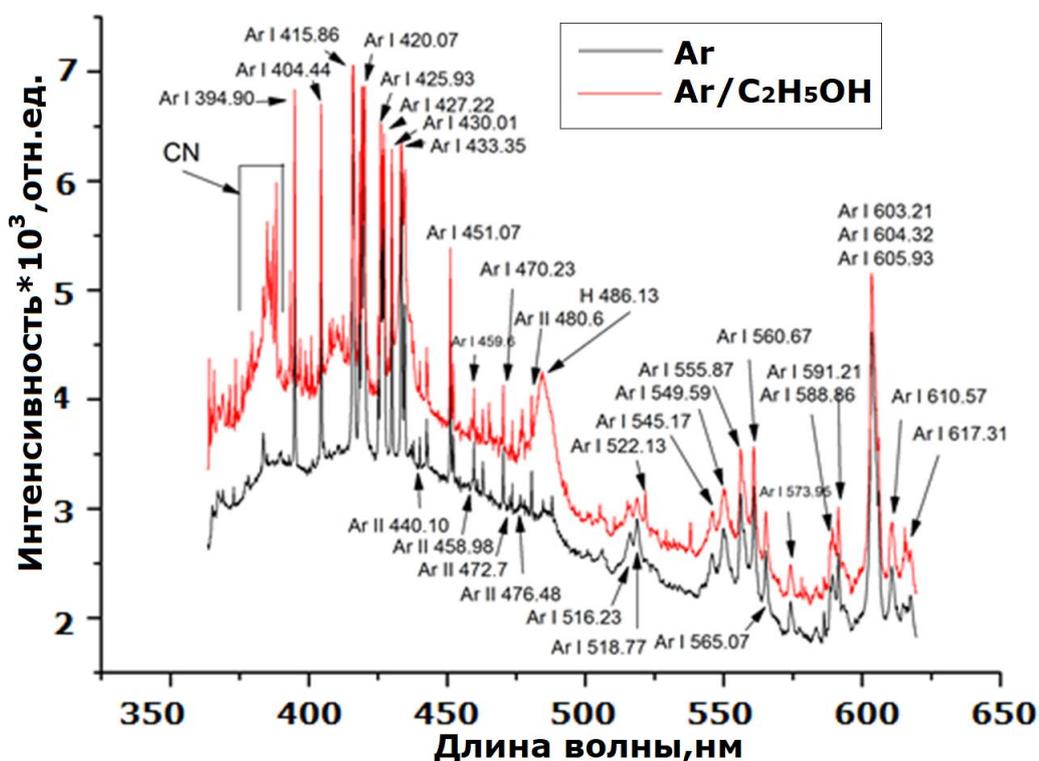


Рисунок 3.16 – Спектр излучения плазмы газоразрядной системы аргон / этанол в диапазоне длин волн 350-650 нм.

Рисунок 3.17 (а) иллюстрирует распределение атомов аргона по возбужденным состояниям и описывающее его «большмановское» распределение с электронной температурой T_e . На рисунке 3.17 (б) представлено распределение атомов аргона с добавлением спирта. Из сравнения рисунков 3.17 а и б видно, что при добавлении спирта температура T_e снизилась с 16700 К до 15700 К, а разброс точек несколько уменьшился.

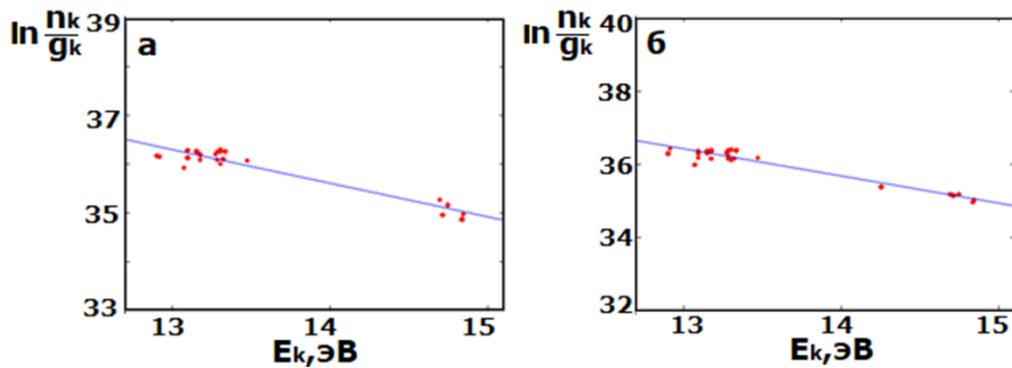
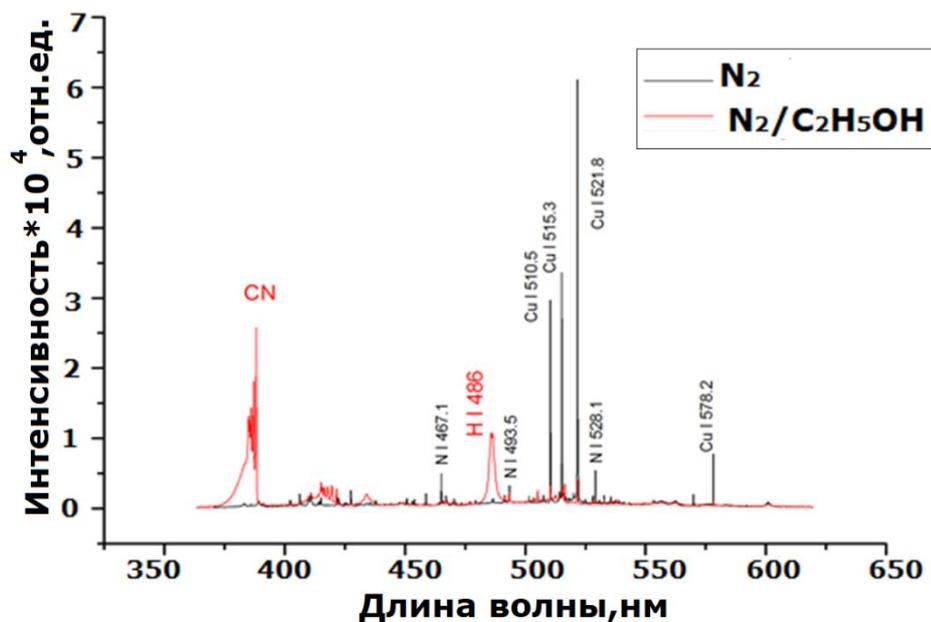


Рисунок 3.17 – Распределение относительных заселенностей возбужденных состояний ArI в плазме чистого аргона (а) и в плазме с добавлением этанола (б).

3.1.4.3 Анализ параметров плазмы смеси азот/этанол

На рис. 3.17 показан спектр, излучаемый плазмой азота и смеси азот/этанол. Как видно из рисунка, при добавлении капле спирта в азот на спектре смеси преобладающей является система CN (375 - 385.5 нм и 412 - 422 нм), а на спектре чистого азота -



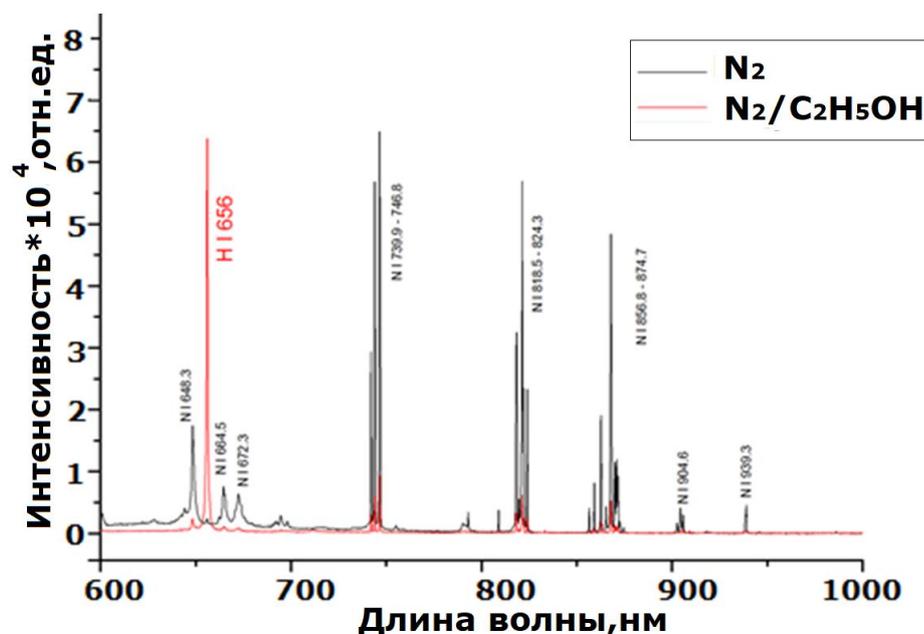


Рисунок 3.17 – Спектр излучения плазмы газоразрядной системы азот / этанол в диапазоне длин волн 350-1000 нм.

интенсивные полосы CuI. В диапазоне 350-650 нм на спектре смеси присутствует слабая по интенсивности система C2 Swan (427-600 нм). Появление систем CN и C2 связано с реакциями диссоциации молекул этанола и реакциями рекомбинации. Аналогичный результат был получен в работе [285], где авторы исследовали разложение смеси азота и паров этанола микроволновым разрядом в кварцевой трубке. Отличием является присутствие линий водорода серии Бальмера (рис. 3.17). Для определения температуры электронов T_e на оси струи мы использовали линии NI (табл.3.4).

Таблица 3.4 – Значения T_e на различном удалении от сопла плазмотрона z.

z, мм	0	5	10	15
T_e , К	9000	8800	8660	8000

3.2 Хроматографический анализ отработанных плазмотроном газов при конверсии системы инертный газ – углеводород

Результатом газовой хроматографии являются хроматограммы исходных газоразрядных смесей и продуктов их конверсии. Исследование состава вводимой в плазмотрон смеси проведено для определения соотношения исходных компонентов в струе для серии экспериментов, поскольку перемешивание компонентов происходит самопроизвольно.

3.2.1 Хроматографический анализ отработанных плазмотроном газов при конверсии смеси гелий / углеводород

В таблице 3.5 представлены результаты индентификации компонентов на хротатограммах составов продуктов конверсии пропан-бутановой смеси, ацетилена и метана в плазменной струе гелия. Основными продуктами реакции для всех исходных углеводородов являются ацетилен и

Таблица 3.5 – Состав смеси продуктов конверсии углеводородов в гелии

Исходная смесь Отношение компонентов, г/г	He/C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ 1.73 : 1	He/C ₂ H ₂ 7.76 : 1	He/CH ₄
H ₂	12,95	3,71	19.51
CH ₄	0,14	3,87	2.77
DME+CH ₃ OH+MEE+C ₂ H ₅ OH	0,000	0,000	0.428
C ₂ H ₆	0,032	0,001	0.002
C ₂ H ₄	0,412	0,243	0.489
C ₂ H ₂	56,58	37,11	58.64
C ₃ H ₈	0,784	0,002	0.017
C ₃ H ₆	0,007	0,001	0.002
Allene C ₃ H ₄	0,005	0,003	0.005
Methylacetylene C ₃ H ₄	0,013	0,010	0.012
n-C ₄ H ₁₀	0,294	0,001	0.012
iso-C ₄ H ₁₀	0,211	0,001	0.010
Butenes C ₄ H ₈	0,019	0,000	0.000
C ₄ H ₆ -1,3	0,004	0,003	0.008
Vinylacetylene C ₄ H ₄	0,344	0,239	0.339
Ethylacetylene C ₄ H ₆	0,000	0,000	0.000
Dimethylacetylene C ₄ H ₆	0,000	0,000	0.000
Diacetylene C ₄ H ₂	5,184	2,933	2.843
n-C ₅ H ₁₂	0,002	0,000	0.000
iso-C ₅ H ₁₂	0,002	0,000	0.000
neo-C ₅ H ₁₂	0,000	0,000	0.000
Cyclopentane cyclo-C ₅ H ₁₀	0,000	0,000	0.000
Pentenes C ₅ H ₁₀	0,000	0,003	0.000
Cyclopentadiene cyclo-C ₅ H ₆	0,002	0,002	0.000
isoprene C ₅ H ₈	0,000	0,000	0.000
Hexenes C ₆ H ₁₂	0,000	0,000	0.000
Benzene C ₆ H ₆	0,301	0,225	0.241
Toluene	0,000	0,005	0.043
C ₈ +	0,057	0,020	0.139
Cs	22,65	51,61	14.49
SUMMA	99,99	99,99	100.00

твёрдый углерод. Среди газофазных продуктов заметный вклад также вносят водород, диацетилен, винилацетилен, бензол. В целом, набор продуктов конверсии углеводородов в реакторе близок к набору продуктов плазмохимической конверсии легких углеводородов в ацетилен [286].

3.2.2 Хроматографический анализ выхлопных газов при конверсии смеси аргон / углеводород

В таблице 3.6 представлен состав продуктов конверсии пропан-бутановой смеси, ацетилена и метана в плазменной струе аргона. Как и для гелия основными газофазными

Таблица 3.6 – Состав смеси продуктов конверсии углеводородов в аргоне

Исходная смесь Отношение компонентов, г/г	Ar/C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ 8.4 : 1	Ar/C ₂ H ₂ 11.90 : 1	Ar/CH ₄ 25.7 : 1
H ₂	14,49	6,04	17,90
CH ₄	0,24	0,03	17,19
DME+CH ₃ OH+MEE+ C ₂ H ₅ OH	0,000	0,000	0,041
C ₂ H ₆	0,012	0,001	0,028
C ₂ H ₄	1,056	0,094	1,281
C ₂ H ₂	37,99	20,23	31,98
C ₃ H ₈	0,187	0,001	0,425
C ₃ H ₆	0,002	0,003	0,004
Allene C ₃ H ₄	0,005	0,002	0,003
Methylacetylene C ₃ H ₄	0,011	0,003	0,008
n-C ₄ H ₁₀	0,074	0,001	0,124
iso-C ₄ H ₁₀	0,050	0,003	0,096
Butenes C ₄ H ₈	0,003	0,000	0,009
C ₄ H ₆ -1,3	0,014	0,001	0,019
Vinylacetylene C ₄ H ₄	0,494	0,122	0,404
Ethylacetylene C ₄ H ₆	0,000	0,000	0,000
Dimethylacetylene C ₄ H ₆	0,000	0,000	0,001
Diacetylene C ₄ H ₂	1,997	1,794	1,057
n-C ₅ H ₁₂	0,000	0,000	0,001
iso-C ₅ H ₁₂	0,001	0,000	0,001
neo-C ₅ H ₁₂	0,000	0,000	0,000
Cyclopentane cyclo-C ₅ H ₁₀	0,000	0,000	0,000
Pentenes C ₅ H ₁₀	0,007	0,002	0,005
Cyclopentadiene cyclo- C ₅ H ₆	0,003	0,001	0,003
isoprene C ₅ H ₈	0,000	0,000	0,000
Hexenes C ₆ H ₁₂	0,000	0,000	0,000
Benzene C ₆ H ₆	0,331	0,069	0,323
Toluene	0,007	0,002	0,002
C ₈ +	0,046	0,475	0,010
C _s	42,98	71,12	29,08
SUMMA	14,49	100,00	99,99

продуктами реакции являются водород, метан и ацетилен. Следует отметить, более высокий выход твердого углерода (на 25-50 %).

Продуктами конверсии пропан-бутановой смеси, метана и ацетилена в плазменных струях гелия и аргона являются, главным образом, водород, ацетилен и твердый углерод, в меньших концентрациях присутствуют диацетилен, винилацетилен, бензол. Этот состав типичен для плазмохимической конверсии легких углеводородов в ацетилен.

3.3. Выводы к Главе 3

1. Определены значения температуры и концентрации электронов, температуры тяжелой компоненты в плазменной струе с соотношением плазмообразующих газов (гелия, аргона и азота) и прекурсоров углерода (углеводородов и спирта) и электрическими характеристиками плазмотрона постоянного тока, установленными для синтеза мультиграфена и углеродных нанотрубок. Показана зависимость значения электронной температуры и концентрация носителей от состава плазмообразующей системы. Найденный диапазон осевых температур плазмы (12--17 кК), в котором концентрация электронов остается неизменной, является «экономным» режимом нагрева и может быть использован для оптимизации параметров плазмы за счет поддержания контролируемой интенсивности полосы С2 на максимальном уровне.

Установлено, что при добавлении углеводородов удельная мощность дуги составляет 10^4 W/cm, а концентрация электронов превышает 10^{16} см⁻³.

2. Показано, что в зависимости от типа прекурсора углерода меняется интенсивность полос Свана молекулы С₂, атомов СI и ионов СII, радикала CN, что свидетельствует о разной плотности углеродного потока в пространстве плазменной струи.

3. При разложении углеводородов наблюдается высокое неоднородное пространственное распределение электронной температуры по оси и радиусу плазменной струи на длине 20 мм.

4. Быстрое установление равенства поступательной, колебательной и вращательной температур молекул благодаря большим частотам v-v, v-e, v-r и v-T подтверждает возможность установления локального термодинамического равновесия вблизи выходного сопла плазмотрона.

5. Газохроматографический анализ продуктов конверсии углеводородов в плазме гелия и аргона при синтезе мультиграфена показал, что он типичен для плазмохимической конверсии легких углеводородов в ацетилен.

6. Соотношение плазмообразующего газа и углеводородов качественно не влияет на состав продуктов конверсии, наблюдаются только некоторые количественные изменения.

7. В составе отработанных газов присутствует незначительное содержание тяжелых углеводородов (C8+).

ГЛАВА 4. СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В данной главе приводятся результаты исследования селективного синтеза углеродных нанотрубок при пиролизе сажи, углеводов и этанола в плазменных струях плазмотрона постоянного тока и анализируются свойства полученных УНТ.

4.1. Исследование синтеза углеродных нанотрубок при пиролизе сажи с добавкой катализатора

Для пиролиза ультрадисперсной (фуллеренсодержащей) сажи использовалась схема реактора, представленная на рис. 2.5. В качестве катализатора применена комбинация из классических катализаторов Ni и Co [14,15], к которой добавлен Y, известный как сокатализатор Ni – Co при дуговом методе выращивания углеродных нанотрубок [287]. Y добавлен в виде окисла Y_2O_3 , в отличие от [287], где использовалось соединение YNi_2 . Эксперименты проведены при электрической мощности плазмотрона в диапазоне 22-28 кВт для гелия и 15-20 кВт для аргона. Ток плазмотрона составлял 250, 300 и 400 А. Давление в реакторе варьировалось в интервале от 350 до 710 Торр. Расход сажи с катализатором составлял 0,18-2,11 г/мин.

4.1.1 Определение оптимального состава катализатора

При давлении в реакторе 500 Торр был проведен пиролиз чистой сажи в плазменной струе гелия. В результате был получен депозит из наноструктур в виде дендритов (рис.4.1). С тем, чтобы изменить полученную морфологию необходимо было повысить реакционную способность промежуточных продуктов и их концентрацию [14-18], для этого к саже был добавлен биметаллический катализатор из Ni и Co, далее варьировалось соотношение между металлами и сажей (табл.4.1). Однако ввод бикатализатора при тех же параметрах плазмотрона не изменил морфологию наноструктур. При вводе в состав катализатора соединения иттрия (Y_2O_3) комбинация из трех компонентов широко варьировалась по весовому отношению и составлялась, таким образом, чтобы происходило чередование содержания по каждому компоненту от минимального до максимального (табл. 4.1). Изменялся также расход смеси сажи с катализаторами. Единичные протяженные цилиндрические наноструктуры с постоянным диаметром (рис. 4.2) были синтезированы при составе катализатора Ni : Co : Y_2O_3 = 1,06: 1,06 : 0.90 ат .%, давлении 500 Торр, расходе смеси - 1.25 г/мин. Сформированные нанотрубки, в отличие от синтезированных УНТ дуговым способом, прямые, их упорядоченный каркас не закрыт шапочкой и стенки достаточно чисты. Диаметр трубки составляет 60 нм.

При комбинации катализатора с $Y_2O_3 < Ni = Co$ и расходе смеси 0.9 г/мин (табл 4.1), наблюдается образование малослойных УНТ с изогнутым каркасом, т.е. дефектной структурой (рис.4.3).

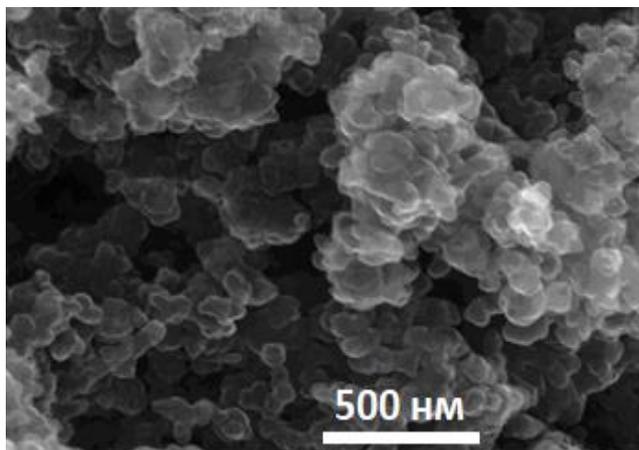


Рисунок 4.1 – СЭМ изображение продукта пиролиза сажи в плазме гелия. Давление 500 Торр.

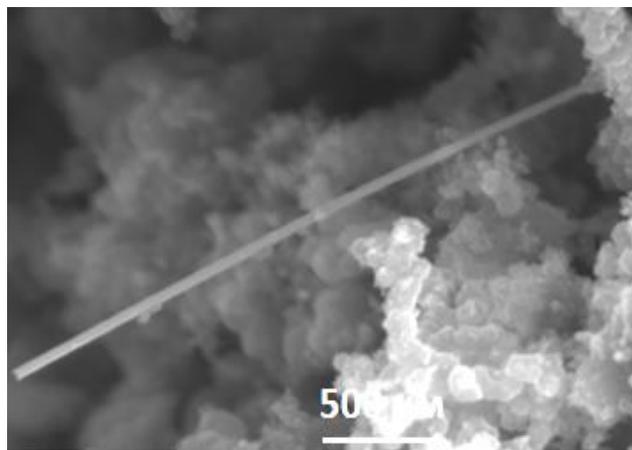


Рисунок 4.2 – СЭМ изображение продукта пиролиза смеси сажи с композицией из $Ni : Co : Y_2O_3 = 1.06 : 1.06 : 0.90$ ат.%, в плазме гелия. Давление 500 Торр.

Таблица 4.1 – Комбинация катализаторов с сажей в пламенных струях гелия.

№ п/п	Состав вводимой в плазму смеси, ат. %				Расход г/мин
	Сажа	Ni	Co	Y_2O_3	
1	100.0	-	-	-	0.98
2	98.72	0.64	0.64	-	0.39
3	98.87	0.86	0.21	0.06	2.11
4	98.84	0.85	-	0.32	0.50
5	98.58	0.60	0.60	0.23	0.90
6	97.57	1.05	1.05	0.33	0.32
7	97.43	1.08	1.08	0.41	0.30
8	96.98	1.06	1.06	0.90	1.25
9	96.04	1.47	1.47	1.02	0.45
10	95.77	1.96	1.96	0.28	0.23
11	96.48	1.48	1.48	0.56	0.45
12	95.42	1.13	3.01	0.43	1.38
13	95.42	1.13	3.01	0.43	1.23
14	96.03	1,55	1,55	0.88	0.80
15	95.33	2.04	2.04	0.59	1.08

При расходе твердой фазы 0.30 - 0.32 г/мин, в которой композиция катализаторов состоит из $Ni : Co : Y_2O_3 = 1.05 : 1.05 : 0.73$ ат. %, давлении в реакторе - 500 Торр, наблюдается увеличение количества цилиндрических структур (рис. 4.4). УНТ менее одномерны по длине, дефектны по структуре и распределены по квазиаморфной поверхности матрицы сажи, но не перпендикулярно

к ней. Нанозлементы матрицы в форме чешуйчатого дендрита более «размыты» по граничным краям. На поверхностях наноразмерных объектов наблюдается большое число сферических частиц катализаторов. Цилиндры, расположенные под разными углами к матрице, получены при давлении гелия 350 Торр, токе 400 А и расходе смеси 0.30 г/мин. Разброс в геометрии наноструктур связан с неравновесностью условий их образования.

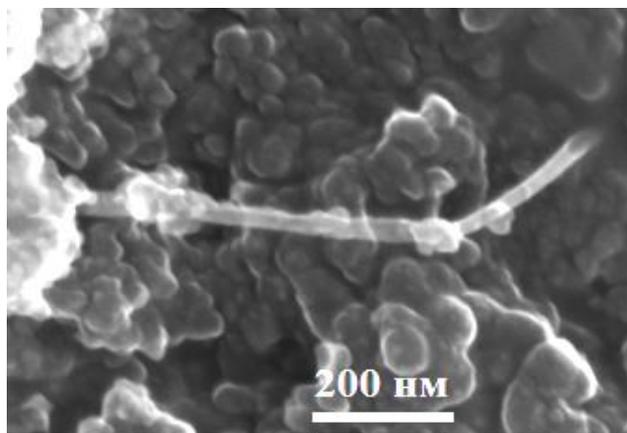


Рисунок 4.3 – СЭМ изображение продукта пиролиза смеси сажи с катализатором состава $Y_2O_3 < Ni = Co$ в плазме гелия. Расход смеси 0.9 г/мин.

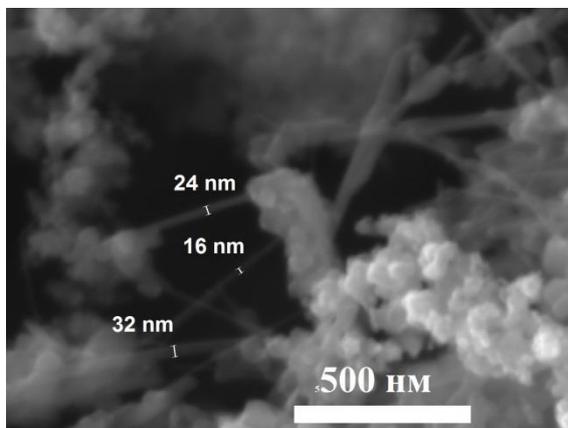


Рисунок 4.4 – СЭМ изображение продукта пиролиза смеси сажи с катализатором состава из $Ni : Co : Y_2O_3 = 1.05 : 1.05 : 0.73$ ат. %, в плазме гелия. Расход смеси 0.30 - 0.32 г/мин.

Таблица 4.2 – Комбинация катализаторов с сажей в плазменных струях аргона.

№ п/п	Состав вводимой в плазму смеси, ат. %				Расход г/мин
	Сажа	Ni	Co	Y_2O_3	
1	97.17	1.05	1.05	0.73	0.31
2	97.17	1.05	1.05	0.73	0.18
3	96.77	1.51	1.51	0.21	0.59
4	96.77	1.51	1.51	0.21	0.60
5	95.32	2.05	2.05	0.59	0.65

При пиролизе сажи в плазме аргона в продуктах пиролиза, полученных при соотношении катализаторов 1.05 : 1.05 : 0.73 ат. % (табл.4.2) , давлении 600 Торр, токе 300А, расходе смеси 0.31 г/мин наблюдаются УНТ с равномерным диаметром от 39 до 59 нм и корнями из матрицы, образованной сфероидальными частицами. Количество сфероидальных частиц увеличивается к периферии. При 450 Торр, токе 400 А и расходе смеси порошков 0.18 г/мин полученный продукт содержал фуллереноподобные частицы, но УНТ отсутствовали.

Таким образом, в отсутствие катализаторов пиролиз сажи в плазменной струе гелия не позволяет получить УНТ. Для синтеза УНТ должна использоваться композиция из трех металлов. Применение аргона для пиролиза сажи с оптимальной композицией катализатора не повышпет

эффективность процесса синтеза УНТ, но увеличивает содержание углеродной примеси (аморфный углерод, графит) в образцах.

4.1.2 Исследование выхода УНТ в плазменных струях гелия и аргона и их термостабильность

Согласно результатам электронно-микроскопического исследования продуктов пиролиза сажи с катализаторами в плазме гелия максимальное количество цилиндрических структур наблюдается при комбинации $Ni : Co : Y_2O_3 = 1,47 : 1,47 : 1,02$ ат.%, токе 400А и расходе смеси 0.45 г/мин (табл.4.1). Диаметр УНТ составил 16 и 19 нм. Концы УНТ - открыты (рис. 4.5).

Для оценки выхода УНТ и установления термостабильности и фазового состава продукта пиролиза использовались данные синхронного термического анализа. На рис. 4.6 представлены данные, компилированные в графики зависимости процентов массы (ТГ), ионного тока и количества тепла (ДСК) от температуры, полученные в результате термической реакции разложения образца (рис. 4.5) в атмосфере воздуха. Кривая ДСК с пиками вверх указывает, что процесс разложения является экзотермическим. На ТГ кривой до 300 °С масса образца остается постоянной, затем появляются два максимума потери массы в характерном интервале разложения УНТ (ОУНТ (300 - 500°С) и МУНТ (500-660 °С) [288,289]) и 600-850 °С. Первый эффект характеризует присутствие в образце ОУНТ и МУНТ суммарно в количестве 27 масс. %, второй – обусловлен разложением примесных образований в виде аморфного углерода и графитизированных частиц [290, 291].

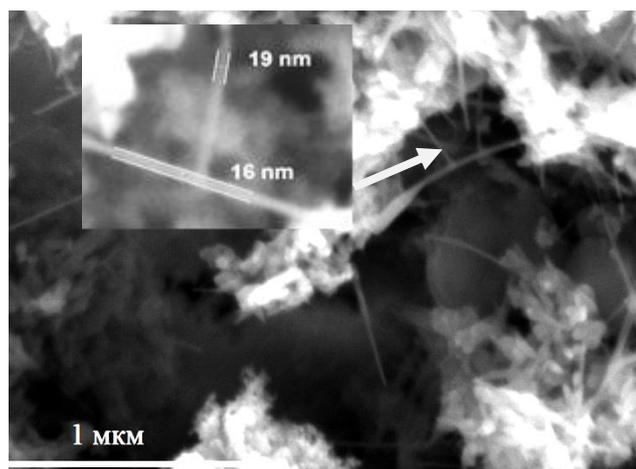


Рисунок 4.5 – СЭМ изображение образца, синтезированного при пиролизе смеси сажи с катализатором состава $Ni : Co : Y_2O_3 = 1.47 : 1.47 : 1.02$ ат.% в плазме гелия при 500 Торр.

При снижении содержания в катализаторе Ni и Co, и повышении Y_2O_3 синтезируются образцы (рис 4.4), при разложении которых на кривых ТГ в области 301-438 наблюдается плавное уменьшение массы, связанное с потерей CO_2 , затем - резкое в интервале температур 438-550°С. В

области 556 - 779°C скорость разложения образца вновь увеличивается (рис. 4.7). Потеря массы в области разложения УНТ составляет 19 масс.%, далее происходит разложение примеси. В целом, количество УНТ снизилось, а количество примеси увеличилось, и снизилась температура начала разложения.

Варьирование в катализаторе содержания Ni, Co и Y₂O₃ в соотношениях отличных от 1.47: 1.47 : 1.02 ат.% приводит к образованию в образцах, синтезированных при пиролизе смеси в плазме гелия, большого содержания примесей. Как еще один пример, на рис.4.8 при составе катализатора Ni : Co : Y₂O₃ = 1.06: 1.06 : 0.90 ат. % на кривой ТГ увеличивается количество пиков, а интенсивность пика, соответствующего потерям массы при разложении УНТ уменьшается. Результат соответствует морфологии образца с единичной УНТ (рис. 4.2).

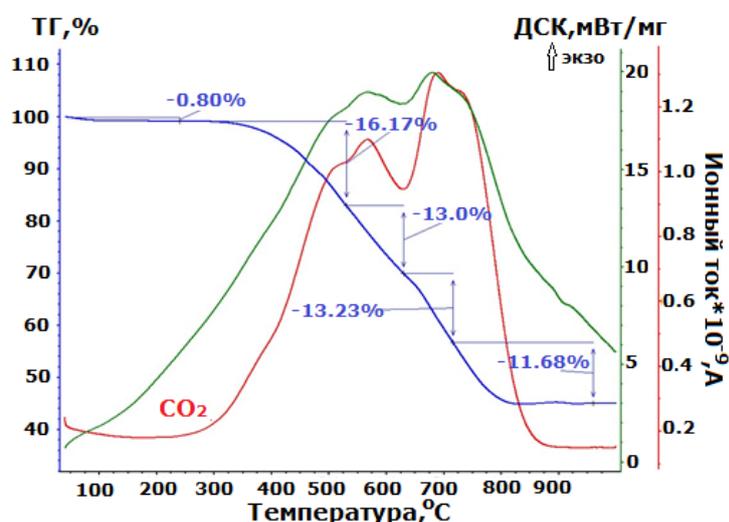


Рисунок 4.6 – Термический анализ образца, полученного при пиролизе смеси сажи с катализатором состава Ni : Co : Y₂O₃ = 1,47: 1,47 : 1,02 ат.% совмещенный с данными масс-спектрального анализа отходящих газов.

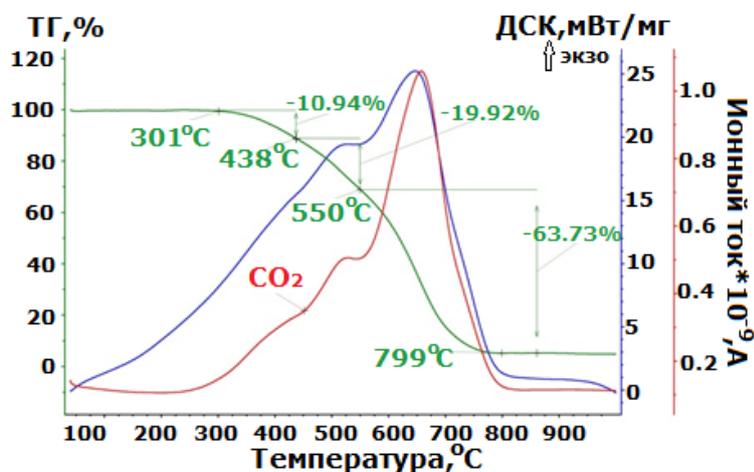


Рисунок 4.7 – Термический анализ образца, полученного при пиролизе в плазме гелия смеси сажи с катализатором состава Ni : Co : Y₂O₃ = 1,05 : 1,05 : 0,73 ат. %, совмещенный с

данными масс-спектрального анализа отходящих газов.

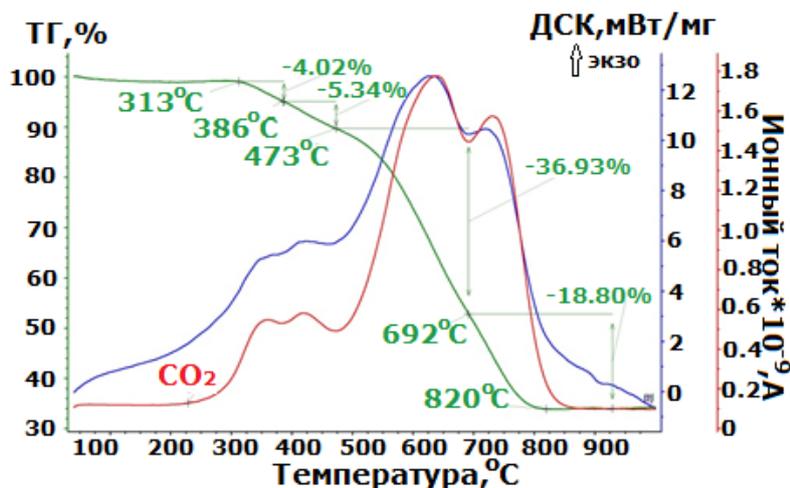


Рисунок 4.8 – Термический анализ образца, полученного при пиролизе в плазме гелия смеси сажи с катализатором состава Ni : Co : Y₂O₃ = 1.06 : 1.06 : 0.90 ат. %, совмещенный с данными масс-спектрального анализа отходящих газов.

При пиролизе в плазме аргоне смеси сажи и катализатора состава Ni : Co : Y₂O₃ = 1,47 : 1,47 : 1,02 ат.%, работающего в среде гелия, в интервале 350- 600 Торр образуются единичные УНТ (5.34 масс %) с диаметром 39 и 59 нм (рис. 4.9). На термограмме на рис 4.9 максимальный пик расположен в области разложения sp² углерода и графитизированных частиц, что не позволяет без статистического анализа установить содержание УНТ в образцах. Изменение параметров пиролиза сажи не увеличили выхода УНТ. Очевидно, что применение аргона неэффективно в данных условиях для синтеза углеродных нанотрубок.

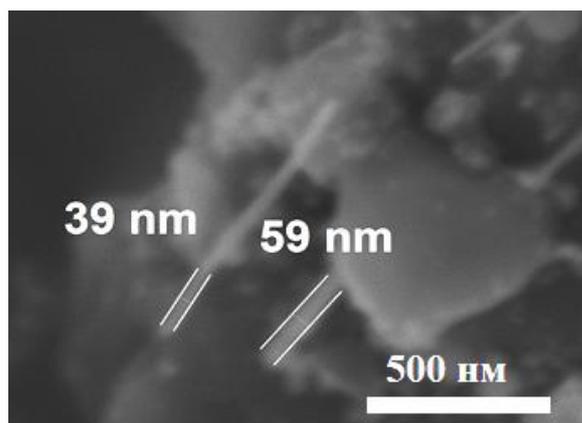
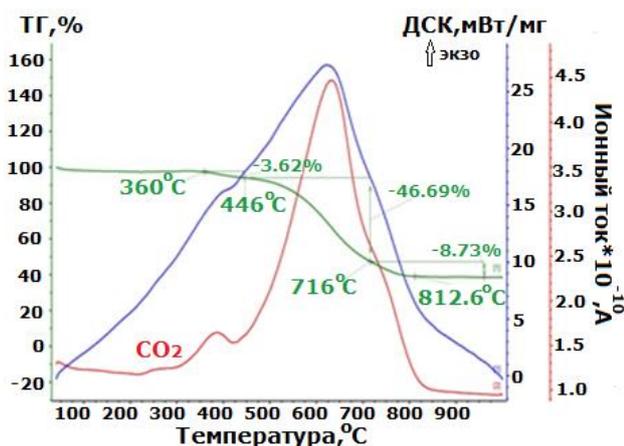


Рисунок 4.9 – Синхронный термический анализ образца, полученного при пиролизе в плазме аргона смеси сажи с катализатором состава Ni : Co : Y₂O₃ = 1.05:1.05:0.73 ат.%, совмещенный с данными масс-спектрального анализа отходящих газов и СЭМ изображение образца.

4.1.3 Исследование состава образцов УНТ, синтезированных при пиролизе сажи с катализатором

На рентгеновских дифрактограммах (рис. 4.10) для образцов с морфологией (рис. 4.5) (черный цвет) и (рис. 4.4) (красный цвет) можно видеть интенсивный пик при $2\theta \sim 25,9$ град с плечом, характерном для УНТ, и небольшие пики металла- итрия. Присутствие итрия в образцах подтверждает каталитический рост УНТ на этом металле.

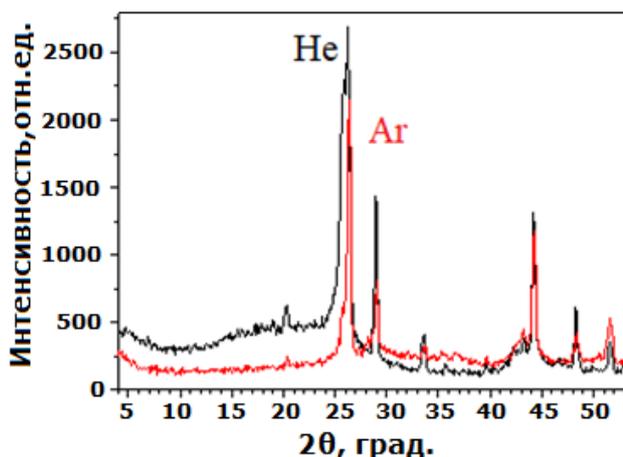


Рисунок 4.10 – Дифрактограммы образцов с морфологией УНТ, представленных на рис. 4.5 (черный цвет) и рис. 4.4 (красный цвет).

Согласно [292-295] итрий при нагревании в смеси с углем в среде инертного газа образует карбид с графитоподобной решеткой (Y_2C_3), а металлы Ni и Co образуют соединения с более сложными структурами Co_3C , Ni_3C . Наличие карбидов подтверждает исследование на установке ДРОН-2. Дифракционный спектр образцов не содержит диффузное гало, что указывает на отсутствие в материале аморфного вещества. В то же время в образцах содержатся кристаллические фазы с параметром $a=0,3527 \pm 0,0001$ нм. Это карбид никеля Ni_3C , а также, предположительно, интерметаллид Ni_2Y_3 и металлофуллерен, имеющий кубическую гранцентрированную структуру с параметром кристаллической решетки $a=1,425$ нм (табл. 4.3 и 4.4). Видимо, в струях, создаваемых плазмотроном постоянного тока, Ni и Co участвуют в растворении углерода, а рост УНТ происходит с участием Y.

Таблица 4.3 – Фазовые составы образцов УНТ, синтезированных в плазме гелия.

Образец <i>Ni : Co : Y</i>	Фазы	Характеристика «графитовой компоненты»	Параметры решеток металличе- ских фаз, нм·10	Соотноше- ние интенсив- ностей дифракци- онных линий*

		d_{002} , нм·10	Параметр трехмерной упорядоченности графита.	Соотношение количества фаз, граф.1: граф.2: турбо		C : Ni	C : Y ₂ O ₃
Сажа	Графит (2 фазы), турбостратная фаза, металл (2 фазы), аморфное вещество	3,378 3,427, 3,474	0,47 0,08	3,14 : 1,14 : 1	3,526 3,552	18:1	
1,05 : 1,05 : 0,73	Графит (2 фазы), турбостратная фаза, металл (2 фазы), Y ₂ O ₃ , не идентифицированная фаза (фаза X), аморфная фаза	3,366 3,394 3,460	0,63 0,32	1,43 : 1,07 : 1	3,518 3,542	6,3:1	3,1: 1
1,47: 1,47 : 1,02 ат. %	Графит, турбостратн. фаза, металл (2 фазы), фаза X, металлофуллерен, Ni ₃ C, Ni ₂ Y ₃	3,376 3,445	0,49	4,4 : 1	3,518 3,534	2,6:1	
1.06: 1.06 : 0.90 ат. %,	Графит, турбостратн. фаза, металл (2 фазы), Y ₂ O ₃ , Ni ₃ C, Ni ₃ Y, металлофуллерен	3,361 3,474	0,72	16,8 : 1	3,527 3,539	15:1	6,4: 1

*Для графита – линия (002), для никеля (111), для Y₂O₃ (110).

Таблица 4.4 – Средние размеры областей когерентного рассеяния.

Образец Ni : Co : Y ₂ O ₃	Размеры ОКР, нм				
	Графит	Никель	Оксид иттрия	Фаза X	Металлофуллерен
Сажа	27	45			
1,05 : 1,05 : 0,73	20	45	29	≥100	
1,47: 1,47 : 1,02 ат. %	40	45		≥100	≥100
1.06: 1.06 : 0.90 ат. %,	≥100	45	60		≥100

Таким образом, для синтеза углеродных нанотрубок при пиролизе сажи в плазменных струях необходимо присутствие катализатора, состоящего из трех металлов: Ni : Co : Y₂O₃, соотношение которых равно 1,47: 1,47 : 1,02 ат.% обеспечивает максимальное содержание (27 масс. %) УНТ в образце, полученного в струе гелия при давлении 500 Торр и расходе в смеси с сажей - 0.45 г/мин. Следует отметить, что давление в испарительной камере 500 Торр для гелия является оптимальным при синтезе УНТ дуговым методом [296]. В среде аргона также возможен

синтез УНТ, причем в несколько расширенном диапазоне давлений (350-600 Торр) и расхода смеси сажи с катализатором с соотношением Ni : Co : Y₂O₃ = 1.05 : 1.05 : 0.73 ат. %, но в образцах высокое содержание примесей, для удаления которых требуются дополнительные этапы очистки [297]. Диаметр УНТ, синтезированных в аргоне, превышает в два раза диаметр УНТ, синтезированных в гелии. Максимальный выход УНТ составляет 0.3 г/мин.

4.2. Исследование синтеза углеродных нанотрубок без внешнего катализатора

При синтезе УНТ с использованием углеродсодержащих газов [15,18] и этанола [298,299] управление свойствами достигается с помощью разработки специальных катализаторов, применяемых в виде подложек, либо вводимых одновременно с прекурсорами углерода, которые их формируют и в тоже время затрудняют применение [300]. Чтобы сократить этап подготовки катализаторов и снять ограничения по выходу УНТ размерами подложек, проведено исследование синтеза УНТ в объеме плазменных струй в интервале давлений 150-710 Торр. При таком давлении не требуется специального вакуумного оборудования и управление свойствами УНТ достигается управлением параметрами плазменного потока.

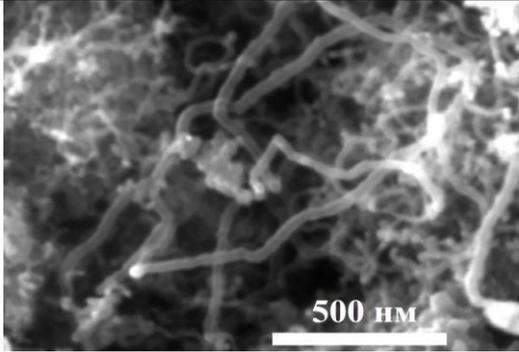
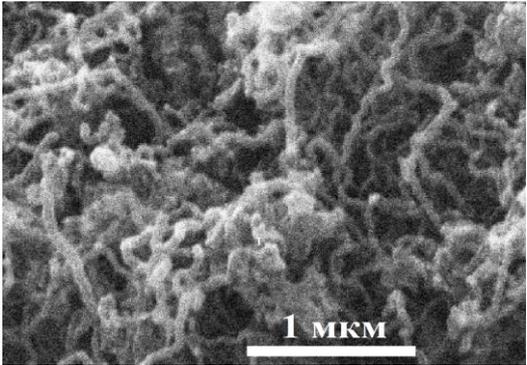
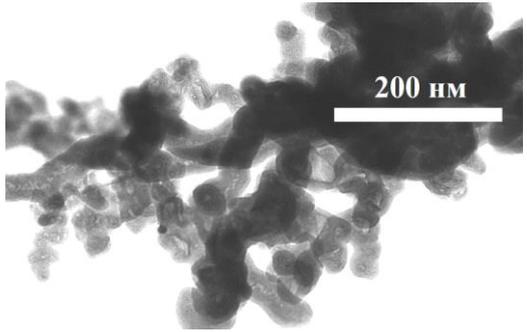
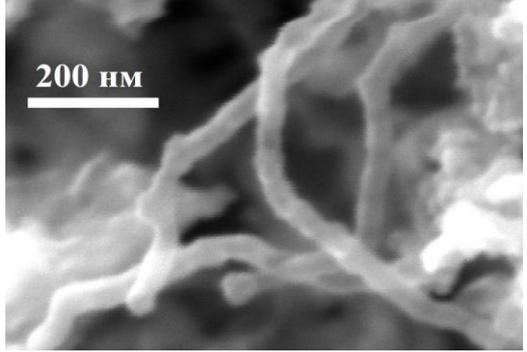
4.2.1 Синтез углеродных нанотрубок при конверсии углеводородов

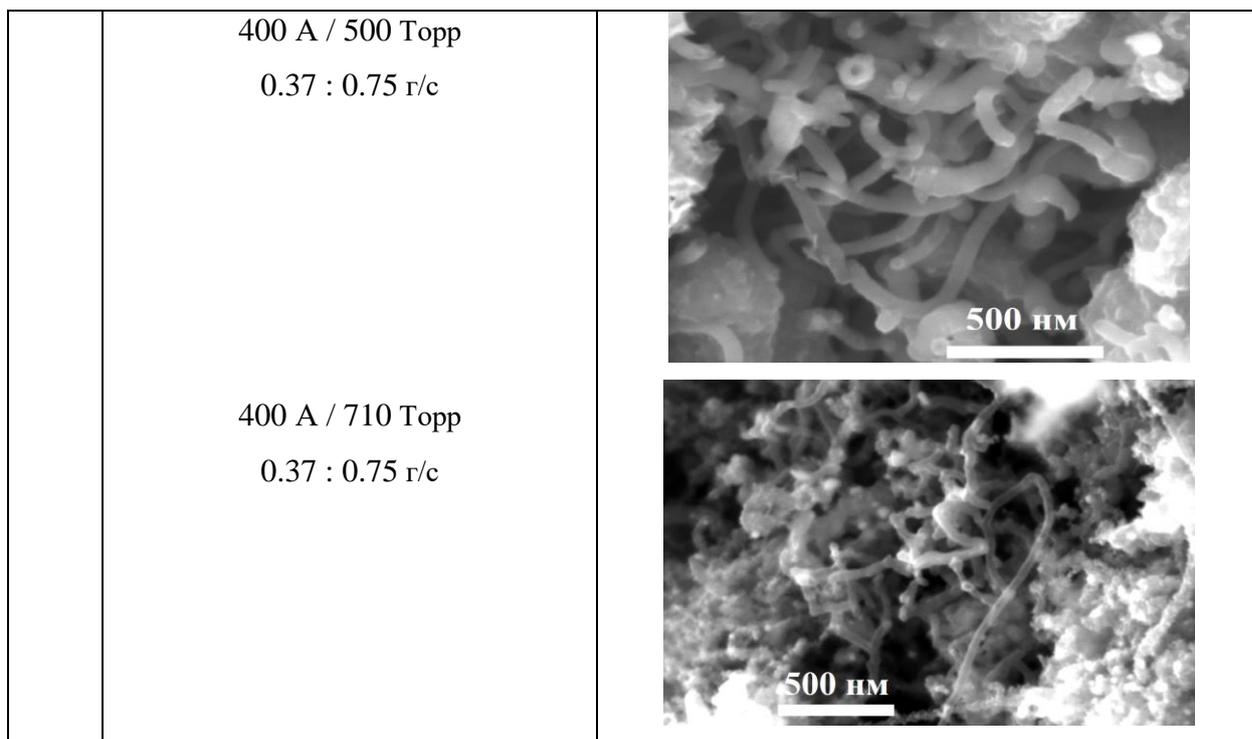
Для разложения углеводородов применена схема установки и реактор, представленные на рис.2.6. В качестве прекурсоров использовались: C₃H₈-C₄H₁₀, C₂H₂ и CH₄, в которых разное соотношение С и Н. Углеводороды одновременно вводились в плазмотрон с гелием, аргонем и азотом. Состав газового потока задавался соотношением расходов углеводородов и рабочего газа. Давление в реакторе варьировалось в интервале 150-710 Торр. Ток для гелия устанавливался 350-400А, аргона – 300-350 А и для азота - 150-200А, соответственно, мощность плазмотрона изменялась в интервале 27-38 кВт, 17-26 кВт и 24-38 кВт.

4.2.1.1 Свойства УНТ при синтезе в плазменных струях гелия

В таблице 4.5 приведены условия синтеза УНТ и их морфология в соответствии с данными электронно-микроскопического исследования совокупности УНТ. Из таблицы видно, что варьирование в широких пределах таких параметров, как соотношение гелия с углеводородом, тока дуги и давления в реакторе, не влияет на нитевидную структуру УНТ, а изменяет ее форму (от вытянутой до волнистой) и геометрию (соотношение диаметр / длина). Синтезированные УНТ однородны по диаметру, не содержат отвлетлений, но имеют закрытые концы. Следует отметить эксперимент по пиролизу

Таблица 4.5 – Параметры синтеза УНТ в плазме гелия и их морфология.

№ п/п	Тип прекурсора C/H Ток /Давление Расход C/H: He	Морфология совокупности УНТ
1	<p>C₃H₈-C₄H₁₀</p> <p>1.0 / 2.1 350 А / 350 Торр 0.3 : 0.45 г/с</p> <p>400 А / 710 Торр 0.3 : 0.75 г/с</p> <p>350 А / 500 Торр 0.3 : 0.75 г/с</p>	  
2	<p>CH₄</p> <p>1.0 / 4.0 400 А / 150 Торр 0.37 : 0.75 г/с</p>	



метана при давлении 500 Торр. На СЭМ изображении видно, что у полученных в этих условиях УНТ разный диаметр и открытые концы. Видимо, в созданных условиях механизм образования УНТ отличается от остальных вариантов. Согласно рис. 4.11, УНТ имеют бамбукообразную структуру. Ряд исследований [301-303] показал, что такую форму УНТ может приобретать при росте на частице катализатора, в состав которого входит медь. На изображении одиночной нанотрубки на рис. 4.11 видна черная шапочка на конце трубки, можно предположить, что это частица меди. Однако анализ табл. 4.5 показывает, что при

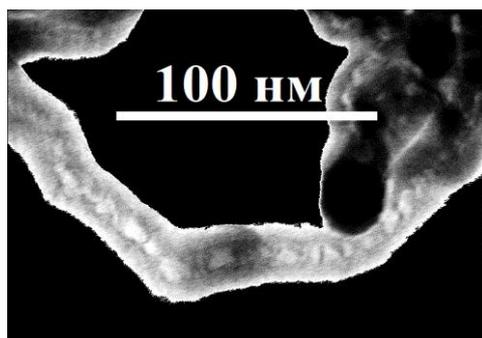


Рисунок 4.11 – ПЭМ изображение УНТ, синтезированной при конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10}$ / гелий : 0.2 г/с / 0.75 г/с, 710 Торр.

конверсии метана образуются УНТ с открытыми концами. В этом случае рост может происходить с участием графитизированных частиц, присутствие которых подтверждают данные термического анализа (рис. 4.12). На термограмме видно три экзотермических пика. Небольшой пик в области 665-800°C соответствует окислению графитизированных наночастиц [304,305]. Экзотермический пик при температуре 653°C соответствует резкому изменению массы образца (77.52 масс %) в

интервале температур 440–665 °С и отвечает окислению УНТ. Наблюдаемый при 350 °С пик соответствует разложению аморфного углерода.

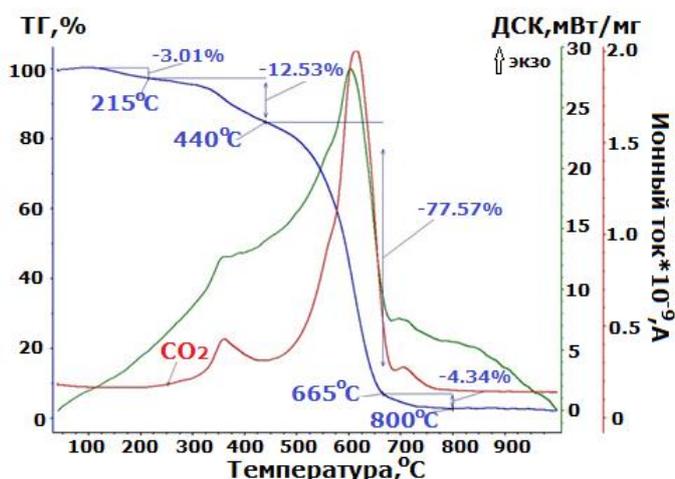


Рисунок 4.12 – Синхронный термический анализ окисления УНТ, синтезированных при конверсии метана в плазме гелия при 500 Торр.

Сравнивая термостойкость УНТ, синтезированных в гелии (рис.4.12-4.14) при трех давлениях, видно, что при высоком давлении синтезируются более устойчивые к нагреванию УНТ. Потеря массы составляет лишь 30 масс %, что обусловлено высоким содержанием sp^2 – гибридного углерода, которое показывает элементный анализ выделенного участка (рис .4.15).

Согласно результатам рентгеноспектрального анализа, в составе образцов, синтезированных при пиролизе пропан-бутановой смеси, меди не наблюдается (рис.4.15).

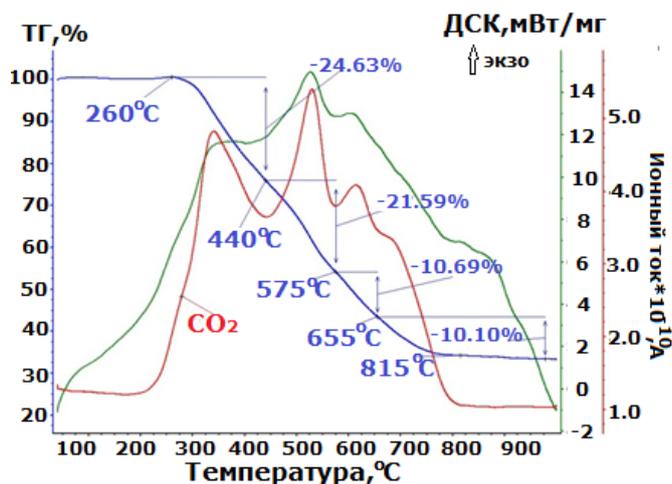


Рисунок 4.13 – Синхронный термический анализ окисления УНТ на воздухе, синтезированных при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия при 350 Торр.

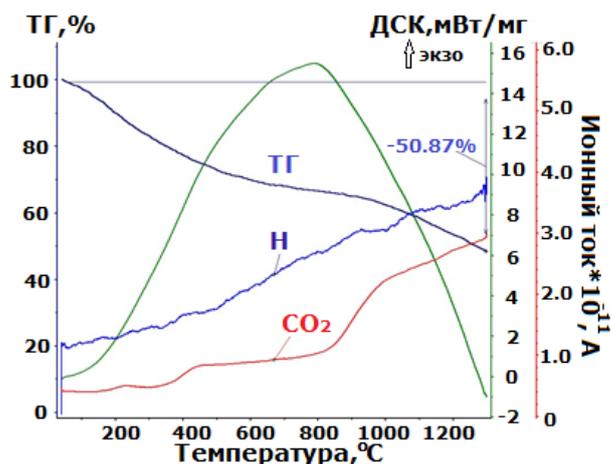


Рисунок 4.14 – Синхронный термический анализ окисления УНТ в аргоне, синтезированных при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия при 710 Торр.

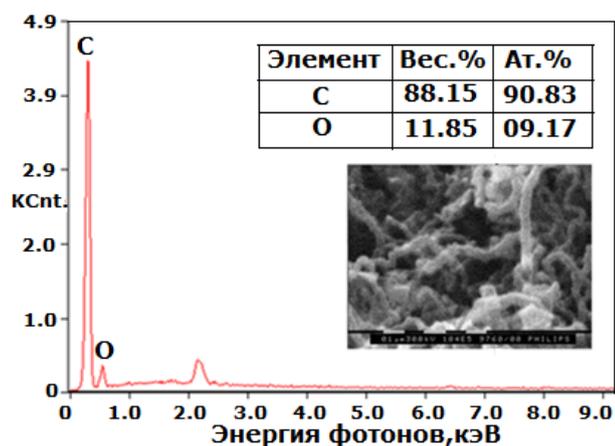


Рисунок 4.15 – Рентгеноспектральный анализ образца, синтезированного при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия при 710 Торр.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия подтвердила отсутствие меди (рис.4.16). На обзорном спектре образца, синтезированного при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия при 710 Торр, не наблюдается область энергий связи, характерная для меди. На рисунке 4.17 представлен сравнительные спектры C 1s этого же образца УНТ и ВОПГ, снятых при углах 25.157 и 22.510 относительно нормали к поверхности. Их профили, в целом, совпадают, что говорит об многослойности УНТ, а различие в высокоэнергетической области указывает на преобладание поверхностных эффектов над объемными.

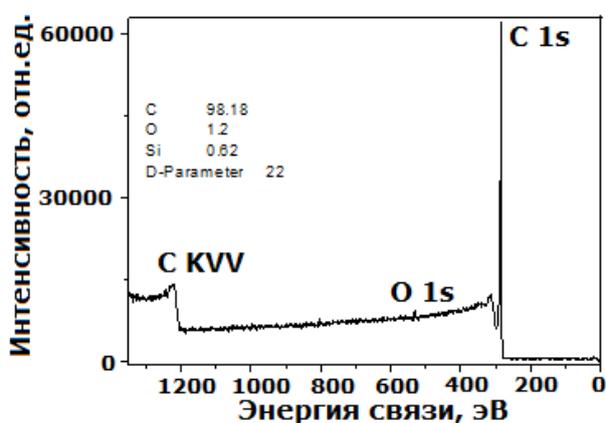


Рисунок 4.16 – Обзорный РФЭС спектр образца, синтезированного при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия при 710 Торр.

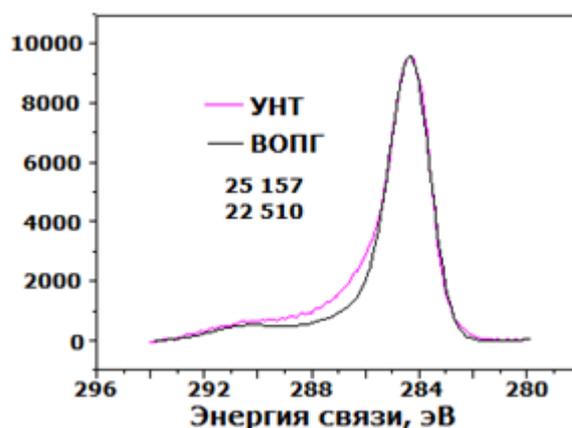


Рисунок 4.17 – Сравнение фотоэлектронных спектров C1s ВОПГ и образца, синтезированного при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия при 710 Торр.

Исследования текстуры совокупности УНТ показали, что типичная удельная поверхность образцов не превышает значения $400 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис.4.18) и их внутренняя структура образует полости или каналы с диаметром в интервале 2–50 нм, соответствующему по классификации IUPAC [306] – мезопорам.

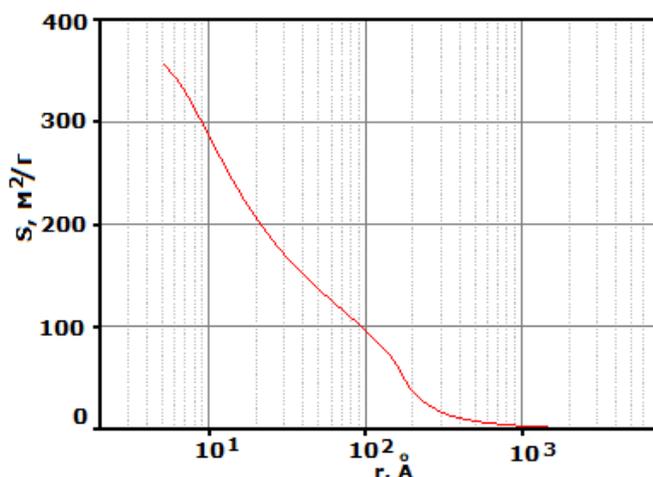


Рисунок 4.18 – Зависимость удельной поверхности от радиуса пор для образца УНТ, синтезированного при конверсии пропа-бутановой смеси в плазме гелия при 710 Торр.

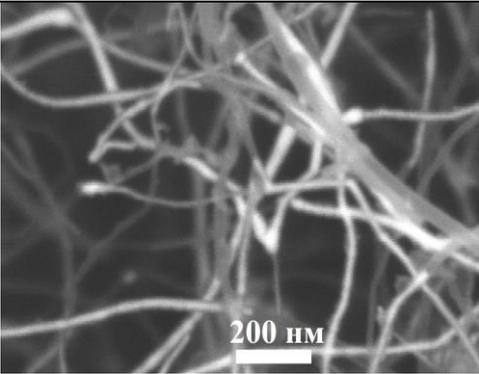
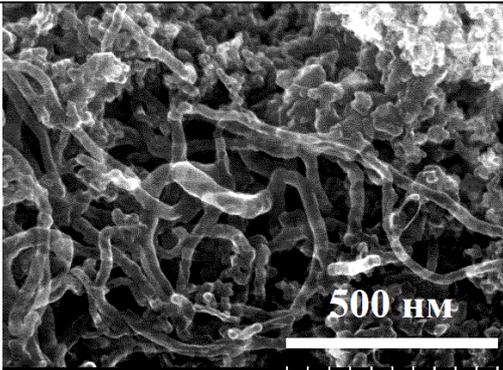
4.2.1.2 Свойства УНТ при синтезе в плазменных струях аргона

В таблице 4.6 представлены параметры синтеза УНТ и результаты их электронно-микроскопического исследования. Из таблицы видно, что давление 350 Торр является оптимальным для формирования УНТ в аргоновой плазме при пиролизе ацетилена и метана. Особенностью синтезированных УНТ при разложении ацетилена является отсутствие дисперсии в размерах и равномерность в диаметре (30 нм), но так же как и при синтезе в гелии, УНТ имеют закрытые концы. Широкой пик их окисления в области 430-740 °С (рис.4.19) соответствует многослойным УНТ [289] и примеси частиц графита [307]. Смесь CH_4/Ar известна: при добавлении к ней H_2 получают алмазоподобные пленки [308], а в условиях СВЧ разряда атмосферного давления синтезируют графен [111]. В условиях пониженного давления в струях плазмотрона постоянного тока формируются УНТ диаметром 25-30 нм, профиль кривой изменения массы которых (рис 4.20) соответствуют термическому анализу одностенных и двустенных УНТ [289]. Термическая стабильность УНТ, синтезированных при разложении ацетилена, практически близка к термической стабильности УНТ, синтезированных из метана. Процесс горения в первом случае начинается при 430 °С, а во втором - при 425 °С.

Таким образом, в среде аргона формируются УНТ одного диаметра, но с разной геометрией. При пиролизе ацетилена синтезируются более выпрямленные УНТ, а из метана образуются более изогнутые.

Таблица 4.6 – Параметры синтеза УНТ в плазме аргона. и их морфология.

№ п/п	Тип прекурсора С/Н Ток / Давление Расход С/Н: Ar	Морфология совокупности УНТ

1	<p style="text-align: center;">C₂H₂</p> <p style="text-align: center;">1.0: 1.0</p> <p style="text-align: center;">350 A / 350 Torr</p> <p style="text-align: center;">0.08 : 3.5 г/с</p>	
2	<p style="text-align: center;">CH₄</p> <p style="text-align: center;">1.0: 4.0</p> <p style="text-align: center;">350 A / 350 Torr</p> <p style="text-align: center;">0.30 : 3.5 г/с</p>	

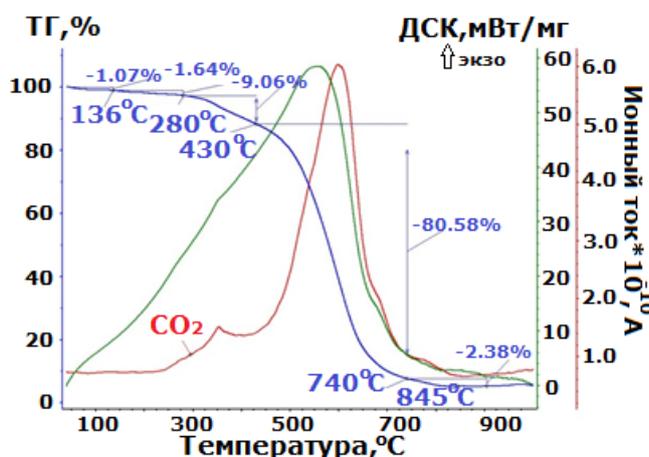


Рисунок 4.19 – Синхронный термический анализ окисления УНТ на воздухе, синтезированных при конверсии C₂H₂ в плазме аргона при 350 Torr.

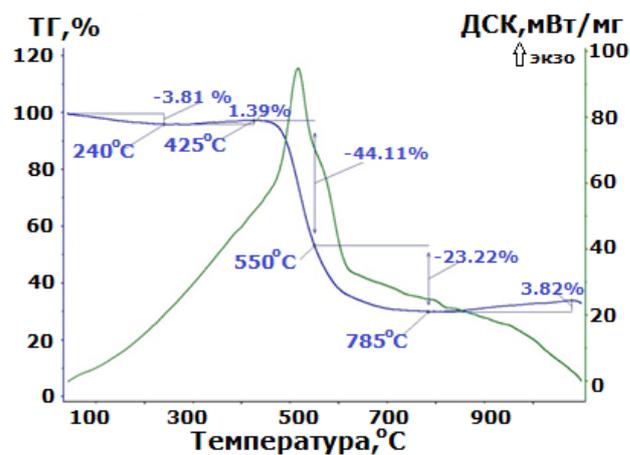


Рисунок 4.20 – Синхронный термический анализ окисления УНТ на воздухе, синтезированных при конверсии CH₄ в плазме аргона при 350 Torr.

4.2.1.3 Свойства УНТ при синтезе в плазменных струях азота

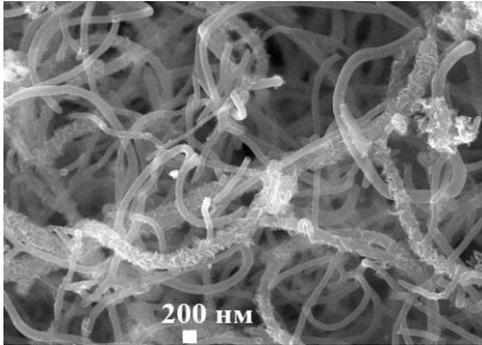
В таблице 4.7 приведены результаты электронно-микроскопического исследования и параметры синтеза УНТ при использовании азота. Из таблицы видно, что морфология синтезированных УНТ меняется в зависимости от давления и типа прекурсора. При пиролизе ацетилена оптимально низкое давление 77 и 150 Torr. При 150 Torr формируются УНТ с закрытыми концами и отношением диаметра к длине более 1000 что указывает на вершинный

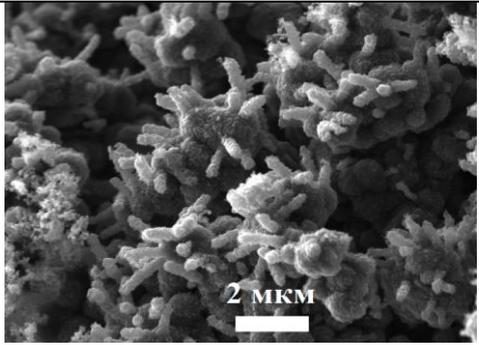
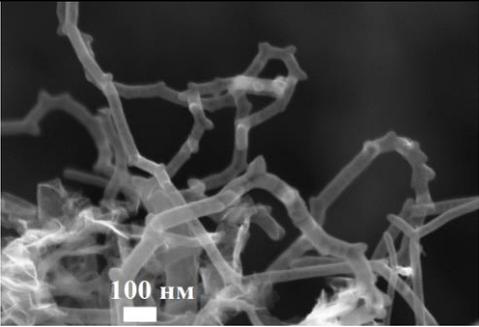
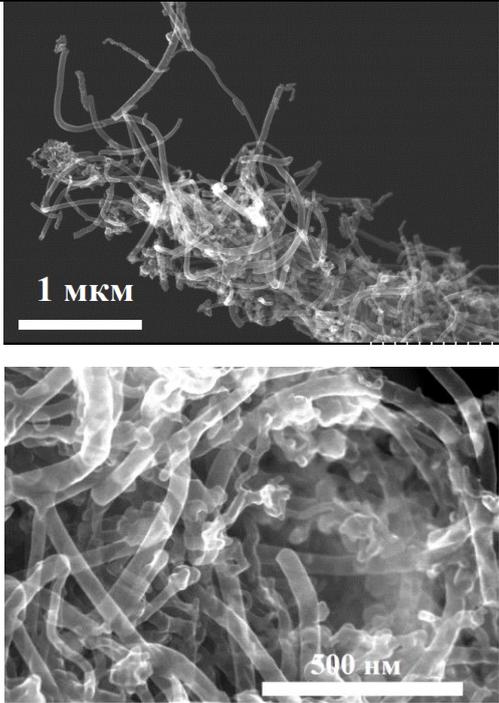
механизм роста [309]. При понижении давления до 77 Торр наблюдаются короткие УНТ с каркасом в виде «рыбьей кости» [310], расположенные перпендикулярно к графитовым частицам, что указывает на корневой механизм их образования [309]. Но в обоих случаях синтез происходит в объеме реактора, что согласуется с выводами [311], где синтезировали УНТ из метана методом химического осаждения из паровой фазы с плавающим катализатором (FC-CVD). При разложении пропан-бутановой смеси формируются УНТ при давлении 350 Торр с бамбукообразным каркасом диаметром 50 нм. На это указывают короткие прямые участки в нитевидной структуре УНТ.

При конверсии смеси метан / азот формируются два типа УНТ. Углеродные нанотрубки, синтезированные при 710 Торр, обладают диаметром 20 - 50 нм и соотношением длины к диаметру не более 100. При давлении 100 Торр наблюдается образование нитевидных УНТ, собранных в клубки, но с таким же диапазоном диаметра (20 - 50 нм). Соотношение длины к диаметру превышает 1000.

Сравнительный анализ термограмм (рис. 4.21 и 4.22) синтезированных при разных условиях УНТ, показывает, что несколько стабильнее УНТ, синтезированные при пиролизе метана. При их нагревании в атмосфере аргона потери массы, обусловленные, главным образом, выделением СО и окислов азота, составляют 7.3 масс%, а при окислении УНТ, синтезированных при пиролизе пропан-бутановой смеси - 11.22 масс %. Этот эффект можно объяснить разным содержанием на поверхности образцов атомов азота, так как в составе отходящих газов содержание окислов азота выше для образца, полученного из пропан-бутановой смеси.

Таблица 4.7 – Параметры синтеза УНТ в плазме азота. и их морфология

№ п/п	Тип прекурсора С/Н Ток / Давление Расход С/Н: Ar	Морфология совокупности УНТ
1.	<p style="text-align: center;">C₂H₂</p> <p style="text-align: center;">1 : 1</p> <p style="text-align: center;">350 А / 150 Торр</p> <p style="text-align: center;">0.16 : 2.0 г/с</p>	

2.	<p>350 A / 77 Topp 0.3: 1.5 г/с</p>	
3.	<p>C₃H₈-C₄H₁₀ 1.0 / 2.1 350 A / 350 Topp 0.3: 1.5 г/с</p>	
4.	<p>CH₄ 1.0: 4.0 270 A / 100 Topp 0.06 : 1.5 г/с</p> <p>270 A / 710 Topp 0.08 : 1.5 г/с</p>	

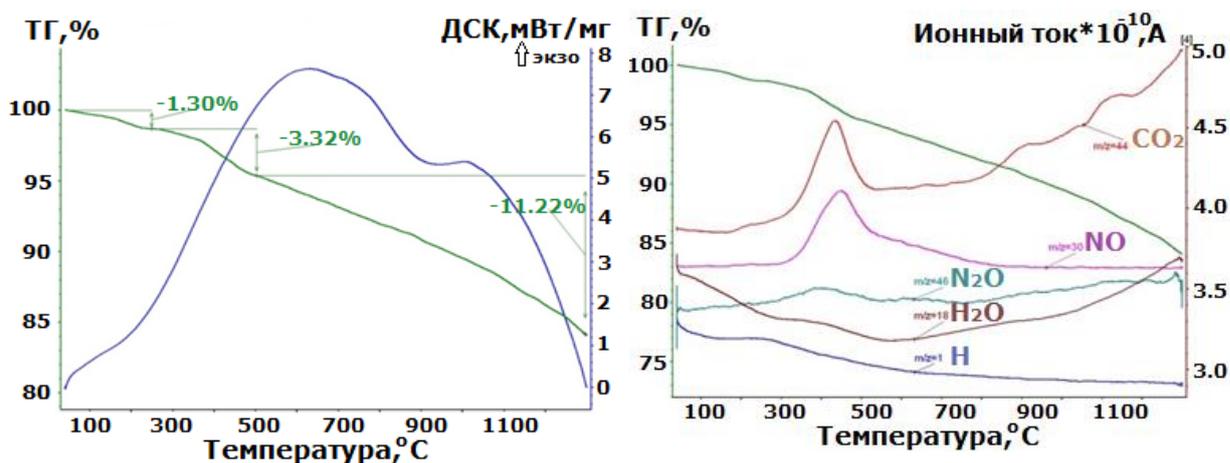


Рисунок 4.21 – Синхронный термический анализ окисления и масс-спектропия УНТ, синтезированных при конверсии C_3H_8 - C_4H_{10} в плазме азота при 350 Торр.

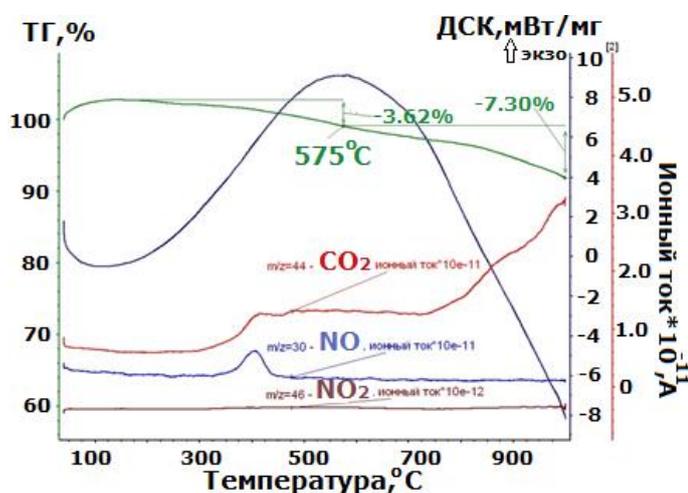


Рисунок 4.22 – Синхронный термический анализ окисления и масс-спектропия совокупности УНТ, синтезированных при конверсии CH_4 в плазме азота при 710 Торр.

При определении элементного состава группы образцов по методу экспресс – гравиметрии было установлено, что содержание азота в образцах колеблется в пределах от 1.5 до 5.87 масс %. Очевидно, что примесь в виде азота должна влиять на структуру УНТ. Для оценки структурного совершенства синтезированных УНТ была применена спектроскопия комбинационного рассеяния света. На рис. 4.23 представлен КРС спектр УНТ, синтезированных при пиролизе ацетилена при 150 Торр. На спектре присутствуют два интенсивных пика (1300 и 1550 см^{-1}) и слабые пики в интервале 250 – 500 см^{-1} . Особенностью спектров КРС углеродных нанотрубок является наличие характерной в низкочастотной области радиальной дыхательной моды (RBM-radial breathing mode), которая связана с симметричными колебаниями атомов углерода в радиальном направлении [312]. Частота колебаний этой моды ω_{RBM} обратно пропорционально диаметру нанотрубки ($\sim 1/dt$). Это соотношение позволяет характеризовать распределение нанотрубок по диаметрам в образце. Наличие пиков в образце при 240 см^{-1} указывает присутствие ОУНТ [313]. Согласно СЭМ изображения (табл. 4.7) внешний диаметр УНТ составляет 20 - 50 нм. Возможно, что ОУНТ присутствуют в малых количествах.

Наличие D-полосы в области 1300 см^{-1} указывает на присутствие определенных дефектов, вызванных как несовершенством решетки нанотрубки, так и наличием примесей, например в виде азота или кислорода.

Пик в области 1550 см^{-1} соответствует G моде колебаний, которая характерна для ориентированного углерода. Для качественных образцов D полоса на несколько порядков меньше, чем G. Если же интенсивности этих полос соизмерны, это говорит о довольно большом количестве дефектов в образцах. Из рис. 4.12 видно, что соотношение интенсивности G / D составляет 1.47, поэтому синтезированные УНТ обладают низкодефектной структурой.

Присутствие азота подтверждает наличие фотоэлектронных линий N 1s на спектрах РФЭС ряда образцов. Рентгеноэлектронная N1s-линия с максимумами 298.3, 399.3 и 400.8 эВ (рис.4.24) указывает на наличие химически неэквивалентных атомов азота [314], из которых максимум 399.3 соответствуют химическому состоянию пиридинового азота [315]. В [316] было предположено, что азот встраивается в углеродную сетку с образованием дырочных структур. Атомы азота в слоях связаны с двумя атомами углерода, что делает электронное состояние атомов азота похоже на атом азота в молекуле пиридина ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Кроме азота в образцах обнаружена медь (рис.4.25). На рис. 4.25 приведены спектры фотоэлектронов Cu2p меди. Характерной особенностью этих спектров является интенсивный низкоэнергетический сателлит, который, как известно, присутствует в оксидных и гидроксидных спектрах двухвалентной меди (CuO , Cu(OH)_2) [317], когда медь находится в состоянии Cu^{2+} . Из отношения интенсивностей сателлитных пиков к основному пику следует присутствие, по крайней мере, еще одного состояния атомов Cu.

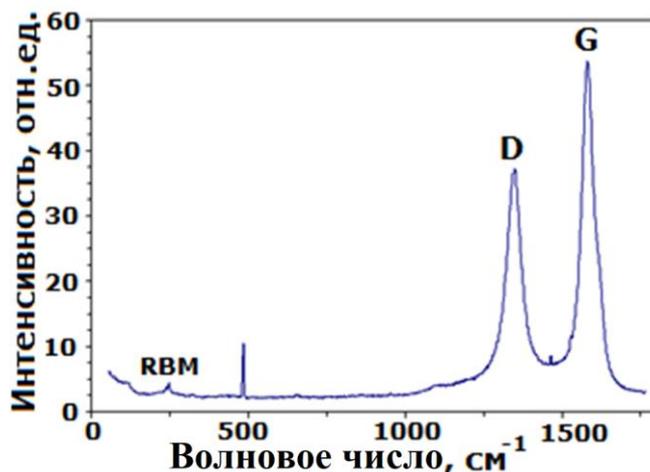


Рисунок 4.23 – Спектр КРС совокупности УНТ, синтезированных при конверсии C_2H_2 в плазме азота при 150 Торр

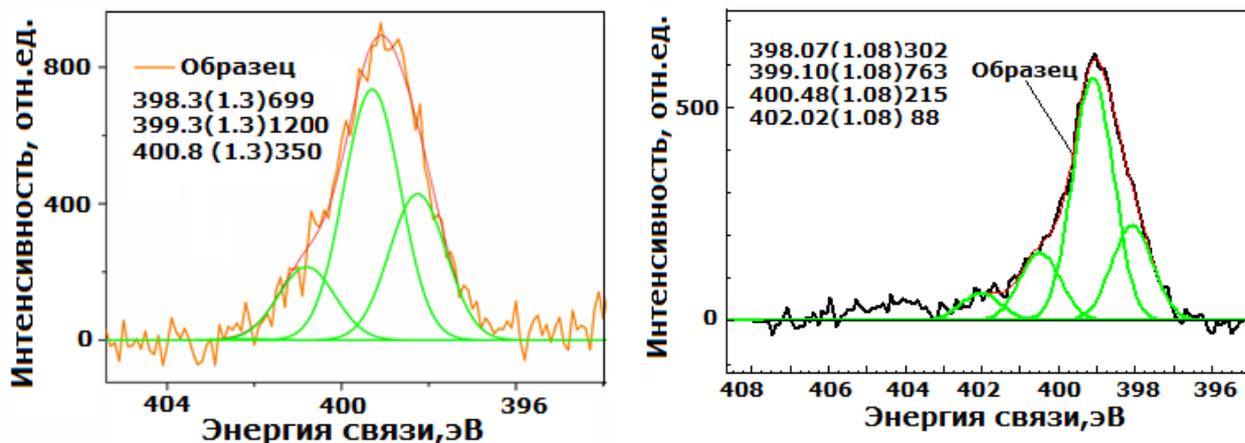


Рисунок 4.24 – Спектры РФЭС линии N 1s, снятые для образца УНТ, синтезированных при конверсии C_2H_2 в плазме азота при 150 Торр (а) и CH_4 – при 100 Торр (б).

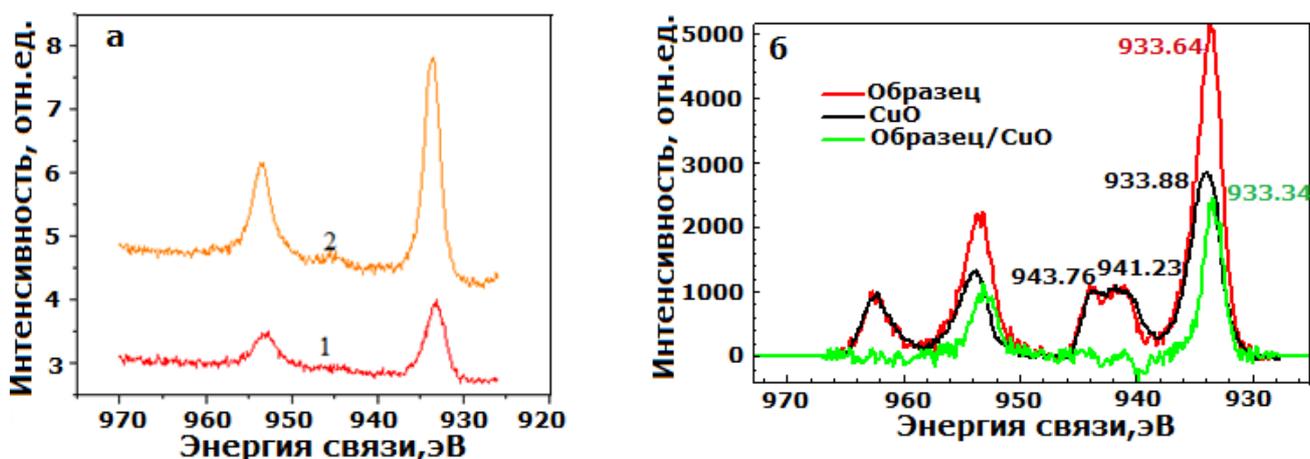


Рисунок 4.25 – Фотоэлектронные спектры Cu 2p. Образцы УНТ, синтезированные при конверсии C_2H_2 в плазме азота при 77 (1) и 150 (2) Торр (а), CH_4 – при 100 Торр (б).

Посредством вычитания спектра CuO был получен разностный спектр с энергиями связи пиков $Cu\ 2p^{3/2}$ и $Cu\ 2p^{1/2}$ 933.4 и 953.05 эВ (рис.4.25 (б)). Эти энергии связи не соответствуют состояниям $Cu0$ и Cu^+ для массивных образцов и, возможно, обусловлены взаимодействием атомов углерода с атомами Cu . Ранее, спектр с близкими энергиями связи 933.28 и 953.14 эВ был приписан состоянию $CuCN$ [318]. Состояние с энергией связи 533.1 эВ, выделенное в спектре $Cu\ 2p^{3/2}$ также было приписано $CuCN$ [319].

В целом, эксперименты в плазменных струях азота показали, что рост УНТ происходит, главным образом, с участием частиц меди, а синтезированные многостенные УНТ модифицированы азотом пиридинового типа.

4.2.2 Синтез углеродных нанотрубок при пиролизе этанола

Согласно ряда исследований [320-323], чтобы получить УНТ при разложении этанола необходимо присутствие катализаторов и спирт должен быть переведен в парообразное состояние.

Как правило, использовались классические катализаторы (металлические Co, Ni, Fe и др.), известные при дуговом синтезе УНТ при разложении графита. Такой подход усложняет процесс для его масштабирования. Для экспериментов с разложением спирта использовалась установка, на которой реализован пневматический способ ввода спирта, но с импульсной инъекцией в рабочий газ. На рисунке 2.7 приведена схема организации ввода жидкости в поток рабочего газа. В результате импульсной подачи жидкость распылялась потоком с образованием однородного и мелкодисперсного аэрозоля, который одновременно с рабочим газом поступал уже в разрядный промежуток плазмотрона. В качестве рабочих газов были применены технический азот и технический аргон.

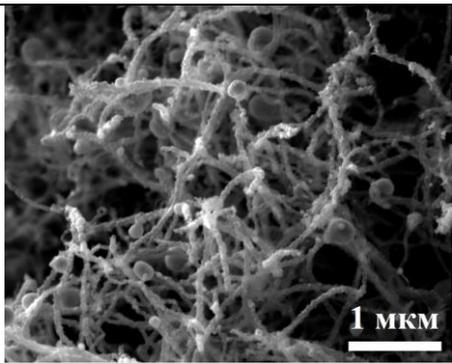
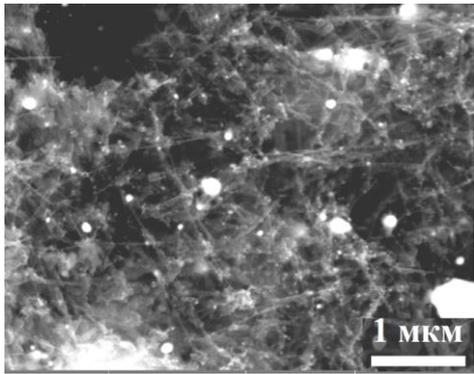
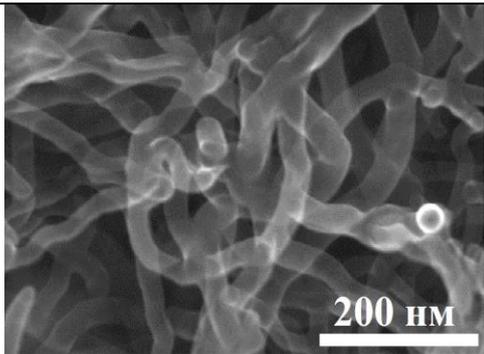
Перед вводом спирта реактор прогревался потоком аргоновой плазмы до 500 °С в течение 1-2 мин. Длительность эксперимента составляла 20 мин.

В таблице 4.8 приведены результаты эксперимента. Сравнение СЭМ изображений показывает, что при пиролизе спирта как в плазме аргоне, так и в плазме гелия формируются УНТ нитевидной формы и типичным диаметром порядка 20 нм.

Анализ термогравиметрической (ТГ) кривой (рис.4.27) с помощью программного обеспечения Proteus позволил выделить 2 стадии термического разложения УНТ, синтезированных в аргоне при 350 Торр, оценить изменение массы на каждой стадии и остаточную массу образца (94,52 %). Наибольшая потеря массы (5,30 %) и, как следствие, снижение прочности материала происходит на первой стадии термического разложения в интервале температур от 250° С до 495° С. На этой же стадии наблюдается максимальная скорость потери массы (0.02%/мин), сопровождающаяся выделением СО. Температура начала изменения массы УНТ составила 250°С, следовательно, данная температура может быть принята за температуру термической стабильности структуры. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) свидетельствует об экзотермическом процессе разложения материала с пиками при температуре 297,7 °С и 580°С.

Таблица 4.8 – Изображение совокупности УНТ и параметры их синтеза при пиролизе этанола.

№ п/п	Род рабочего газа Ток / Давление Расход	Морфология совокупности УНТ
----------	---	-----------------------------

1.	<p>Аргон</p> <p>350 А / 350 Торр</p> <p>3.5 г/с</p> <p>10.0 мл/мин</p> <p>350 А / 600 Торр</p> <p>3.5 г/с</p> <p>7.0 мл/мин</p>	 
2.	<p>Гелий</p> <p>350 А / 150 Торр</p> <p>0.68 г/с</p> <p>4.5 мл/мин</p>	

Рентгеноспектральный анализ УНТ (рис. 4.27, табл.4.9) показал, что в структуре УНТ содержится кислород и медь. Качественный и количественный состав образцов УНТ можно оценить также с помощью рентгенофазового анализа, который позволяет провести анализ состава системы, состоящей из нескольких кристаллических фаз, а также дает возможность провести оценку степени совершенства и упорядоченности синтезированных структур.

На дифрактограмме образца (рис.4.28), которая является типичной для МУНТ [324, 325], наблюдается сильный рефлекс в области $2\Theta = 25.9$ град, что соответствует плоскости (002). В интервале углов 2Θ от 35 до 40 град присутствует рефлекс, отвечающий плоскости (100). Следует отметить, что исследовалась совокупность УНТ, а блочная структура кристалла приводит к тому, что пики на рентгенограмме размываются по закону Селякова-Шеррера. Согласно [326] рефлексы (hk) для двумерных структур имеют сильную асимметрию; интенсивность резко падает в сторону малых углов и медленно спадает в сторону больших, что наблюдается на рис.4.26.

Рефлексы при 42, 50 и 75 град. отнесены к металлической Cu.

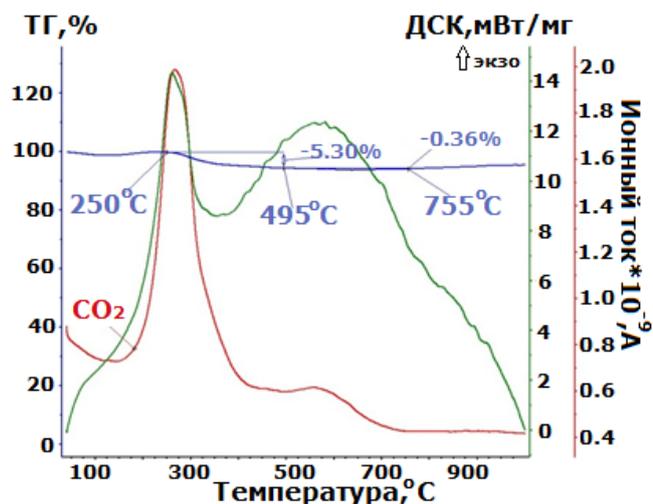


Рисунок 4.26 – Синхронный термический анализ окисления УНТ, синтезированных при конверсии C_2H_5OH в плазме аргона при 350 Торр.

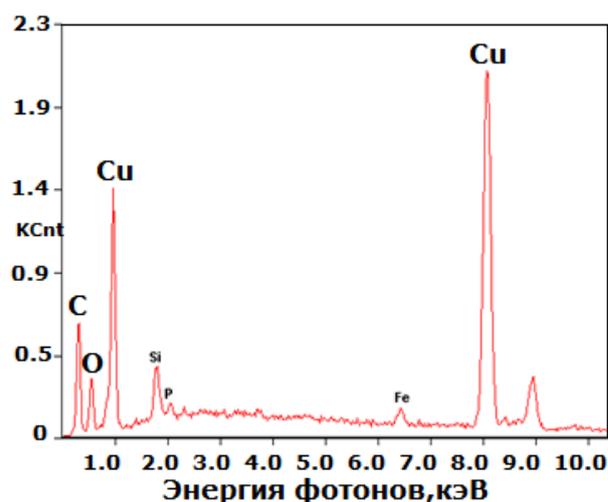


Рисунок 4.27 – EDAX анализ УНТ, синтезированных при конверсии смеси C_2H_5OH/Ar при 350 Торр.

Было обнаружено смещение рефлекса (002) в область меньших углов по сравнению с графитом, что соответствует увеличению межплоскостного расстояния от 0.337 ($2\theta = 26,4$ град, соответствующий межплоскостному расстоянию природного графита ($d_{002} = 3,37\text{Å}$)) до 0.343 нм (МУНТ). Это явление может быть обусловлено присутствием кислорода или кислородсодержащих групп на поверхности УНТ, что наблюдается для окисленных УНТ [327], или частиц меди.

Таким образом, при пиролизе спирта в плазменных струях аргона и гелия при давлении 150 - 600 Торр наблюдается образование модифицированных медью и кислородом многостенных углеродных нанотрубок.

Таблица 4.9 – Элементный анализ УНТ, синтезированных при конверсии смеси C_2H_5OH/Ar при 350 Торр.

Элемент	Вес. %	Ат. %
<i>C K</i>	52.66	74.94
<i>O K</i>	14.19	15.16
<i>Cu L</i>	30.13	08.10

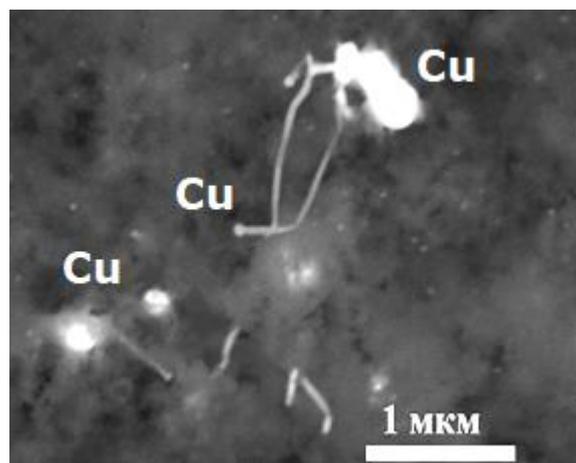
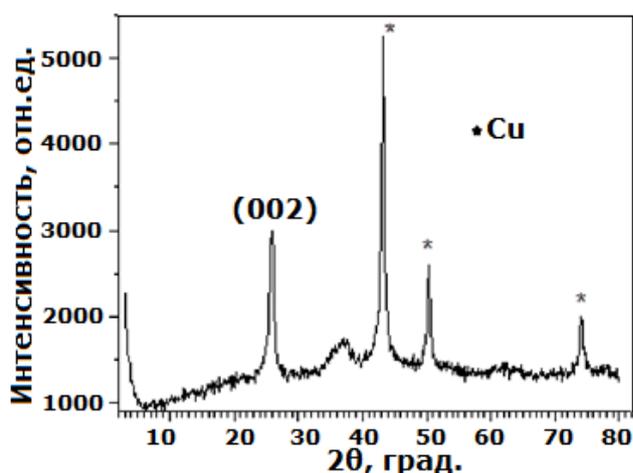


Рисунок 4.28 – Дифрактограмма образца УНТ, синтезированных при конверсии смеси C_2H_5OH / Ar при 350 Торр. СЭМ изображение УНТ на частицах меди

4.3. Выводы к Главе 4

1. Синтезированы многостенные углеродные нанотрубки при пиролизе смеси сажи с катализатором, конверсии углеводородов (пропан-бутановой смеси, метана, ацетилена) и этанола при работе плазмотрона в интервале давлений 150-710 Торр на аргоне с мощностью –21 – 26 кВт, на гелии – 28 – 35 кВт и на азоте – 30 –35 кВт.

2. Найден оптимальный состав катализатора на основе металлических порошков Ni и Co, к которым добавлен Y в виде Y_2O_3 . Установлено, что для синтеза МУНТ при пиролизе сажи с катализатором в плазменных струях гелия и аргона при давлении 350-710 Торр соотношение комбинированного катализатора к саже должно быть не менее 1:4. При композиции Ni : Co : Y_2O_3 = 1,47: 1,47 : 1,02 ат. % получено максимальный выход УНТ 29 масс.% в плазме гелия при 500 Торр. Обнаружено, что род плазмообразующего газа влияет на диаметр УНТ, но не изменяет их морфологию. Синтезированные УНТ с помощью гелия представляют собой прямые цилиндры с открытыми концами диаметром 16 – 32 нм. У полученных в объеме струи плазмы аргона диаметр УНТ составил 39 - 70 нм.

3. Рентгеноструктурный анализ синтезированных МУНТ показал, что в их структурах присутствуют три металла Y, Ni и Co. Наличие этих металлов может быть обусловлено механизмом роста УНТ: при высоких температурах начинается графитизация иттрия, а затем в кристаллизации углерода участвуют, образовавшиеся при более низких температурах, металл-углеродные агрегаты (металлофуллерены) Ni и Co, что в целом, подтверждает исследования в [328].

4. МУНТ, синтезированные при конверсии углеводородов и этанола, имеют диаметр 20-50 нм.

5. При конверсии углеводородов в объеме струи азотной плазмы формируются азот-содержащие УНТ, с содержанием азота в пределах 1.5 - 5.87 масс % .

6. При пиролизе углеводородов в плазме гелия, аргона и азота в интервале давлений 77 - 710 Торр формируются нитевидные УНТ с закрытыми и открытыми концами. Образование этих двух типов наноструктур может быть обусловлено двумя разными механизмами: при осаждении малых углеродных фрагментов из газовой фазы на большие углеродные кластеры, несвязанные с подложкой [329], и рост УНТ на частицах меди [330], наличие которых обусловлено процессом эрозии материалов электродов.

7. При пиролизе этанола в плазме гелия, аргона и азота синтезированные МУНТ имеют закрытые концы. Методами СЭМ, элементным и рентгеноструктурным анализом установлено присутствие меди в структурах УНТ, что указывает на их каталитический рост. На поверхности МУНТ содержатся также кислородные группы, наличие которых, как показали исследования в [331], обеспечивает материалу высокую термическую устойчивость. Установлено, что масса синтезированных МУНТ из этанола не изменяется при нагревании в интервале температур от комнатной до 1000 °С. Потери 5 масс. % приходится на область разложения аморфного углерода (250-495°С). Синтезированные МУНТ из углеводородов полностью разлагаются в интервале 500-700°С, типичном для МУНТ.

8. Найдены условия синтеза малодефектных МУНТ. Оптимальными параметрами являются: азот - в качестве плазмообразующего газа, ацетилен в качестве прекурсора углерода, давление в реакторе - 150 Торр. В этих условиях, согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, наблюдаются наименее дефектные многостенные УНТ.

9. Количество синтезированных УНТ потенциально позволяет их использовать в составе керамических композитов, для улучшения их свойств, а мезопористая структура пор, образованная совокупностью УНТ, делает их перспективными для создания электродов для конденсаторов с двойным электрическим слоем.

ГЛАВА 5. СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА (МУЛЬТИГРАФЕНА) В ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЯХ И ЕГО МОДИФИКАЦИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ

В главе представлены результаты синтеза мультиграфена, состоящего из совокупности от одно- до десятислойных наноструктур хлопьеподобной формы, при варьировании параметров плазмотрона, давления в реакторе, типа прекурсора углерода, рода рабочего газа и их соотношения в плазменном потоке. Методами физико-химического анализа проведена идентификация синтезированных материалов, их характеристика с установлением морфологии, количества слоев, химических примесей и топологии дефектов, а также исследованы функциональные свойства.

Для синтеза мультиграфена использовались следующие схемы установки. Эксперименты с разложением углеводородов проведены на установке, схема которой представлена на рис.2.6. Пиролиз сажи с пропан-бутановой смесью проведен на этой же установке (рис.2.6), но дополненной системой ввода твердого углерода (рис.2.5). Пиролиз спирта осуществлялся на установке с использованием импульсной системы его подачи (рис.2.7).

5.1 Исследование синтеза мультиграфена в плазменных струях гелия

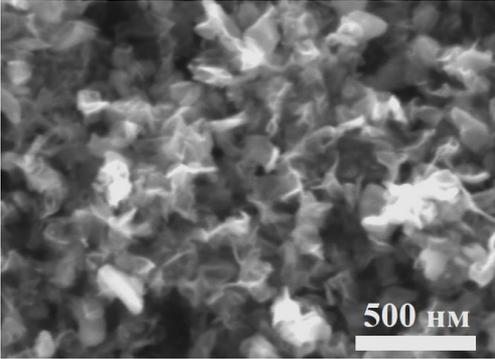
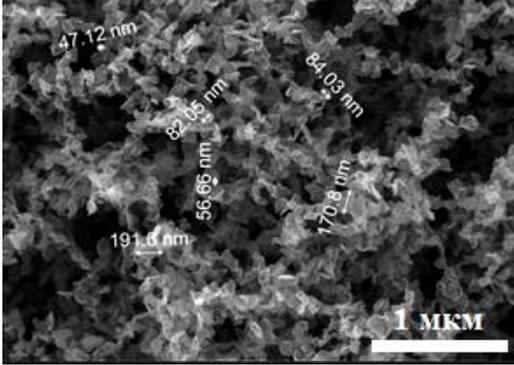
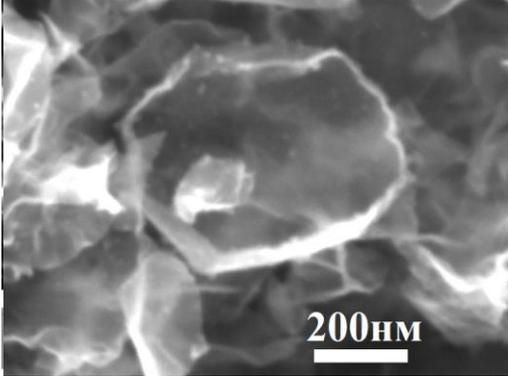
5.1.1 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси C_3H_8 - C_4H_{10} / He

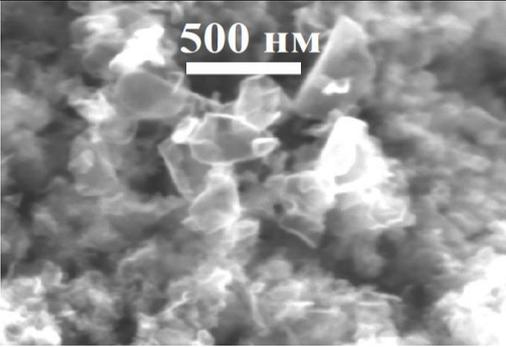
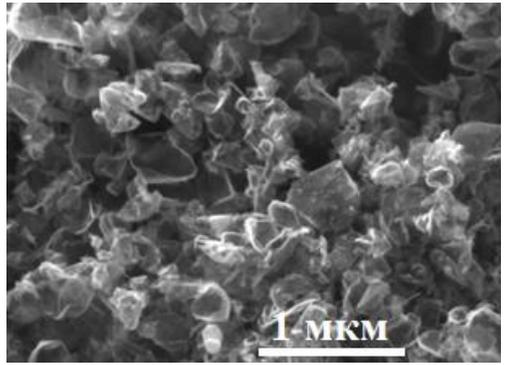
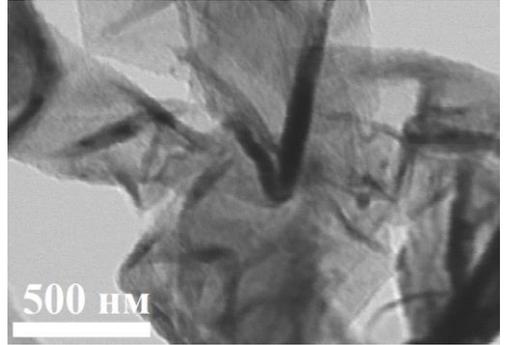
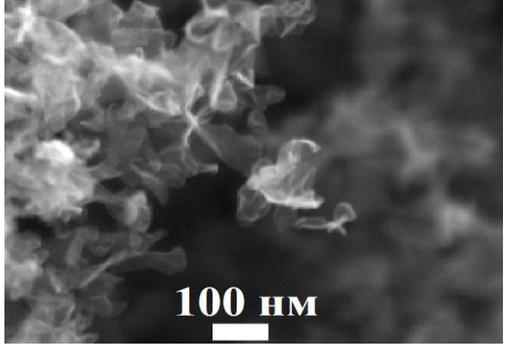
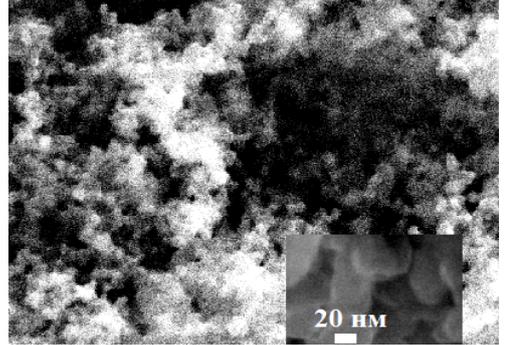
В таблице 5.1 приведены типичные образцы, образующиеся при разложении пропан-бутановой смеси в реакторе с геометрией, показанной на рис. 2.3.a. В первом столбце таблицы дано условие синтеза: значение тока дуги, давления в реакторе, расход пропан-бутановой смеси и гелия. Во втором столбце представлено СЭМ или ПЭМ изображение мультиграфена, полученного при условиях, приведенных в первом столбце. В экспериментах варьировались следующие параметры: давление в реакторе (2,3,9,10), ток (5-8) и соотношение расходов исходных газов, подаваемых в плазмотрон (1-2, 3-4, 4-5). Пределы значений взяты из оптимальных параметров для синтеза наноструктур с использованием плазмотрона постоянного тока (табл. 2.2).

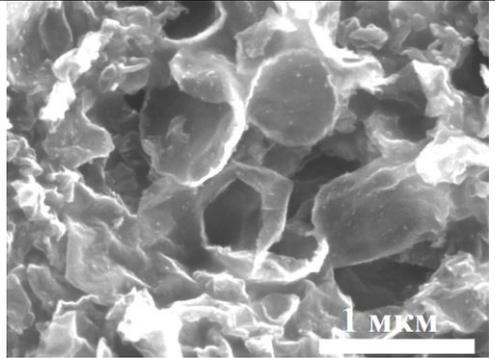
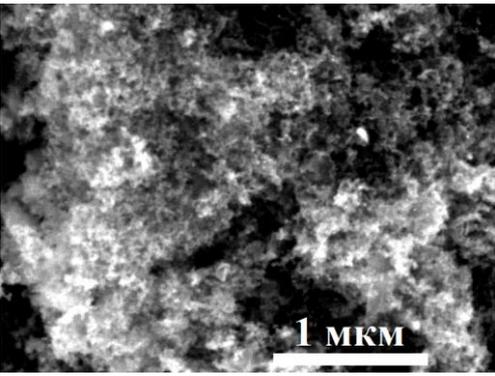
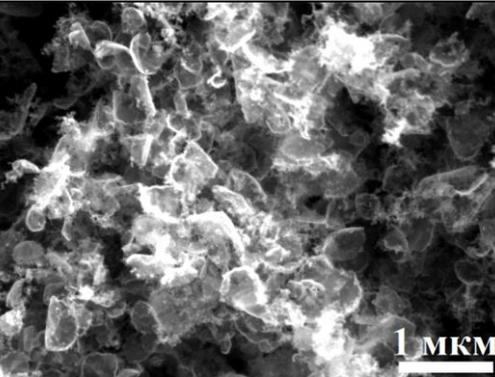
Анализ изображений показывает, что при изменении условий синтеза меняется геометрия (толщина и условная длина (латеральный размер)) и форма наночастиц (от круглой (2) с загнутыми краями до смятой (1), но, в целом, хлопьевидная форма сохраняется. При повышении расхода гелия (4), снижении тока (10) и совместном пиролизе с сажой вместе с хлопьями на микрофотографиях наблюдается присутствие примесных наночастиц. Для установления фазового состава образцов и оценки содержания в них графена был проведен синхронный термический

анализ, совмещенный с масс-спектроскопией, используемой для исследования анализа отходящих газов. Результат исследования представлен на рис.5.1.

Таблица 5.1 – Параметры синтеза мультиграфена и его морфология при конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10} / He$.

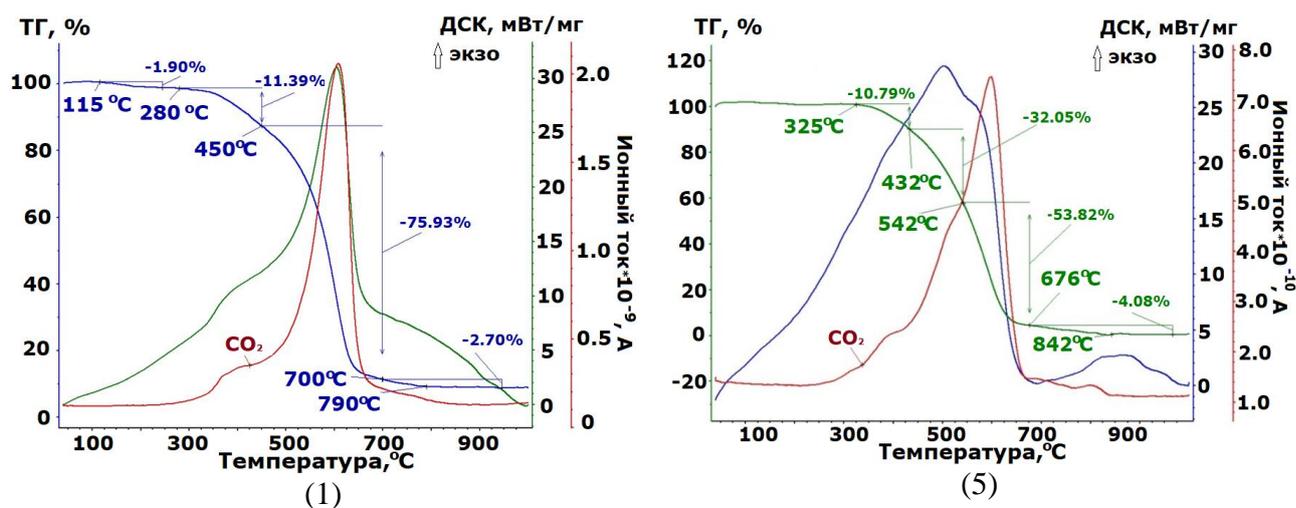
№ п/п	Ток / Давление Расход $C_3H_8-C_4H_{10} / He$	Морфология мультиграфена
1.	400 А / 500 Торр 0.05 / 0.75 г/с	
2.	350 А / 500 Торр 0.3 / 0.75 г/с	
3.	400 А / 350 Торр 0.05 / 0.75 г/с	

4.	<p>400 A / 350 Topp 0.05 / 0.95 г/с</p>	
5.	<p>400 A / 350 Topp 0.3 / 0.75 г/с</p>	
6.	<p>350 A / 350 Topp 0.09 / 0.75 г/с</p>	
7.	<p>300 A / 350 Topp 0.09 / 0.75 г/с</p>	
8.	<p>200 A / 350 Topp 0.09 - 0.3 / 0.75 г/с</p>	

9.	400 A / 710 Torr 0.05 / 0.75 г/с	
10.	400 A / 200 Torr 0.05 / 0.75 г/с	
11.	Сажа C₃H₈-C₄H₁₀ 400 A / 500 -350Torr 0.05 / 0.17 / 0.75 -1 г/с	

Авторы [332] исследуя графен и графит, сделали вывод, что графен можно характеризовать с помощью термогравиметрии по трем параметрам: диапазон разложения углерода и его температура, скорость изменения массы, на которые влияют размер частиц, число слоев, дефекты и наличие кислородных групп. На рисунке 5.1 приведены термограммы образцов из табл.5.1 Анализ диапазонов температур для образцов №№ 1,5 и 9, где максимальные скорости потери массы показывает, что он соответствует диапазону температур для потери массы очищенного однослойного графена, полученного скотч-методом, (при содержании в образце 84 масс % графена - 500-750 °С [333]), это – 432 - 450 °С – 767-727 °С при содержании графитовой составляющей - 76-86 масс %. Этот результат совпадает с анализом спектров КРС (рис.5.2), которые считаются инструментом для оценки качества графена [24, 334, 335]. На спектре КРС графена, синтезированного различными способами: CVD методом [336], жидкостной эксфолиацией графита [337] или в аргоновой плазме микроволнового разряда [338], - обычно

регистрируется три полосы D, G и 2D. Наиболее интенсивной является G-полоса с центром $\approx 1578 \text{ см}^{-1}$ - единственная разрешенная полоса комбинационного рассеяния первого порядка, возникающая из-за растяжения связей sp^2 -атомов C, при котором фотоны рассеиваются продольными оптическими (LO) и поперечными в плоскости оптическими (TO) фононами в точке Г в зоне Бриллюэна. Вторая по интенсивности полоса - это 2D-полоса, возникающая при 2660 см^{-1} и являющаяся результатом двухфононного процесса с усилением двойного резонанса с участием двух TO-фононов вокруг точки К. Еще одна полоса при $\approx 1330 \text{ см}^{-1}$ представляет собой полосу, вызванную дефектом / беспорядком, благодаря одному, находящемуся в плоскости, TO-фонона вокруг точки К. Наличие дефектов и структурных нарушений нарушает трансляционную симметрию решетки графена, вызывая интенсивную D-полосу. Помимо этого, очень слабая полоса в дополнение к полосам D и G может также проявляться при 1616 см^{-1} (обычно обозначается как полоса D'), которая также вызвана дефектом / беспорядком. Фононы, порождающие ее, находятся в окрестности точки Г, и наблюдать эту полосу очень сложно из-за близости к G-полосе. Сильные D- и D'-полосы предполагают вклад sp^3 -атомов углерода в графене, а также их поликристаллическую природу. А. С. Ferrari и др исследовали изменения в КРС спектре, возбуждающая линия 514 нм, по мере увеличения слоев от одного до 5 слоев, 10 слойных образцов и графита. Было установлено, что с увеличением числа слоев 2D полоса смещается до более высокого волнового числа (к графиту) и его форма размывается и увеличивается ширина полосы на полувысоте (FWHM). Согласно [334] монослой должен иметь FWHM ниже 25 см^{-1} , а отношение интенсивностей $I_{2D} / I_G \sim 1$ и выше. Авторы в [335] показали, что FWHM для полосы 2D,



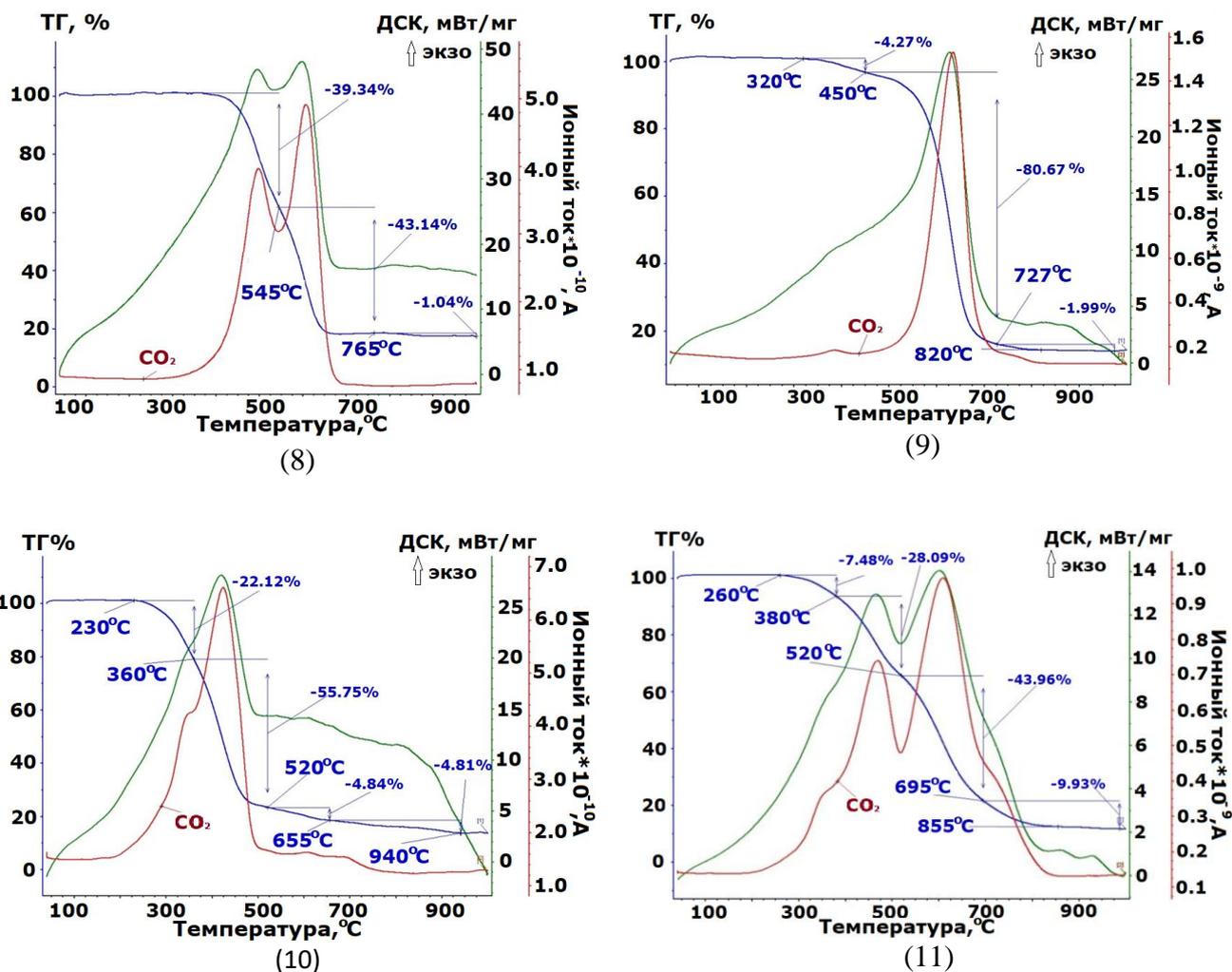


Рисунок 5.1 – Синхронный термический анализ окисления образцов, синтезированных при конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10}$ / He.

превышающая 65 см^{-1} , соответствует уложенным в стопку 5 слоев. На рисунке 5.2 представлен КРС спектр образца №1 с типичными тремя полосами и отдельно полоса 2D, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм. Из анализа спектра следует, что полоса 2D находится в области 2669 см^{-1} , а FWHM составляет 40 см^{-1} , что соответствует структуре из менее 5 слоев. Аналогичный вид спектра КРС получен для образца № 9 (рис.5.3), на спектре присутствуют полосы D (1347 см^{-1}), G (1581 см^{-1}) и 2D (2591 см^{-1}). Наличие D $\sim 1340 \text{ см}^{-1}$ связано с присутствием дефектов, в том числе наличие частиц малого размера с загнутыми краями [337]. С учетом изложенного, можно считать образцы №№1 и 9 совокупностью наноструктур с числом слоев менее 5 (отношение интенсивностей пиков $I_{2D}/I_G \sim 0.74$).

Исследования микроскопом Титан с высоким разрешением (0.75 нм) морфологии образца № 6 (рис.5.4), имеющего одинаковую термограмму с образцом № 5, показали наличие на фотографии слоистых структур, толщиной до 5 нм. Картина, полученная дифракцией медленных электронов, демонстрирует два типа рефлексов: точечные рефлексы,

образующие идеальный гексагон, соответствуют ориентированным графеновым доменам большой площади; дугообразные рефлексy указывают на наличие разориентированных графеновых доменов, повернутых на разные углы (что видно на ПЭМ изображении). Доминирующая интенсивность дугообразных дуг указывает на незначительную долю ориентированных доменов в поликристаллическом графене, в котором большинство атомов углерода занимают случайные положения. Таким образом, графен состоит из большого количества разориентированных между собой структур. Этот результат, в целом, согласуется с термограммой. Температурный интервал максимальной скорости потери массы образца № 5, соответствует интервалу температур потери массы монослоя, но наличие порога можно отнести как к многослойности структур, так и к присутствию частиц со значительной разницей в размерах. На многослойность указывает положение, интенсивность и форма трех характерных для графена полос D, G и 2D [24] на КРС спектре данного образца (рис.5.5). Интенсивность G пика значительно превышает интенсивность 2D пика. Присутствие D моды отражает наличие дефектов в структуре. При этом форма 2D пика узкая, что характерно для однослойной структуры.

С КРС спектрами, как правило, согласуюся характеристики фазового состава образцов. На термограммах образцов № 8, № 10 и № 11 наблюдается два интенсивных пика на линиях ТГ, ДСК и ионного тока, что свидетельствует о присутствии двух фаз. В области 300 - 500°С разлагается аморфный углерод и мелкие частицы (присутствие которых видно на микрофотографиях). В результате в газовой фазе появляется СО. Образец № 10 почти всю массу теряет при температуре 520 °С. Авторы [338] при этой же температуре наблюдали разложение полученной в микроволновой плазме, смеси слоистых частиц сажи, объединенных в ленты, на которых расположились графитовые частицы, у образцов № 8 и №11 максимальная скорость потери массы происходит вблизи 800 °С, что характерно для графитовых частиц. Как видно из фотографии образца №8, его морфологию, главным образом, составляют округлые агрегаты – графитовые частицы, которые перемешаны с хлопьями. Поэтому на кривых ДСК и ионного тока образуется два пика. Один соответствует потере массы 32.29 масс % в области 350-545°С и может относиться как к мелким углеродным частицам, так и аморфному углероду, а второй наблюдается при температурах 545-765°С. В этом интервале потери массы составляют 43.14 масс.% , которые можно отнести как к графену, так и к графитизированным частицам.

Образец №11 представляет собой совокупность разоориентированных хлопьев, на поверхности которых расположены округлые агрегаты. В соответствии с термограммой потери массы составляют 28.09 масс % в области температур 380-520 °С (область разложения мелких частиц) и 43.96 масс% в области 520-695°С (область разложения чистого графена).

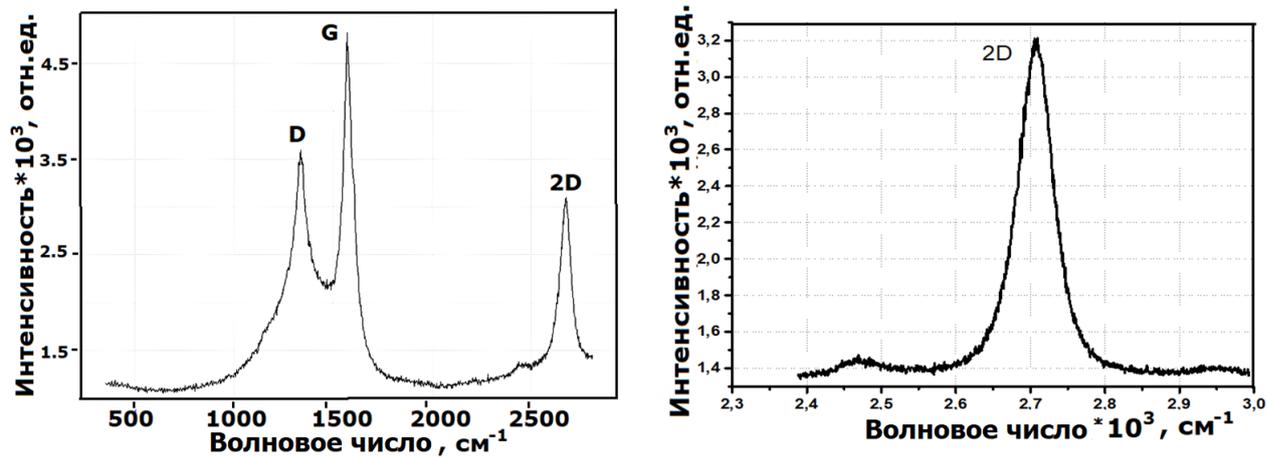


Рисунок 5.2 – Спектр комбинационного рассеяния света для образца № 1.

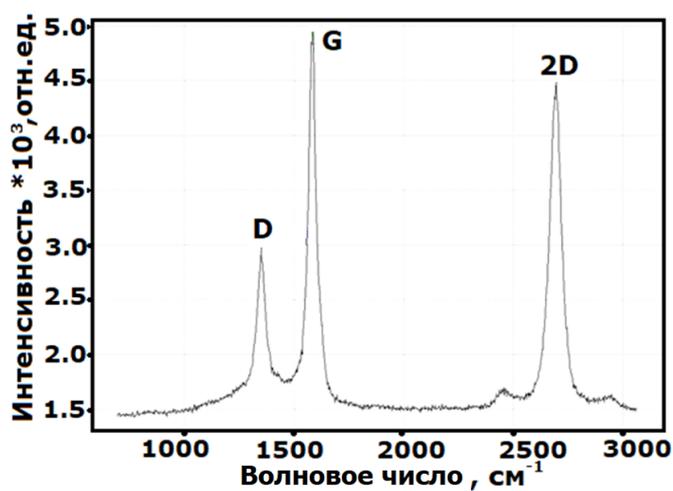


Рисунок 5.3 – Спектр комбинационного рассеяния света для образца № 9.

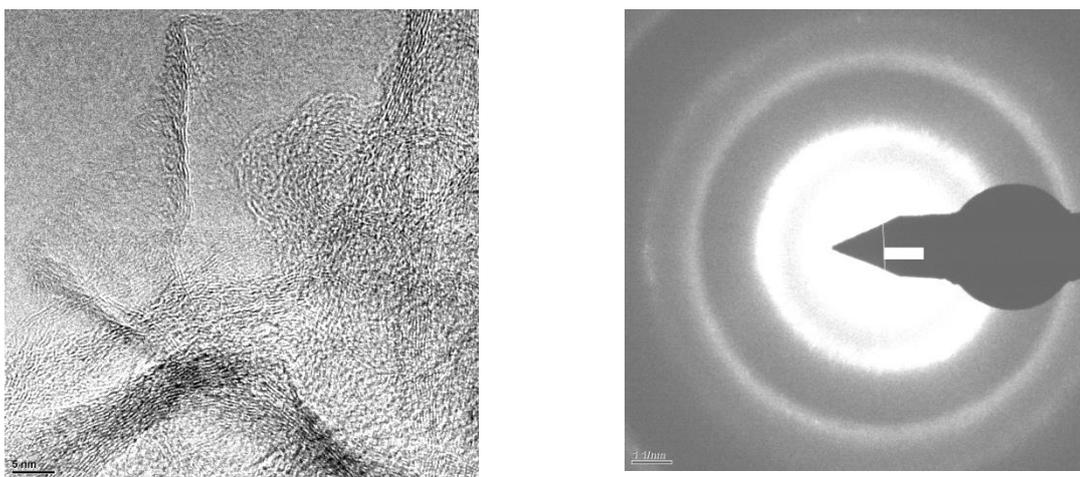


Рисунок 5.4 – ПЭМ изображение образца № 6 и его электронная дифракция.

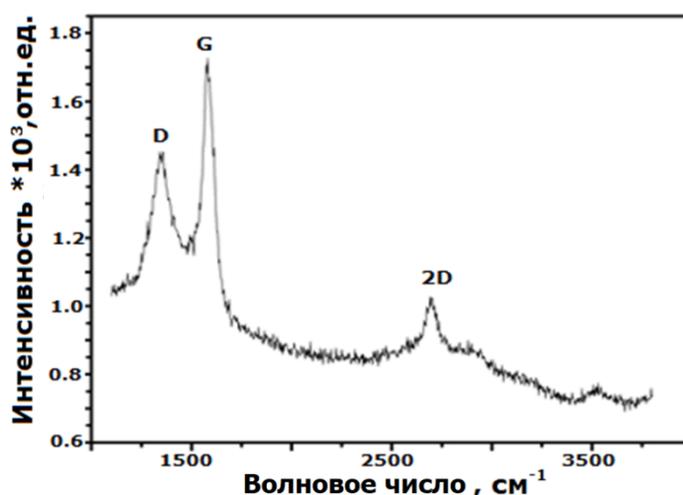


Рисунок 5.5 – Спектр комбинационного рассеяния света для образца № 5.

Графитизированных частиц составляет 9 масс %, которые разлагаются при 695-855 °С. При этом полуширины пиков выше, чем при разложении образца №8, практически, состоящего из графитовых частиц. Таким образом, чтобы с помощью синхронного термического анализа характеризовать графен необходим статистический анализ кривых ТГ, ДСК и ионного тока. В работе [339] продемонстрирована возможность применения термогравиметрии для оценки промышленного графена, однако авторы не учитывают морфологию графена. А графен может состоять либо из совокупности одно, двух – и многослойных структур разных латеральных размеров, либо представлять собой совокупность упорядоченных и неупорядоченных доменов, образующихся при росте графена на подложке [340]. Поэтому разложение образцов будет протекать поэтапно и от образца к образцу кривые ТГ будут отличаться. Дополнительную информацию о фазовом составе графена и его структурном совершенстве (параметры решетки, размер кристаллитов) можно получить, применяя рентгеноструктурный анализ. Но и в этом случае используют статистические данные. Для исследования влияния размерного эффекта и дефектности образцов на данные РФА авторы [341] анализировали структурные изменения в графите при его измельчении в шаровой мельнице. Исследования показали, что на углы дифракции и полуширину дифракционной линии влияет фактор искажения: неупорядоченная стопка слоев графита, увеличенное расстояние между слоями на краях чешуек, изогнутые слои графена и др. структурные дефекты.

Из анализа микрофотографий (табл. 5.1), очевидно, что при синтезе в объеме плазменной струи формируются формы с загнутыми краями и волнистой поверхностью, что внесет искажения в результат исследования. Но в целом, этот метод позволит дать качественную оценку кристаллической решетке образцов.

Анализ дифрактограмм образцов 1, 5, 6 и 7 показал, что на спектре доминирует рентгеноаморфное вещество (аморфный углерод), не дающее в спектрах ни дифракционных

максимумов, ни диффузных гало. Спектр образца 6 указывает на присутствие в материале пакетов эквидистантных графитовых слоев, не связанных между собой кристаллографически. Межслоевое расстояние d_{002} в этих пакетах составляет 0,345 нм. Это несколько превышает предельное значение, которое может иметь трехмерно упорядоченный графит ($d_{002}=0,344$ нм). Дифракционный спектр образца № 9 содержит диффузное гало в области брэгговских углов $2\theta=24,5 - 28,0$, максимум интенсивности которого соответствует межплоскостному расстоянию $d=0,340$ нм. Гало принадлежит графитоподобной фазе со средним размером областей когерентного рассеяния (ОКР) – 5 нм.

На рис 5.6 представлена дифрактограмма образцов №№ 10 и 11. На спектре присутствует сильное гало в области брэгговских углов $2\theta = 23-27$ град. и более слабые линии в области $2\theta = 42-43$ град., характерные для гексагонального графита, но усиленные полосой медного носителя. С учетом исследований [341] эти образцы можно рассматривать как менее дефектные, чем образцы 1, 5, 6 и 9.

Таким образом, сравнительный анализ микрофотографий, термограмм, КРС спектров и дифрактограмм полказал, что синтезированные в струе гелиевой плазмы при 350-400 А, 350 - 710 Торр, расход гелия 0.75 г /с, образцы представляют собой совокупность разориентированных слоев, агрегатов и агломератов, имеющих топографическую деформацию в виде хлопьев и состоящих из двух и более слоев (до 10). В соответствии с ISO TS_80004-13 [342] этот материал относится к двумерным. В литературе совокупность разноразмерных графеновых пленок называют мультиграфеном [343,344]. В других условиях формируются графитоподобные наноструктуры округлой формы с незначительным содержанием графеновых хлопьев.

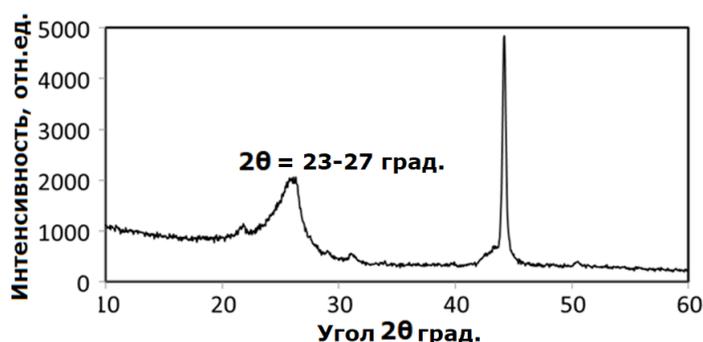
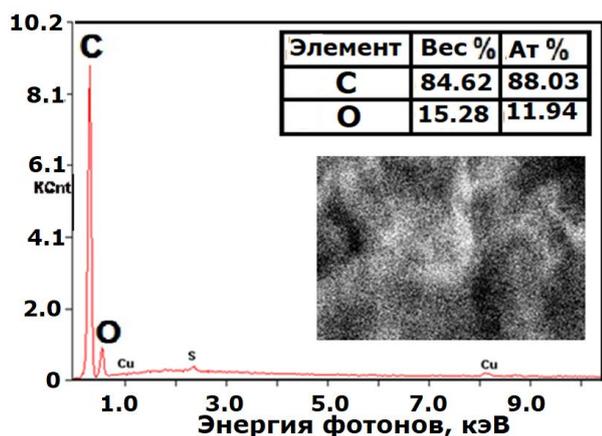


Рисунок 5.6 – Дифракционный спектр образцов №10 и № 11.

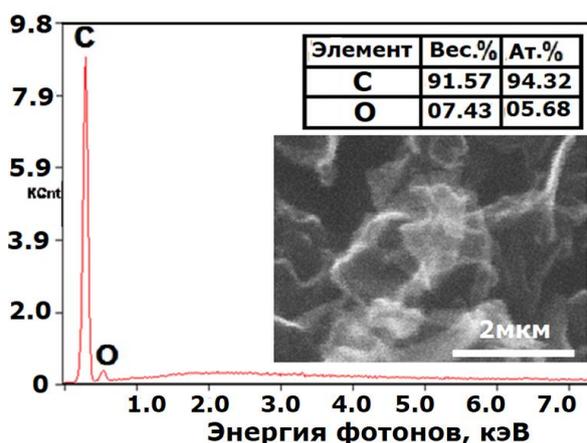
Энергодисперсионная рентгеновская и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия была применена для исследования природы дефектовна синтезированных материалах. Энергодисперсионный анализ, совмещенный с растровой микроскопией, позволяет визуализировать область исследования на образце, что повышает достоверность результатов элементного анализа. На рис 5.7 представленные данные ЭДРС образцов 5, 1 и 9. Из рисунка видно, что во всех образцах присутствует кислород, но в разных концентрациях, что согласуется с масс-

спекроскопией образцов (выделение окислов углерода при их нагревании (рис. 5.1)). Наибольшее содержание кислорода (11.04 ат %) наблюдается для образца, синтезированного при 350 Торр. В образцах синтезированных при 350 и 710 Торр наблюдаются также следы меди, источником которой является процесс эрозии электродов плазмотрона. Необходимо отметить, что метод энергодисперсионного анализа не позволяет детектировать элементы с низким атомным весом, поскольку для элементов с малым порядковым номером выход флуоресценции невелик, в связи с чем присутствие водорода в исследуемых образцах данным методом установить невозможно.

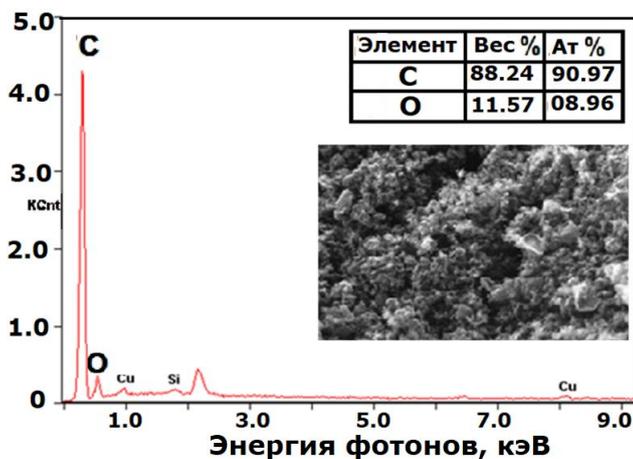
Наличие кислорода в образцах подтверждают исследования образцов методом РФЭС (рис.5.8). На общем спектре присутствуют характерные пики C 1s и O 1s. Кроме того, сравнение спектров C 1s образца и ВОПГ показывает, что они различаются по ширине основного пика, а это вызвано неоднородностью образца, связанной с присутствием частиц различного размера и дефектов. Различие в высокоэнергетической области может быть вызвано как поверхностным сдвигом уровня C 1s, так и присутствием дефектов в приповерхностной области образца (атомы углерода находятся в состоянии sp^3 – гибридизации).



Локальный энергодисперсионный спектр образца № 5



Локальный энергодисперсионный спектр образца № 1.



Локальный энергодисперсионный спектр образца № 9.

Рисунок 5.7 – Элементный микроанализ образцов №№ 5, 1 и 9.

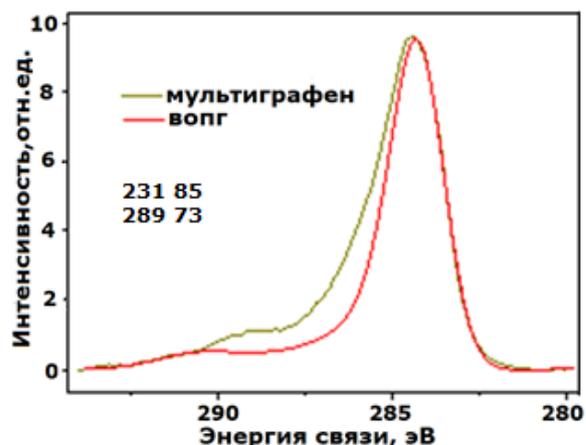
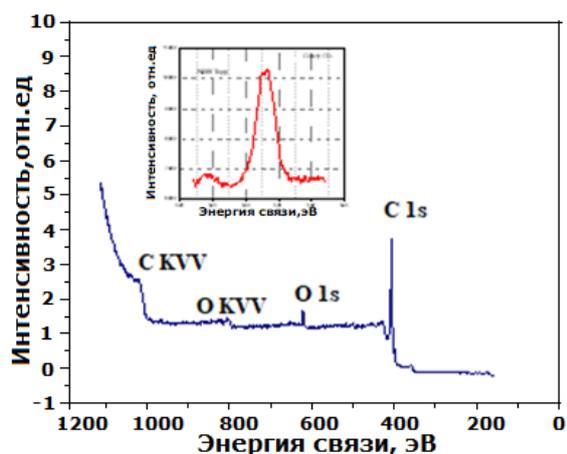


Рисунок 5.8 – Спектры РФЭС образца № 9

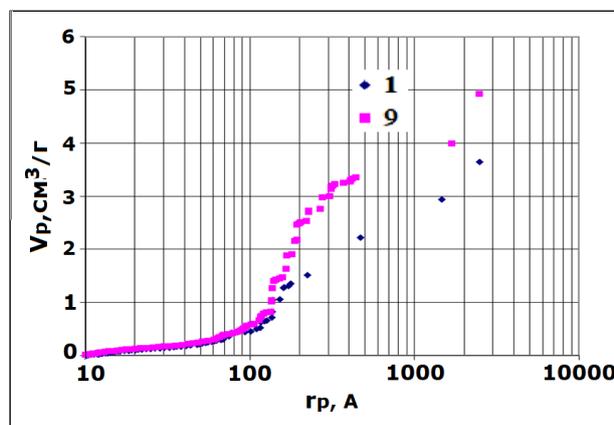
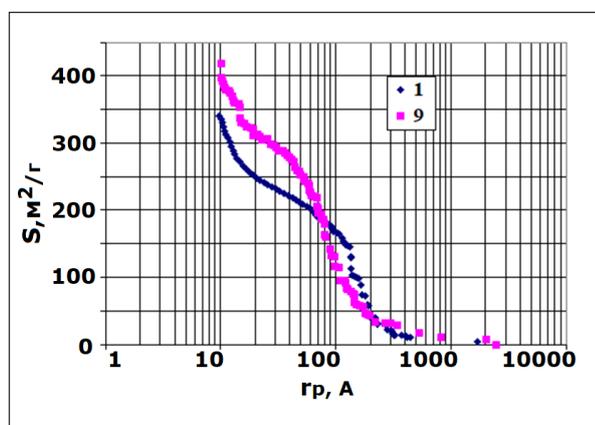


Рисунок 5.9 – Удельная поверхность образцов №№ 1 и 9.

Рисунок 5.10 – Интегральное распределение объема пор по логарифмам радиусов Кельвина в образцах №№ 1 и 9.

Графен – химически инертный материал и для адсорбции атомов на его поверхность π – система должна быть разрушена или локально искажена [345]. Наличие атомов кислорода свидетельствует о дефектах в решетке, образовавшиеся при синтезе, с которыми адсорбированные атомы образовали химическую связь.

Искажение структуры вследствие изгиба должно оказывать влияние на удельную поверхность и объем пор, образованными ими. На рисунках 5.9 и 5.10 приведены результаты исследования поверхностных свойств образцов № 1 и № 9. При давлении 710 Торр мультиграфен имеет большую удельную поверхность ($425 \text{ м}^2/\text{г}$) и объем пор в области мезопор. Видимо, при более высоком давлении формируются структуры неоднородных размеров и бóльшим искажением [346].

Известно, что электропроводность графена растет с увеличением числа дефектов [347,348]. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что в синтезированном графене в

отличие от идеального эффект роста электропроводности может быть достигнут введением вакансионных дефектов в решетку углерода. Создание пятиугольных ячеек приводит к сворачиванию атомной плоскости в конус, а семиугольных ячеек - к образованию седловидных искривлений атомной плоскости. Комбинация этих дефектов и шестигранников может приводить к образованию различных форм поверхности, совокупность которых образует структуру пор с определенной геометрией, размером и распределением по поверхности. Эти факторы вносят основной вклад в электрохимические свойства суперконденсатора [349, 350]. Одним из инструментов оценки способности материала в качестве электрода СК является циклическая вольтамперометрия. Из вольтамперной зависимости образца № 9 (рис.5.11) видно, что при увеличении скорости развертки напряжения форма кривых ЦВА практически не изменяется, и электрическая емкость остается постоянной, но диапазон используемого напряжения довольно узкий (форма кривых ЦВА далека от прямоугольной). Такое поведение образца связано с содержанием мезопор, легко доступных для ионов электролита, и микропор, в которые ионы не успевают проникать, что согласуется с рис.5.10.

Для потенциальной возможности применения графена в качестве сорбентов в аналитических и технологических целях проведены исследования сорбционных свойств мультиграфена, синтезированного из пропан-бутановой смеси. Эксперимент показал, что за 30 мин при массе навески 0.003 г образец выбрал 1282 мг примеси метиленового синего из раствора с начальной концентрацией 1500 мг/л, т.е. его сорбционная емкость составила 1282 мг/г. Для сравнения, оксид графена, модифицированный полигидрохиноном, имеет сорбционная емкость 720 мг/г [351], а при модификации оксида графена комплексом МУНТ/ Fe₂O₄ сорбционная емкость достигает значения в 100 мг/г [352].

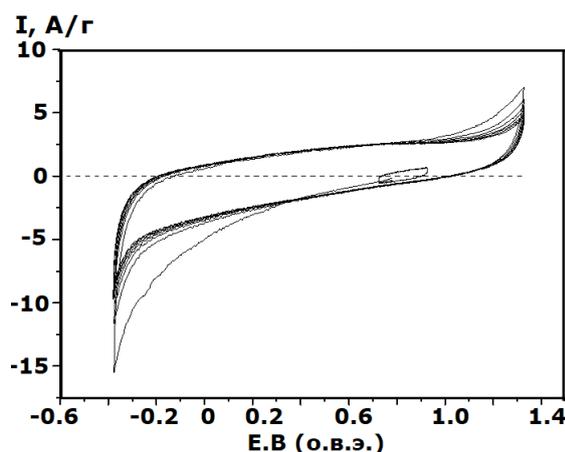


Рисунок 5.11 – Циклические вольтамперограммы образца № 9.

Считается, что оксид графена имеет большую сорбционную способность по сравнению с графеном. Так как сорбционные свойства объясняют способностью к хемосорбции, основанной на

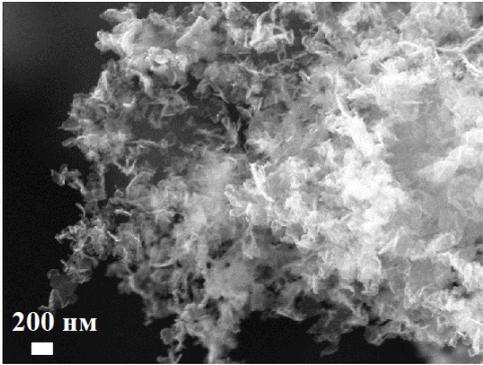
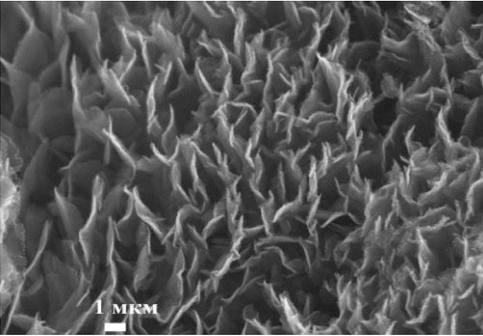
различных типах взаимодействия функциональных поверхностных групп с молекулами или ионами извлекаемых веществ (установление прочных химических связей, электростатическое взаимодействие с поверхностью сорбента, ионный обмен и т.д.) [353].

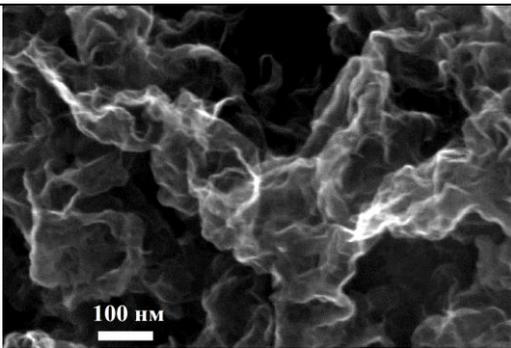
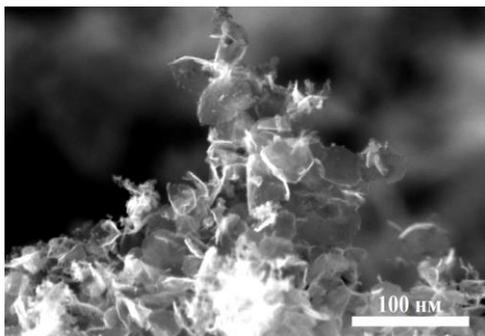
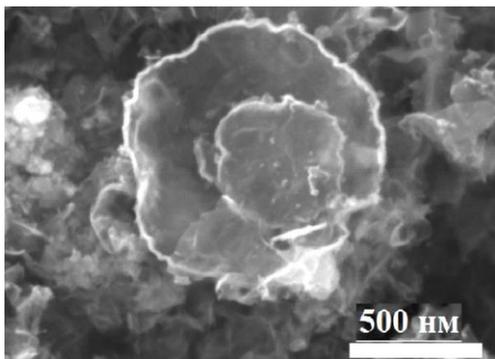
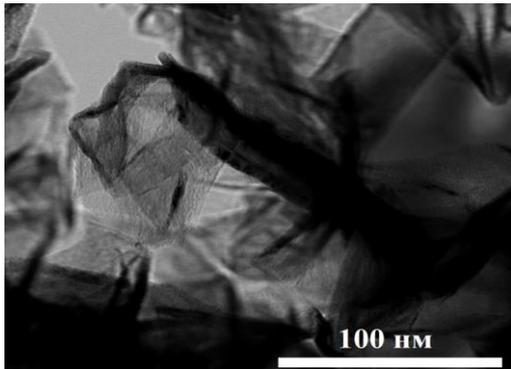
5.1.2 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси CH_4 / He

В таблице 5.2 представлены результаты исследования морфологии синтезированных материалов при пиролизе CH_4 в интервале давлений 77- 710 Торр (образцы №№ 1-6). Во всем исследуемом интервале давлений морфология наноструктур представляет собой хлопья с дисперсией латеральных размеров от 50 до 800 нм и формой от круглой (№№ 5,6) с загнутыми краями до смятого листа (№№ 1-4), и в виде листа с размером по краю свыше 5 мкм (образец № 3).

Анализ микрофотографий показывает, что при пиролизе метана возможно два механизма роста наноструктур: в объеме плазменной струи (образцы №№1,2,4-6) и перпендикулярно к поверхности (наностенки) (образец №3).

Таблица 5.2 – Изображение мультиграфена и параметры его синтеза при конверсии смеси CH_4 / He .

№ п/п	Ток / Давление Расход CH_4 / He	Морфология мультиграфена
1.	300 А / 77 Торр 0.015 / 0.75 г/с	
2.	400 А / 150 Торр 0.37/ 0.75 г/с	

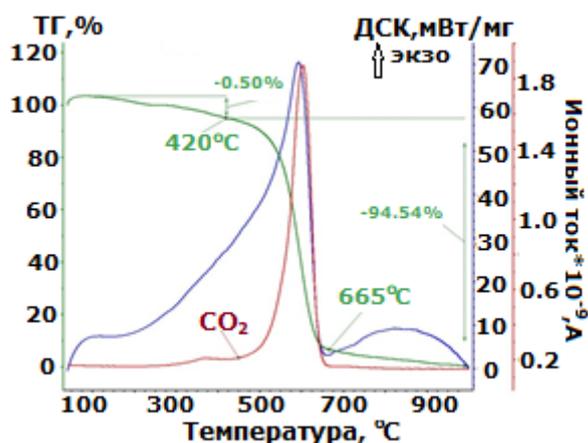
3.	300 А / 350 Торр 0.015 / 0.75 г/с	
4.	400 А / 350 Торр 0.01 / 0.75 г/с	
5.	400 А / 500 Торр 0.2 / 0.75 г/с	
6.	400 А / 710 Торр 0.37 / 0.75 г/с	

В зависимости от давления в реакторе меняется состав пиролизного продукта (рис.5.12). Максимальное содержание хлопьев (94.54 масс.%) при 710 Торр, наименьшее (52.19 масс%) - при 150 Торр. На термограмме образца, полученном при 500 Торр, на ДСК кривой наблюдается два пика, которые отражают присутствие большого количества мелких частиц, а при 350 Торр их

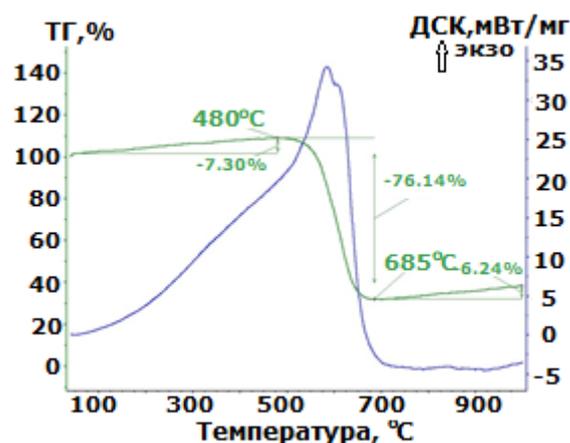
появление связано с ламинарным строением (слоистостью) образца. Что согласуется с дифракционными спектрами образцов №№4-6. Широкая полоса свидетельствуют о том, что в образцах доминирует рентгеноаморфное вещество (ламинарное строение), а присутствие графитоподобной фазы со средним размером ОКР 8 нм указывает на то, что образцы состоят из множества тонких пачек (стопок) углеродных слоев [353].

КРС спектр образца №2 (рис.5.13) содержат два интенсивных не полностью разрешенных максимума при значениях волнового числа 1344 (D мода) и 1681 см^{-1} (G мода) и пик (2D мода) при 2680 см^{-1} . Наличие интенсивного D-пика отражает присутствие мелких частиц и их слоистость.

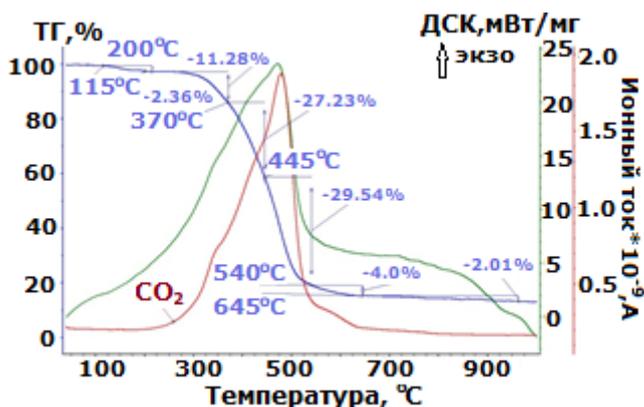
Рентгенограмма этого образца в диапазоне от 10-50° содержит узкий рефлекс малой интенсивности, соответствующий (002) плоскости графита, что характерно для малослойных образцов (рис.5.14). Интенсивные полосы соответствуют меди, так как образец был размещен на медной фольге. В целом, мультиграфен представляет собой стопки из хлопьев, которые образуют графитоподобные структуры, поэтому, чтобы оценить межплоскостное расстояние и количество слоёв из позиции рефлекса необходима статистика. Аналогично и для КРС спектра, эффект сближения максимумов может быть связан не только образованием стопок, но и присутствием примесных атомов кислорода и углеводородных радикалов, которые удаляются при нагревании в области 200-400 °С, так как, известно, что окисляется графит кислородом воздуха до углекислого газа выше 400 °С. Температура начала реакций тем выше, чем совершеннее кристаллическая структура графита. Вместе с тем, совершенная структура графена обладает меньшей



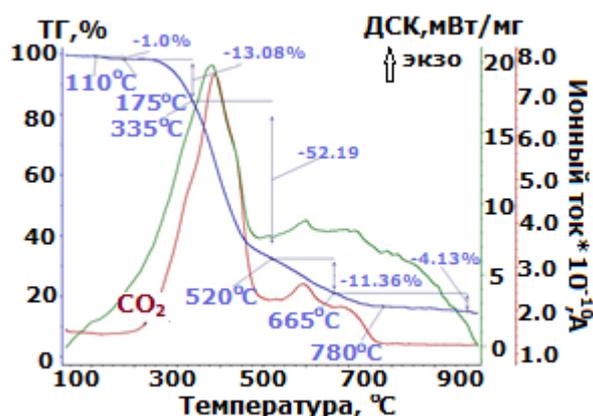
(а) 400 А / 710 Торр, 0.37 / 0.75 г/с



(б) 400 А / 500 Торр, 0.37 / 0.75 г/с



(а) 400 А / 350 Торр, 0.01 / 0.75 г/с



(б) 400 А / 150 Торр, 0.37 / 0.75 г/с

Рисунок 5.12 – Синхронный термический анализ окисления образцов, синтезированных при конверсии смеси CH_4 / He : а, в г - на воздухе, б - в аргоне.

электропроводностью по сравнению с реальным графеном, содержащим дефекты [348]. При определенном пороге концентраций дефектов графен становится изолятором. Исследование вольтамперных характеристик синтезированного мультиграфена показало, что при давлении 150 Торр формируются наноструктуры с удельным сопротивлением 5.24 Ом*см, а при 710 Торр – 6422 Ом*см (рис. 5.15). Очевидно, что с повышением давления увеличивается плотность дефектов и кристаллическая структура становятся менее упорядоченной. Это явление можно связать с увеличением содержания водорода или кислорода. При исследовании сопротивления оксида графена установлено, что для него характерно монотонное увеличение сопротивления при увеличении содержания кислорода [354]. Измерение электропроводности образцов проводилось в диапазоне 10 – 50 °С по классическому 4-х зондовому методу для сыпучих материалов. Но при нагревании мультиграфена (образца №2) в диапазоне 10-40°С его проводимость увеличивается в 1.5 раза (рис.5.16). Полупроводниковый характер образцов подтверждается величиной ширины запрещенной зоны, которая, согласно расчетам, составляет 0.22 эВ.

В целом, применение метана позволяет получать высокое содержание графеновых хлопьев в пиролитическом продукте в широком интервале давлений (77-710 Торр), но выход самого продукта в серии экспериментов не превышал 0.03 г, что не позволило провести дополнительные исследования. При пиролизе метана механизм роста мультиграфена может осуществляться по двум механизмам: в объеме (свободно ориентированные стопки хлопьев) и на поверхности в виде наностенок (упорядоченные стопки, расположенные перпендикулярно к поверхности).

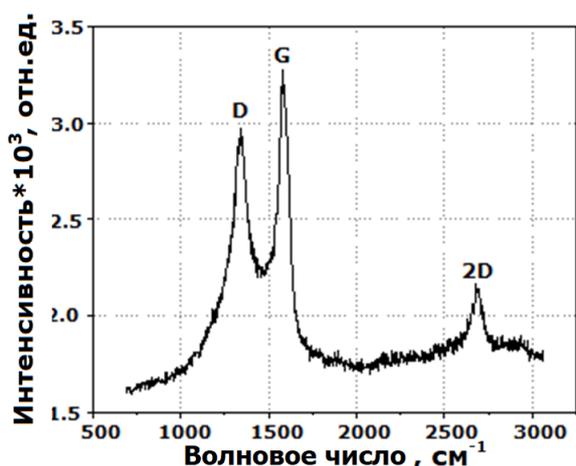


Рисунок 5.13 – Спектр комбинационного рассеяния света для образца № 2.

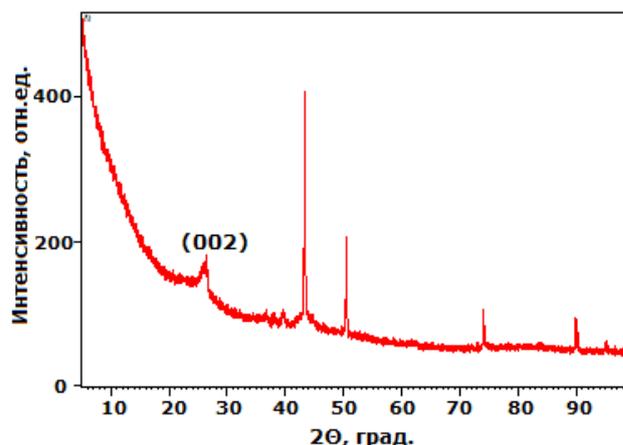


Рисунок 5.14 – Дифрактограмма образца № 2

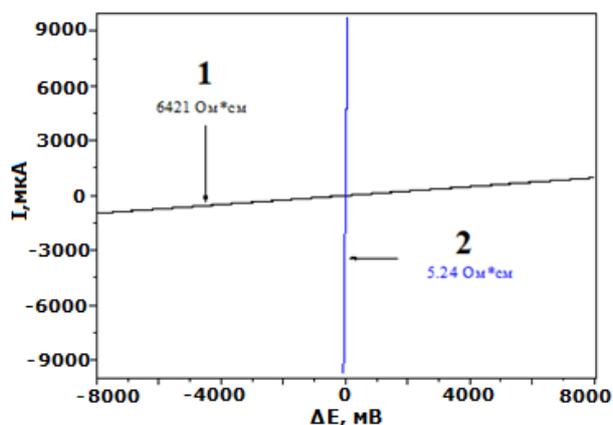


Рисунок 5.15 – Сравнение ВАХ при 20 °C: 1 – CH_4/He , 710 Торр; 2- CH_4/He , 150 Торр.

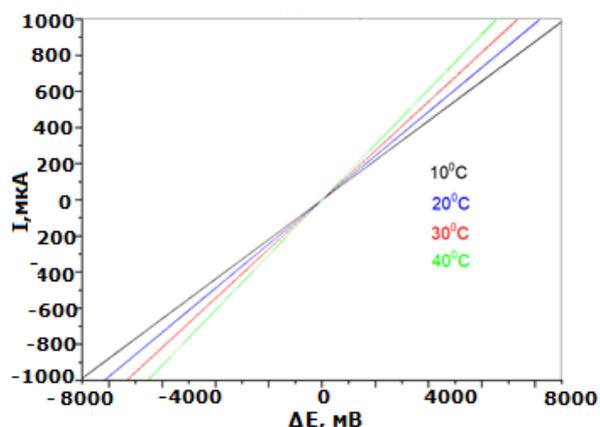
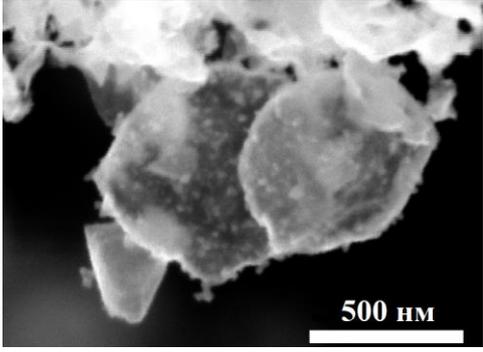
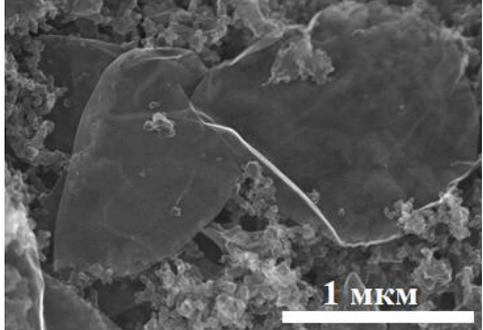
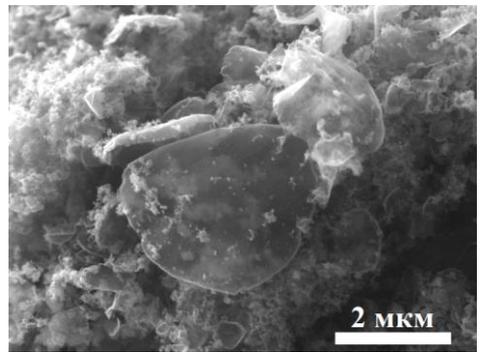
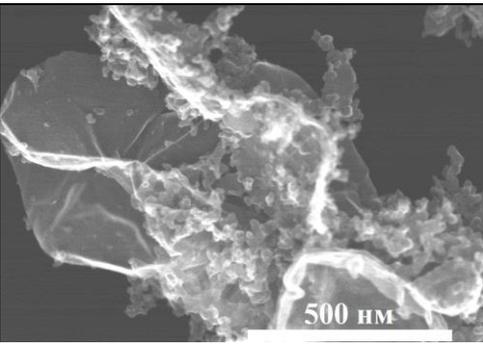


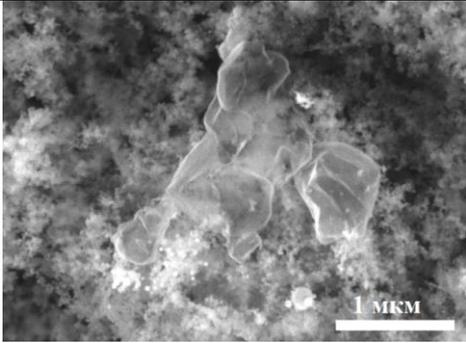
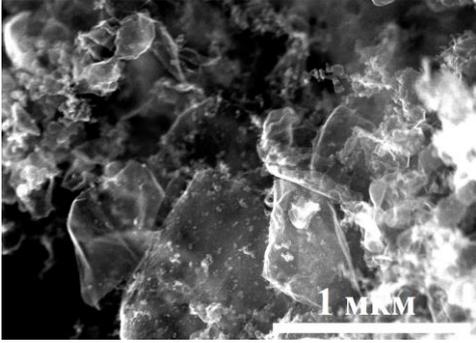
Рисунок 5.16 – Влияние температуры на ВАХ образца, синтезированного при 150 Торр (Обр №2).

5.1.3 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси $\text{C}_2\text{H}_2/\text{He}$

В отличие от метана применение ацетилена в качестве прекурсора позволяет получать пиролитический продукт в количестве 1 – 2,2 г за 10 мин непрерывной работы плазмотрона в диапазоне давлений от 150 до 716 Торр. СЭМ исследования показали, что образцы представляют собой совокупность хлопьевидных структур округлой формы размером до 2 мкм с характерными загнутыми краями (табл. 5.3.). В то время, как при пиролизе метана при любом давлении наблюдаются разного размера пачки из слоев, внешняя поверхность которых не содержит примесных частиц, на поверхности крупных хлопьев, синтезированных при пиролизе ацетилена, присутствуют в большом количестве мелкие округлые частицы, которые можно отнести к аморфному углероду. Это подтверждают исследования, проведенные синхронным темрическим анализом (рис. 5.17).

Таблица 5.3 – Изображение мультиграфена и параметры его синтеза при конверсии смеси C_2H_2 / He .

№ п/п	Ток / Давление Расход C_2H_2 / He	Морфология мультиграфена
1.	400 А / 150 Торр 0.1 / 0.75 г/с	
2.	400 А / 350 Торр 0.1 / 0.75 г/с	
3.	400 А / 350 Торр 0.05 / 0.75 г/с	
4.	400 А / 500 Торр 0.05 / 0.75 г/с	

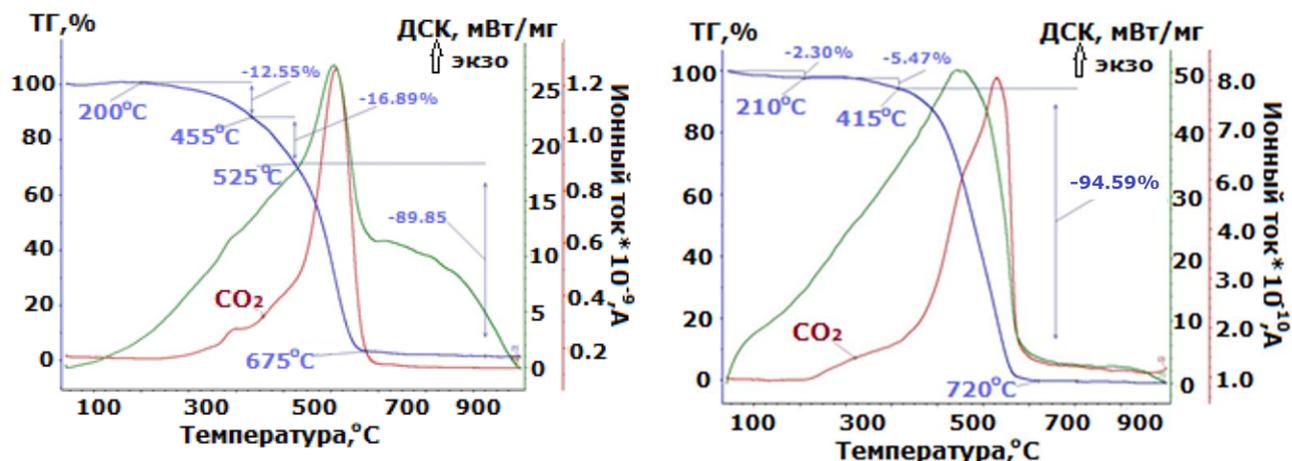
5.	400 А / 500 Торр 0.1 / 0.75 г/с	
6.	400 А / 716 Торр 0.16 / 0.75 г/с	

На кривых ДСК присутствует один пик (процесс экзотермический) в области разложения графеновых пленок (500-700 °С) для образца, синтезированного при 150 Торр. Содержание в продукте составляет ~ 70 масс %, аморфного углерода - 12 масс % и потеря массы 16 масс % связана с выделением CO₂. Согласно [355] горение графита происходит в несколько этапов. В интервале низких температур 250-300°С происходит диффузия кислорода воздуха к поверхности графита с образованием на активных центрах комплекса C_xO_y, который с повышением температуры распадается на СО и СО₂. Активными центрами можно считать дефекты в графитовом слое с углеродом в sp³ состоянии, в том числе связанные с присутствием кислорода, наличие которого подтверждают РФЭС спектры. С ростом давления на кривых ДСК и ионного тока появляется плечо, которое можно объяснить разложением мелких пачек и многослойностью образцов. При 350 Торр содержание графеновых структур составляет ~ 95 масс % и всего 2,3 масс % аморфного углерода. При дальнейшем повышении давления содержание структур уменьшается до 60 масс %, но увеличивается содержание кислорода, особенно его много в структурах, синтезированных при 716 Торр (рис.5.17 образец (6)).

Потери массы образца в интервале от комнатной до 1000°С составляют 40%, из которых 58 масс % приходится на графеновые структуры.

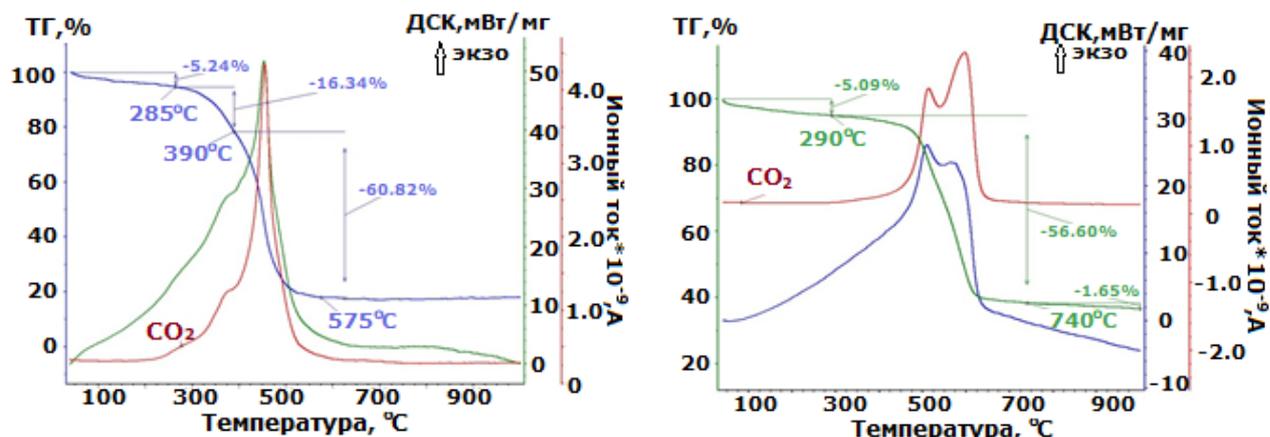
КРС спектры образцов в диапазоне от 1000 до 3000 см⁻¹ имеют три пика D, G и 2D, находящиеся на 1331, 1573 и 2675 см⁻¹, соответственно (рис.5.18). Наличие интенсивного пика D связано с дефектами в структуре образца, на это указывает также высокое значение отношения

I_D/I_G (0.846). Анализируя I_D / I_G , авторы [356] обнаружили, что размер кристаллитов L_a для легированного графена меньше, чем L_a для нелегированного графена, из-за дополнительной



(1) 400 А / 150 Торр; 0.1 / 0.75 г/с

(2) 400 А / 350 Торр; 0.1 / 0.75 г/с



(4) 400 А / 500 Торр; 0.05 / 0.75 г/с

(6) 400 А / 716 Торр; 0.16 / 0.75 г/с

Рисунок 5.17 – Синхронный термический анализ окисления образцов, синтезированных при конверсии смеси C_2H_2 / He .

деформации, вносимой легирующими добавками, по сравнению с деформацией в исходном образце. Авторы [357] отношение I_D/I_G связали с размером графеновых кристаллитов в базисной плоскости, L_a следующим образом:

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \text{ лазер } (I_D/I_G)^{-1}, \quad (5.1)$$

где λ – длина волны возбуждающего лазера в нм.

В исследовании применен лазер с $\lambda = 532$ нм. Используя данную формулу, получим, что латеральный размер синтезированных частиц составляет 22 нм. Визуальный анализ СЭМ изображений образцов №№ 1 - 6 (табл.5.3) дает диапазон латерального размера 20-2500 нм, а расчетный размер близок к нижней границе диапазона. Видимо, имеет значение не только латеральный размер частиц, но и то, как образуется базисная плоскость. Исходя из СЭМ

изображений, графен формируется из агрегатов, образованных из стопок слоев разной толщины, которые расположены хаотично и края у стопок изогнуты. Локально плоская структура графена становится изогнутой из-за уменьшения угла связи C–C–C от 120° (в графене) до $109,5^\circ$ и длина связи C–C увеличивается от 1,42 до 1,52-1,54Å, если в структуре присутствует водород [356]. В экспериментальной работе по гидрированию графена, было показано изменение спектра КРС, помимо двух пиков в графене на 1580 см^{-1} (G) и 2680 см^{-1} (2D) появляются две дополнительные линии на 1620 см^{-1} (D') и на 1320 см^{-1} (D). Полоса D' не наблюдается (рис.5.18), но о, том, что присутствуют примесные атомы демонстрирует смещение D (1331 см^{-1}), G- и 2D (2675 см^{-1}) пиков, и их большая полуширина. Известно, что положения полос D и 2D зависит от типа деформации межатомной связи [358]. Частота линии D при деформациях сжатия меньше, чем половина частоты 2D, а при деформациях растяжения, наоборот, больше. В данном случае $1331 < 1335\text{ см}^{-1}$, что указывает на деформацию сжатия.

Сдвиг G полосы в свободном графене обусловлен сжатием изначально растянутой решетки графена, а может быть также связан с переносом заряда [359]. Деформация свободного графена в основном влияет на связанные с G полосой продольные (LO) и поперечные оптические (TO) фононные моды, сдвигая их в сторону более низких частот. Таким образом, смещение G, D и 2D полос связано с изменением постоянных решетки графена, что подтверждает структурные неоднородности на наноуровне.

Для исследования структурных неоднородностей поверхностных слоев образцов был использован метод рентген-фотоэлектронной спектроскопии. Состояние поверхности и приповерхностных слоев образцов анализировалось по обзорному РФЭС спектру и по сравнению C1s-спектра образца с C 1s-спектром высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) (рис.5.19-5.21). На обзорном спектре присутствует полоса углерода в sp^2 состоянии и полоса кислорода. Отклонение профиля образца от профиля ВОПГ в высокочастотной области на спектре C 1s, согласно литературным данным, аппроксимируется 3-мя Гауссианами [360], соответствующим: связи атомов углерода в состоянии sp^2 гибридизации (C-C), связи углерода с эпоксидными и/или гидроксильными группами (C-O-C) и когда атом углерода с 2-мя связями с атомами кислорода (O-C=O). РФЭС спектр O1s подтверждает образование химической связи C-O (рис.5.22).

Исследования текстуры (поверхностных свойств) материалов показали, что величина удельной поверхности типичного образца составляет $131,8 \pm 1\text{ м}^2/\text{г}$. Структура пор соответствует мезопорам (рис.5.22).

Форма ЦВА кривых при разной скорости развертки (рис.5.24), как и для пропан-бутановой смеси, отличается от прямоугольной.

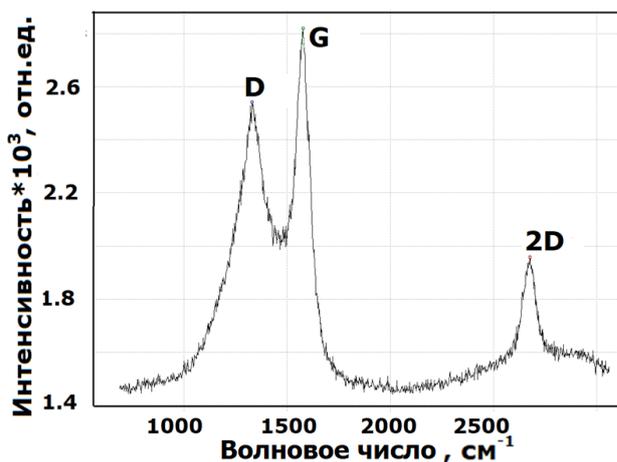


Рисунок 5.18 - Спектр комбинационного рассеяния света для образца, синтезированного при 400 А / 350 Торр, 0.05 / 0.75 г/с (обр.№4).

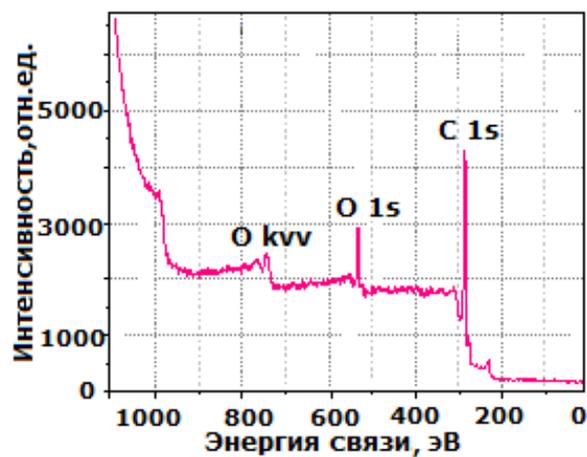


Рисунок 5.19 – Обзорный спектр образца, синтезированного при 400 А / 500 Торр, 0.05 / 0.75 г/с и ВОПГ(обр.№4).

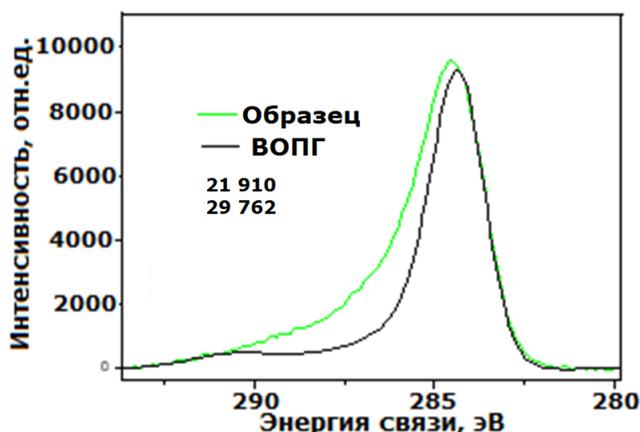


Рисунок 5.20 – C1s фотоэлектронные спектры: образца , синтезированного при 400 А / 500 Торр, 0.05 / 0.75 г/с и ВОПГ (обр.№4).

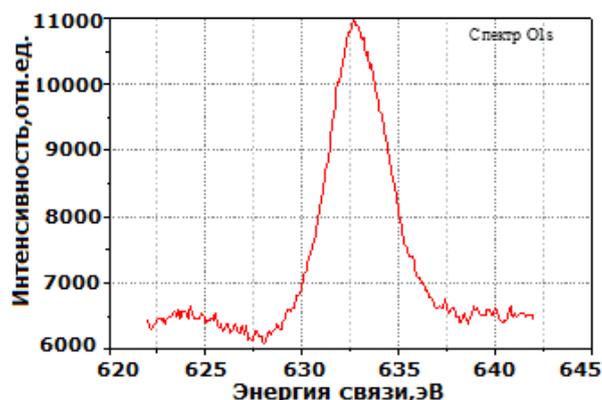


Рисунок 5.21 – O1s фотоэлектронный спектр образца , синтезированного при 400 А / 500 Торр, 0.05 / 0.75 г/с и ВОПГ(обр.№4).

Таким образом, пиролиз разных типов углеводородов, с разным соотношением С:Н, в плазме гелия показал, что синтезирован мультиграфен, состоящий из стопок слоев со структурными дефектами, вызванными присутствием на поверхности кислорода. Механизм образования мультиграфена может идти двумя путями: в объеме (стопки слоев расположены хаотично) и на поверхности (строго ориентированные слои). Число слоев в стопках до 10. Слой, сформированный в объеме состоит из доменов. Мультиграфен образует мезопористую структуру, которую для применения в ХИТ необходимо модифицировать. Наибольшее содержание мультиграфена в образце, полученном при пиролизе метана. Но наибольшее количество пиролитического продукта, собирается при использовании ацетилена. Наибольшая продолжительность работы плазмотрона отмечена при работе на смеси гелий/пропан-бутан.

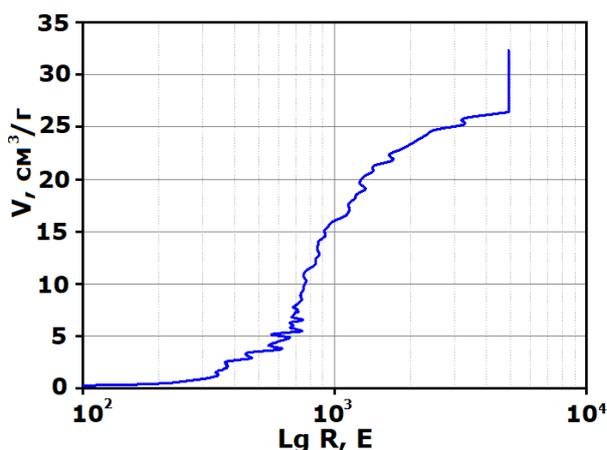


Рисунок 5.22 – Интегральная кривая распределения объёма пор по размерам для образца, синтезированного при 400 А / 500 Торр, 0.05 / 0.75 г/с

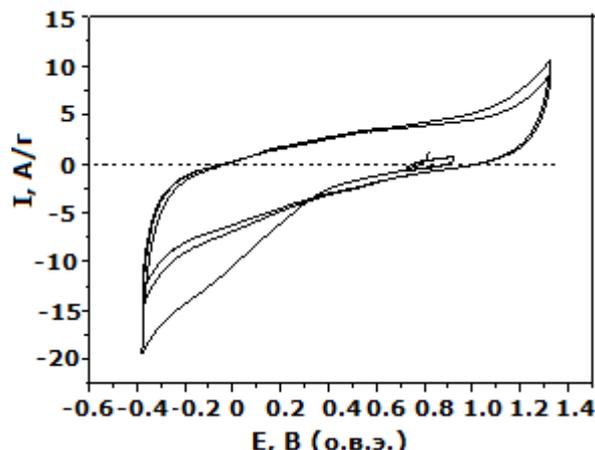


Рисунок 5.23 – Циклические вольтамперограммы образца, синтезированного при 400 А / 500 Торр, 0.05 / 0.75 г/с

5.1.4 Исследование влияния типа прекурсора на поверхностные свойства мультиграфена

Исследования проводились методом Лимитированного Испарения (ЛИ), основанного на анализе кинетики испарения адсорбата из исследуемого материала. На приведенных ниже графиках (рис. 5.24, 5.25) показаны особенности строения пористой структуры следующих образцов мультиграфена:

Номер образца	Условия синтеза	Тип прекурсора
Образец №1	710 Торр (обр.№9 Табл 5.1)	$C_3H_8 - C_4H_{10}$
Образец №2	710 Торр (обр. № 6 Табл 5.2)	CH_4
Образец №3	350 Торр (обр. № 2 Табл 5.3)	C_2H_2

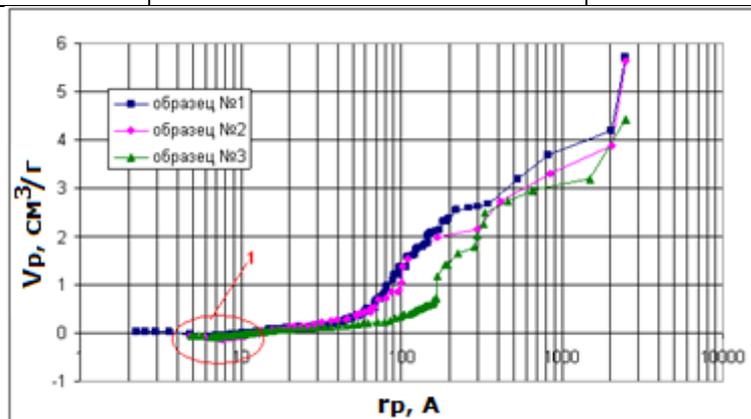


Рисунок 5.24 – Кумулятивные кривые распределения пор по радиусам.

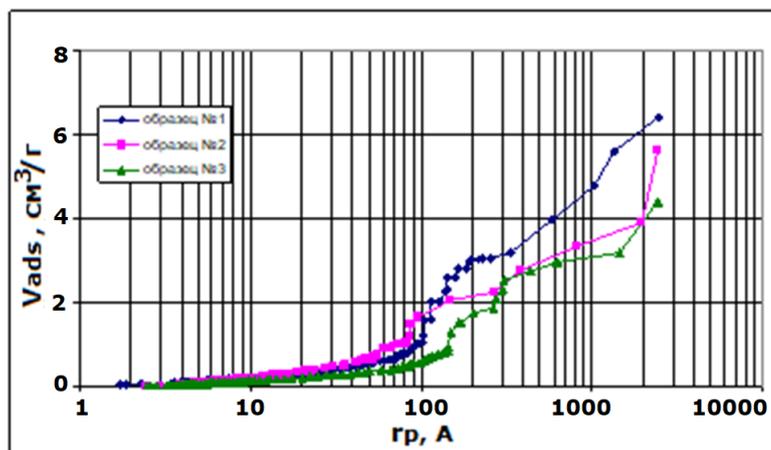


Рисунок 5.25 – Кумулятивные кривые распределения пор по радиусам Кельвина.

Кривые распределения пор по размерам соответствуют типичным мезо- макропористым образцам с основным диаметром пор для образцов №1 и №2 в пределах от 10 до 40 нм, для образца №3 - от 20 до 80 нм. Все эти поры образованы промежутками между графеновыми структурами.

Особенностью всех графеновых образцов является наличие на кумулятивной кривой распределения (рис.5.24) области 1. Появления минусовых значений в этой области было характерно и для ранее измеренных графеноподобных образцов. Перестроив график относительно радиуса пор по Кельвину (рис. 5.25), то есть исключив из расчета стандартную толщину адсорбционного слоя, полученную на референсном образце, находим стандартный характер кривой распределения. Таким образом, можно предположить, что графеновые материалы имеют отличное от других углеродных материалов строение адсорбционной пленки.

Детальный анализ образца №2 показывает, что примерно до радиуса пор 2 нм (рис.5.26) толщина адсорбционной пленки соответствует толщине монослоя или чуть больше. До этого момента десорбционные кривые имеют обычный характер. При переходе же границы ниже 2 нм, соответствующей полуширине толщины адсорбционной пленки от 1 до 1,5 монослоев, характер заполнения пор адсорбционной пленкой резко меняется по сравнению с референсным материалом. Судя по всему толщина адсорбционной пленки на графенах меньше толщины на референсном материале, учитываемой при расчетах. Из этого можно предположить, что поверхность данного материала более лиофобна по отношению к бензолу в сравнение с референсным материалом – графитированной сажей.

На рис.5.27 представлено сравнение распределения удельной поверхности по радиусам пор для образцов 1-3. Удельная поверхность образцов №1 и №2 составляет порядка 420 м²/г, а для образца №3 – 250 м²/г.

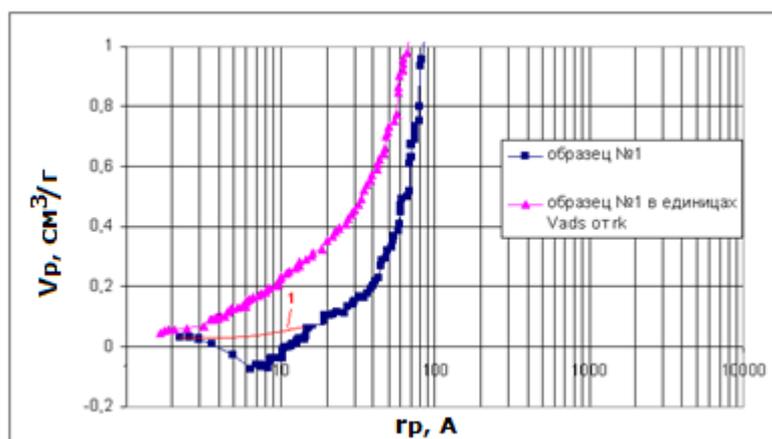


Рисунок 5.26 – Кумулятивные кривые распределения пор по радиусам в единицах $V_p(r_p)$ и $V_{ads}(r_k)$ в масштабе до $1\text{см}^3/\text{г}$.

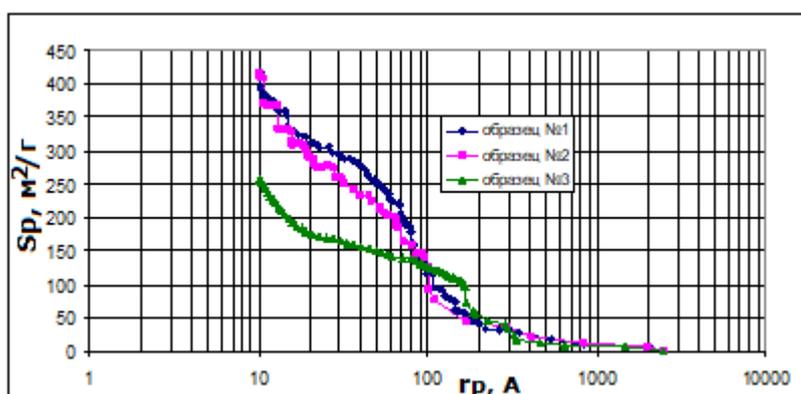


Рисунок 5.27 – Кумулятивные кривые распределения удельной поверхности по радиусам пор.

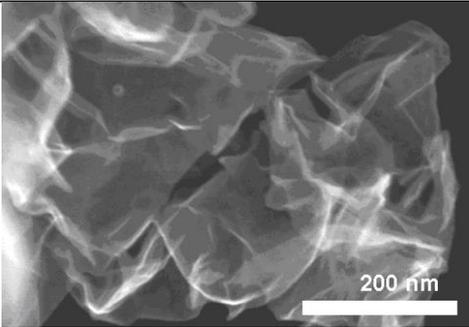
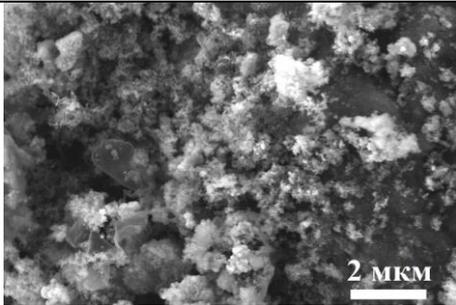
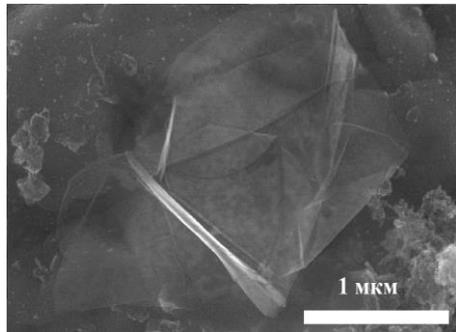
5.1.5 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / He

В отличие от пиролиза углеводородов при пиролизе спирта в составе газовой фазе появляются кислородсодержащие радикалы [361], которые участвуют в нуклеации графеновых слоев. Кроме этого кислорода, на поверхности мультиграфена присутствует кислород из воздуха, так как образцы вынимаются из камеры на воздухе, после ее остывания. Вносимый кислородом дефект в структуру влияет только на ее свойства, но не на морфологию. Из микрофотографий мультиграфена, представленных в таблице 5.4, видно, что он состоит из совокупности хлопьев, с искривленной поверхностью, что является типичной морфологией для наноструктур, синтезированных в объеме (табл. 5.1-5.3). Такую же морфологию имеют наноструктуры, полученные при разложении спирта микроволновым разрядом [362] и в пламени [363].

При разложении этанола со скоростью 8 мл/мин при 350 Торр (обр.№1) формируются хлопья одного размера - 200 нм. Такой расход выше по сравнению с известными работами [124,

166, 364]. При уменьшении расхода спирта до 4 мл/мин размер графенового листа увеличивается до 1500 нм. При расходе - 15 мл/мин появляется дисперсия в размерах - от 100 до 1000 нм. Выход синтезированного материала составил не более 0.3 г.

Таблица 5.4 – Изображение мультиграфена и параметры его синтеза при конверсии смеси C_2H_5OH / He .

№ п/п	Ток / Давление Расход C_2H_5OH / He	Морфология мультиграфена
1.	400 А / 350 Торр 8 мл / мин / 0.75 г/с	
2.	400 А / 350 Торр 15 мл / мин / 0.75 г/с	
3.	350 А / 350 Торр 4 мл/мин / 0.74 г/с	

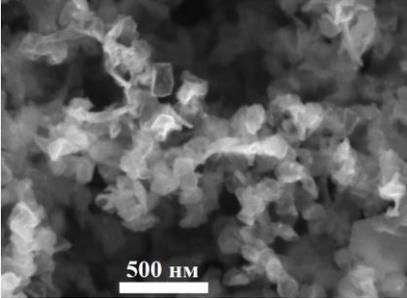
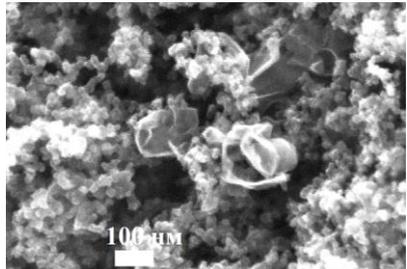
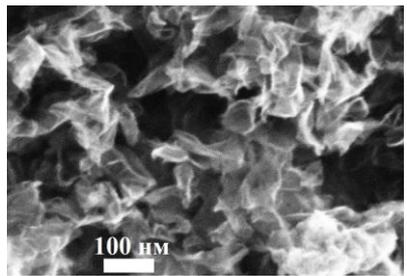
5.2 Исследование синтеза мультиграфена в плазменных струях аргона

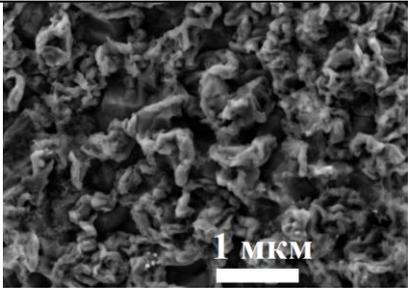
5.2.1 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси $C_3H_8 - C_4H_{10} / Ar$

При добавлении пропан-бутановой смеси к аргону оптимальным для синтеза мультиграфена оказалось два значения давления 350 и 500 Торр, при одном расходе аргона – 3.5 г/с. Удалось получить интервал в 100А при варьировании тока (табл. 5.5). Из таблицы видно, что образцы представляют собой совокупность разоориентированных хлопьев с латеральным размером не более 200 нм. При токе 280 А и давлении 500 Торр наблюдается наибольшая

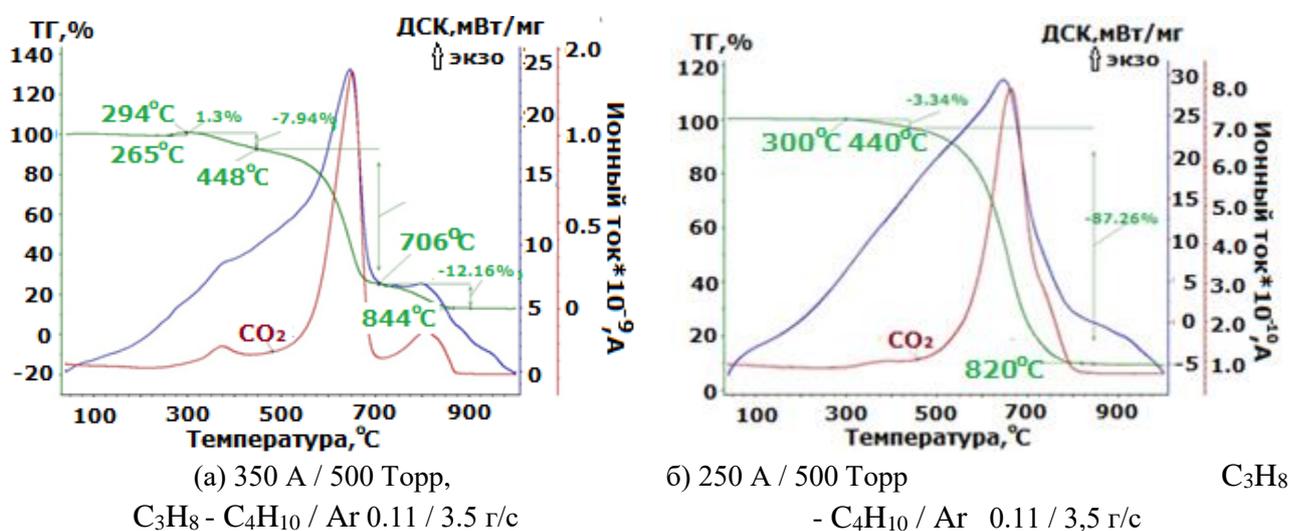
дисперсия размеров (от 20 до 200 нм) (обр № 2). При одновременном введении сажи и пропан-бутановой смеси появляется некоторая упорядоченность структур, которые, очевидно, формировались на поверхности, а не в объеме (обр. № 4). Согласно результатам синхронного термического анализа (рис.5.28) максимальный выход мультиграфена наблюдается в образце № 3 (87 масс%) при токе 250 А. Все образцы состоят из трех фаз: аморфный углерод (155-465 °С), структуры, образованные из углерода в sp^2 состоянии (440-706 °С) и графитизированные частицы (706-820 °С). Исследования масс-спектроскопией отходящих газов при нагревании образца № 3 с шагом 5 град/мин в среде аргона показали (рис.5.29), что в газовой фазе присутствуют вещества со следующими массовыми числами: 1 (H), 2 (H₂), 16 (O, CH₄), 18 (H₂O), 24 (C₂ из C₂H₂), 26 (C₂H₂ как C₂H₂ и как фрагмент C₃H₈), 28 (CO, N₂), 37 (CH₃), 41 (C₃H₅ из C₃H₈), 42 (C₃H₆ из C₃H₈), 43 (C₃H₇ из C₃H₈), 44 (CO₂, C₃H₈), 52 (C₄H₄), 58 (C₄H₁₀), 30 (NO), 46 (NO₂). На картинках приведены только те масс-спектры, которые дали более или менее выраженный сигнал. Таким образом, показано, что на поверхностных слоях мультиграфена присутствуют углеводородные радикалы и

Таблица 5.5 – Изображение мультиграфена и параметры его синтеза при конверсии смеси C₃H₈ - C₄H₁₀ / Ar.

№ п/п	Ток / Давление Расход C ₃ H ₈ - C ₄ H ₁₀ / Ar	Морфология мультиграфена
1.	350 А / 500 Торр 0.11 / 3.5 г/с	
2.	280 А / 350 Торр 0.11 / 3,5 г/с	
3.	250 А / 500 Торр 0.11 / 3,5 г/с	

4.	<p style="text-align: center;">Сажа</p> <p style="text-align: center;">C₃H₈-C₄H₁₀</p> <p style="text-align: center;">400 А / 730 Торр</p> <p style="text-align: center;">0.022 / 0.11 / 3.75 г/с</p>	
----	--	--

кислород. Присутствие кислорода подтверждает сдвиг π зоны графена в сторону более низких энергий связи и сдвиг пика в сторону больших энергий связи, в результате происходит уширение пика и увеличение параметра асимметрии спектра остовного уровня C1s образца №3 (рис.5.30).



C₃H₈

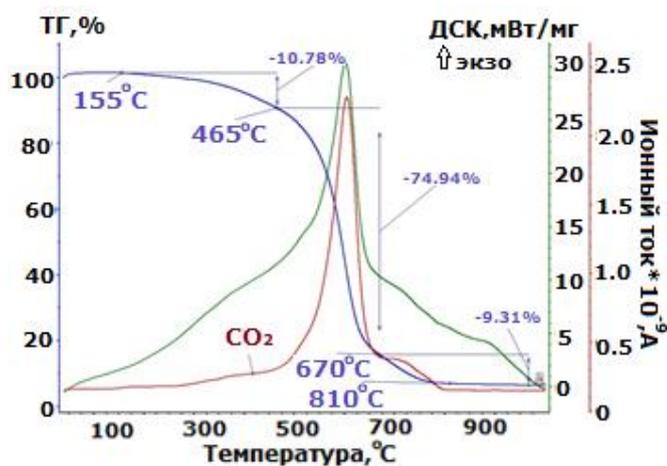


Рисунок 5.28 – Синхронный термический анализ окисления образцов, синтезированных при конверсии смеси C₃H₈-C₄H₁₀ / Ar.

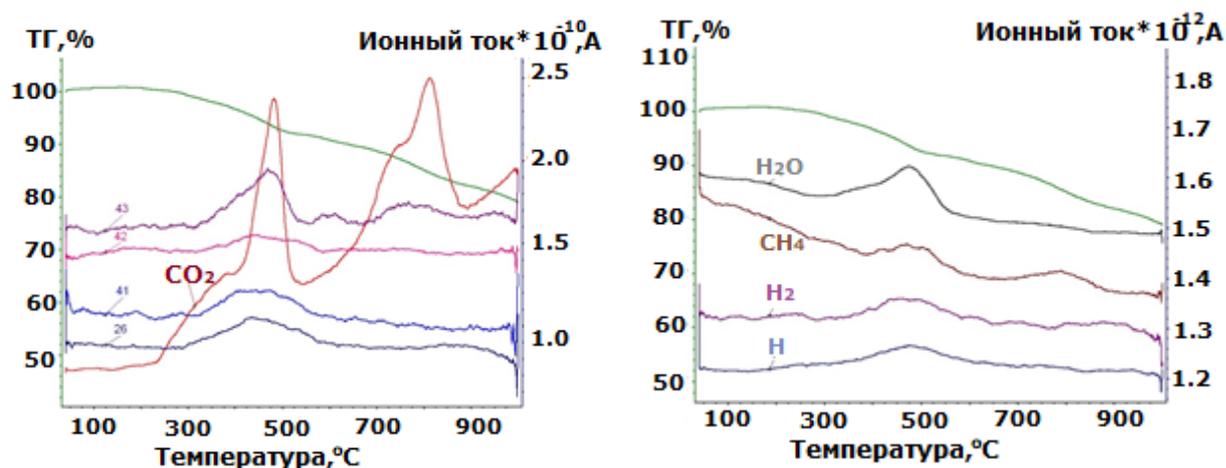


Рисунок 5.29 – Синхронный термический анализ окисления образца №1 ($C_3H_8 - C_4H_{10} / Ar$ составляет 0.11 / 3.5 г/с) совмещенный с масс-спектроскопией.

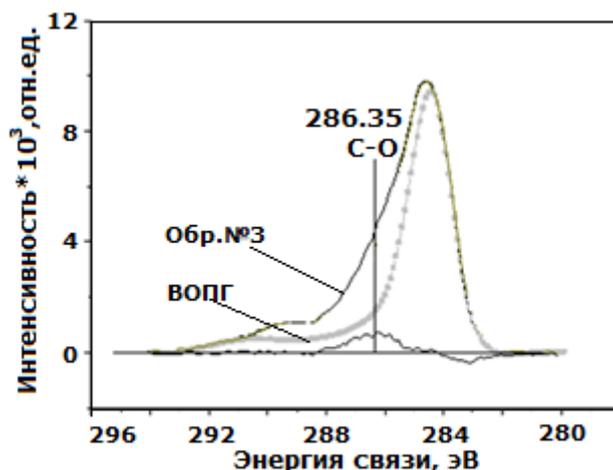


Рисунок 5.30 – $C 1s$ фотоэлектронные спектры образца № 3 и ВОПГ

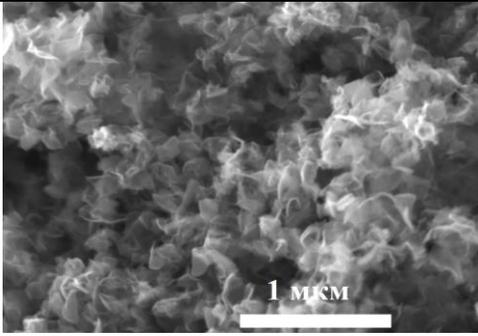
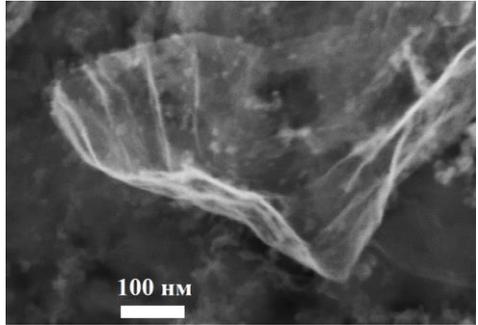
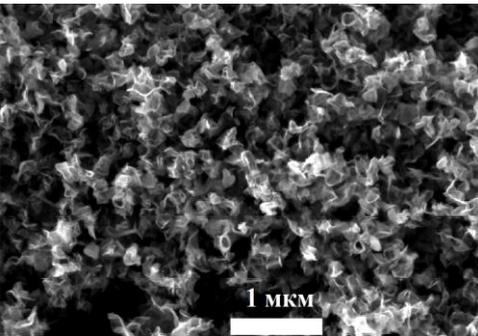
Рентгеновский дифракционный спектр образца № 3 содержит линии, принадлежащие графиту и меди. Графит, являющийся доминирующей кристаллической фазой, имеет межслоевое расстояние $d_{002}=0,3437$ нм и средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) 14 нм. Медь, присутствующая в образце, находится в мелкокристаллическом состоянии. Средний размер ОКР этой фазы составляет 9 нм.

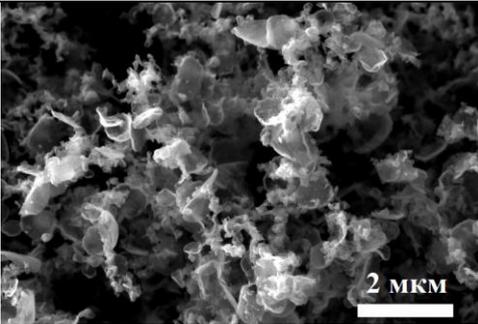
5.2.2 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси CH_4 / Ar

Метан является наиболее распространенным прекурсором для роста графеновых [365] или наноалмазных пленок [366] на подложке PECVD методом с использованием аргона в качестве рабочего газа [111]. Для улучшения качества выращенной углеродной наноструктуры, например, с помощью микроволновой плазмы, аргон заменяют водородом [367], а при синтезе в ВЧ плазме –

кислородом [368]. Росто на подложке предполагает образование ориентированных структур. В данном эксперименте подложки не использовались, поэтому образцы представляют собой совокупность хаотично расположенных хлопьев с латеральным размером от 200 нм (обр. № 1, 3) до 1000 нм (обр. №4). Содержание sp^2 углерода в образцах колеблется в интервале 66-78 масс % (рис.5.31). Из табл. 5.6 видно, что давление в реакторе не влияет на морфологию образцов. Их изогнутая форма с волнистой поверхностью остается неизменной в диапазоне 150-650 Торр. Меняется количество аморфного углерода и графитизированных частиц. Наибольшее (20 масс%) приходится на образцы,

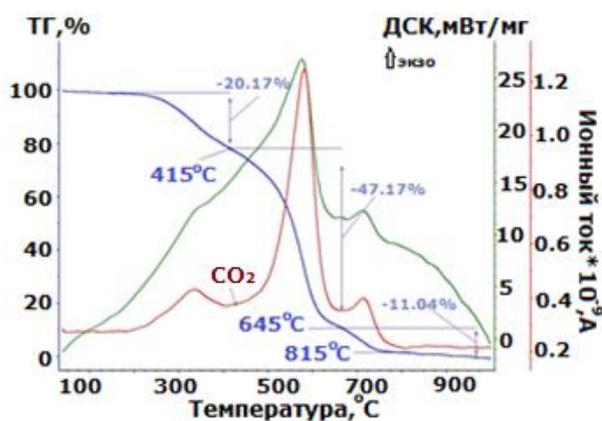
Таблица 5.6 – Изображение мультиграфена и параметры его синтеза при конверсии смеси CH_4/Ar

№ п/п	Ток / Давление Расход CH_4 / Ar	Морфология мультиграфена
1.	350 А / 150 Торр 0.15 / 3.9 г/с	
2.	300 А / 350 Торр 0.3 / 3.5 г/с	
3.	300 А / 500 Торр 0.15 / 3.5 г/с	

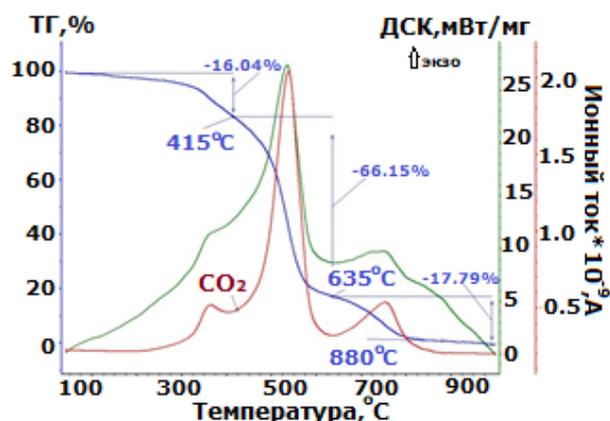
4.	300 А / 650 Торр 0.36 / 3.6 г/с	
----	------------------------------------	--

синтезированные при 150 Торр (обр. №1). Исследование образцов спектроскопией комбинационного рассеянного света показало, что в спектре образцов присутствуют три пика D, G и 2D (рис.5.32). Отношение интенсивностей I_D / I_G характеризует степень разупорядоченности структуры [369]. Это отношение составляет 0.67. Число слоев оценивается с помощью отношения I_{2D} / I_G . Для образца №1 оно составляет 0.79, что позволяет его отнести к малослойным.

Присутствие D – полосы связывают с беспорядком, который обусловлен разными размерами кристаллитов, числом слоев в них и дефектами, в том числе обусловленные примесными атомами [370]. Сформированные в объеме структуры в результате «самосборки» представляют собой смешанную $sp^3 - sp^2$ систему, включающую плоские бензольные кольца sp^2 C=C, линейные цепочки C-C sp^3 и алифатические цепочки C=C sp^2 , свободные валентности C– и др., кроме структур с гладкими границами. Заметим, что структуры с гладкими границами получены: в пленках a-C:H с внедренными атомами металлов (a= -4, при концентрации Me/C > 10 ат.%) [371], в некоторых пленках a-C:H, a-C с внедренными атомами инертных газов [372], в



(a) 350 А / 150 Торр
0.15 / 3.9 г/с



(б) 350 А / 350 Торр
0.15 / 3.5 г/с

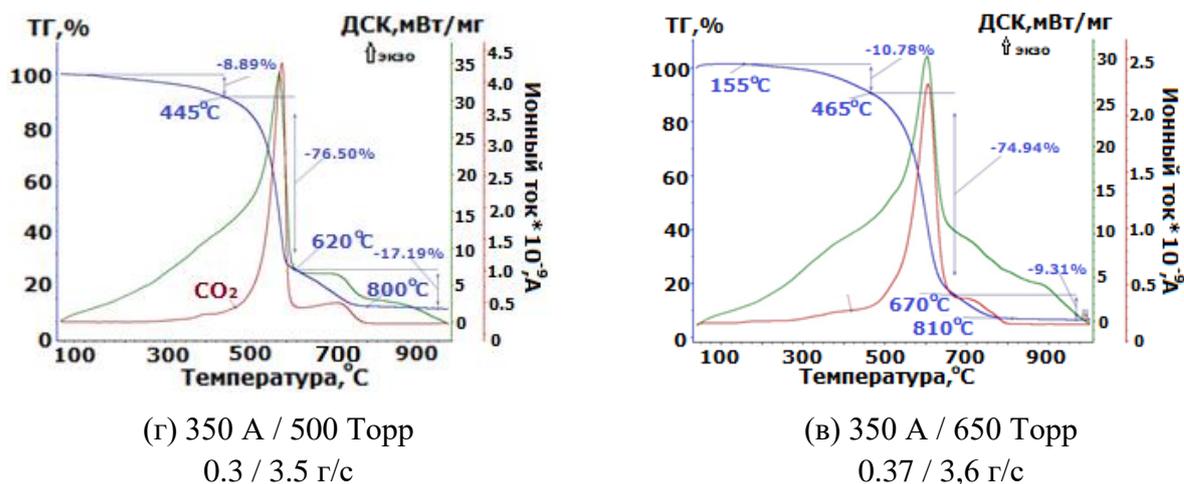


Рисунок 5.31– Синхронный термический анализ окисления образцов, синтезированных при конверсии смеси CH_4/Ar .

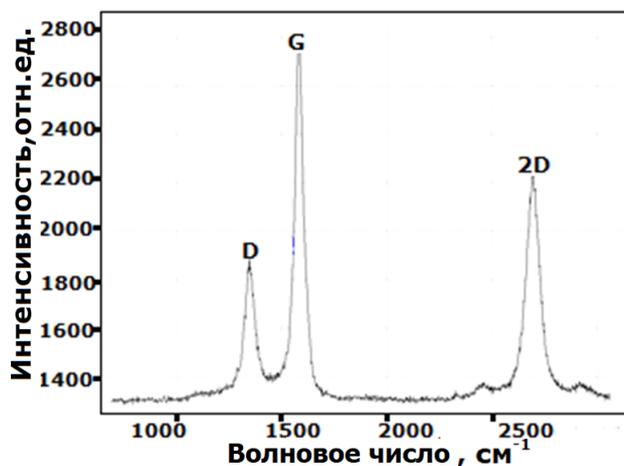


Рисунок 5.32 – Спектр КРС для образца № 1.

в графитах ($a = 2$) [373]. Все ненасыщенные химические связи в плазменных структурах могут быть заполнены атомами Н, линейными sp^3 C–C, C–O, O–H и sp^2 C=C, C=O связями [374]. Это

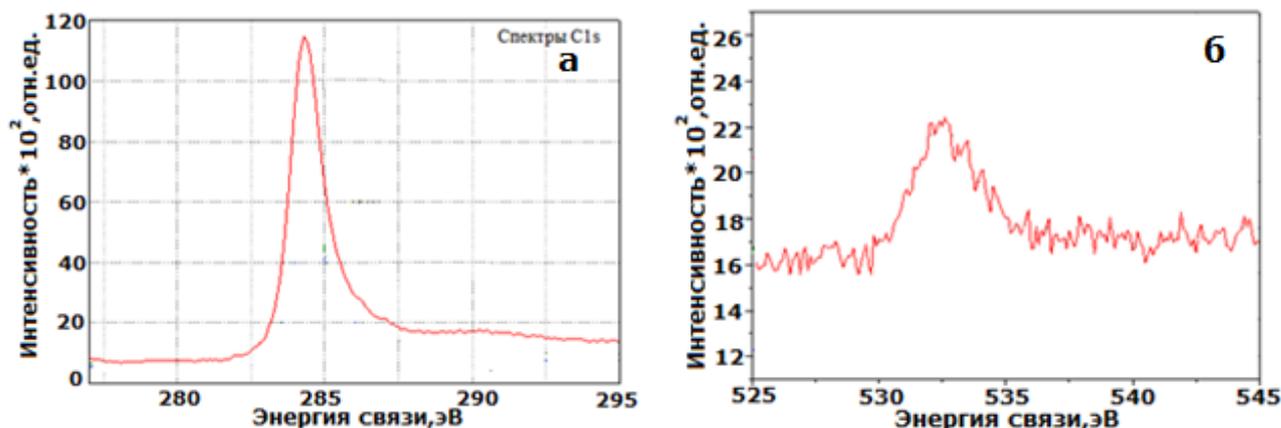


Рисунок 5.33 – Спектры $\text{C}1s$ (а) и $\text{O}1s$ (б) образца № 3.

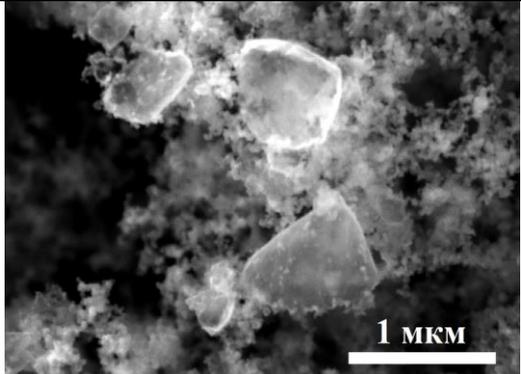
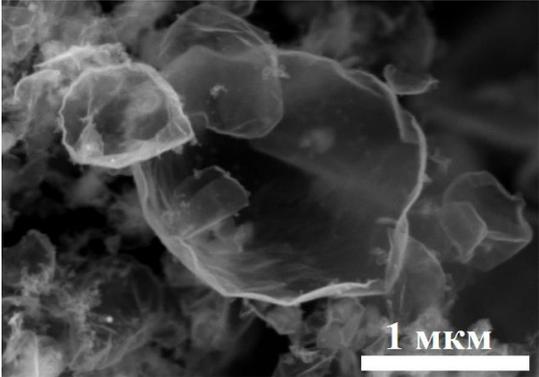
согласуется с наблюдаемым на рис 5.28 энергетическим сдвигом sp^2 пика оставшего уровня

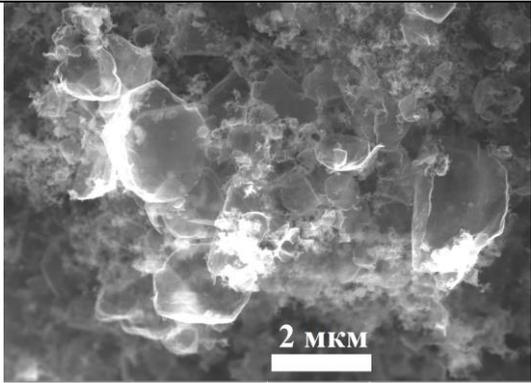
C1s с увеличением значения энергии связи и уширением пика на спектре остоного уровня O1s (рис.5.33), а также термограммами образцов (рис. 5.31), на которых частичная потеря массы обусловлена десорбцией части углеводородов и распада гидроокислов.

5.2.3 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси C₂H₂ / Ar

Ацетилен также, как и метан, используется в качестве прекурсора углерода для роста пленок графена CVD методом на различных подложках [375- 377]. Эксперименты по пиролизу ацетилена в плазменной струе аргона показали, что в отличие от CVD графена с плоской топологией в объеме образуются хлопьевидные структуры с загнутыми краями. Результаты пиролиза и условия пиролиза ацетилена представлены в таблице 5.7. Из таблицы

Таблица 5.7 – Изображение мультиграфена и параметры его синтеза при конверсии смеси C₂H₂ / Ar

№ п/п	Ток / Давление Расход C ₂ H ₂ / Ar	Морфология мультиграфена
1.	350 А / 200 Торр 0.05 / 3.75 г/с	
2.	300 А / 350 Торр 0.08 / 3.5 г/с	

3.	300 А / 500 Торр 0.08 / 3.5 г/с	
----	------------------------------------	--

5.7 видно, что рост наноструктур возможен в интервале давлений 200-500 Торр при токе 300-350 А и скорости расхода аргона 3.5-3.75 г/с. Из анализа микрофотографий синтезированных материалов следует, что латеральный размер (геометрия) наноструктур колеблется от нескольких нанометров до 1.5 мкм, а толщина порядка 5-10 нм в зависимости от давления в реакторе. Содержание хлопьевидных структур в сажевом осадке при 200 Торр составляет 80 масс. %. При повышении давления до 350 Торр потери массы мало меняются и составляют 78.59 масс. % (рис.5.34). Следует отметить высокое содержание аморфного углерода 15 и 12 масс. %, соответственно, и высокую дисперсию геометрических размеров.

При пиролизе ацетилена в аргоновой плазменной струе наблюдается высокий выход твердого углерода 1.6-3.8 г при конверсии 50-100 г углеводорода. Это связано с дополнительной наработкой образующегося ацетилена из существующих в реакционной смеси ряда углеводородных радикалов [195, 203].

5.2.4 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси C_2H_5OH / Ar

Для получения графена из этанола обычно используют пары спирта для разложения с помощью микроволнового разряда при атмосферном давлении [113] или при каталитическом пиролизе на подложках из меди [378]. В газовой фазе продуктов пиролиза спиртов содержатся как углерод-несущие компоненты (СО, этилен, метан), так и травящие компоненты (H_2). Это позволяет подобрать оптимальные условия, в которых дефектные углеродные структуры (в частности, sp³-гибридные) будут стравливаться, а более устойчивые графеновые компоненты – расти; – технологичность (стоимость) и экологичность. По данным параметрам осаждение из паров спирта имеет преимущество по сравнению с метаном.

Преимущество плазмотрона постоянного тока состоит в том, что при его применении снижены требования к степени чистоты спирта, т.е. можно использовать спирт, в том числе после переработки биомассы.

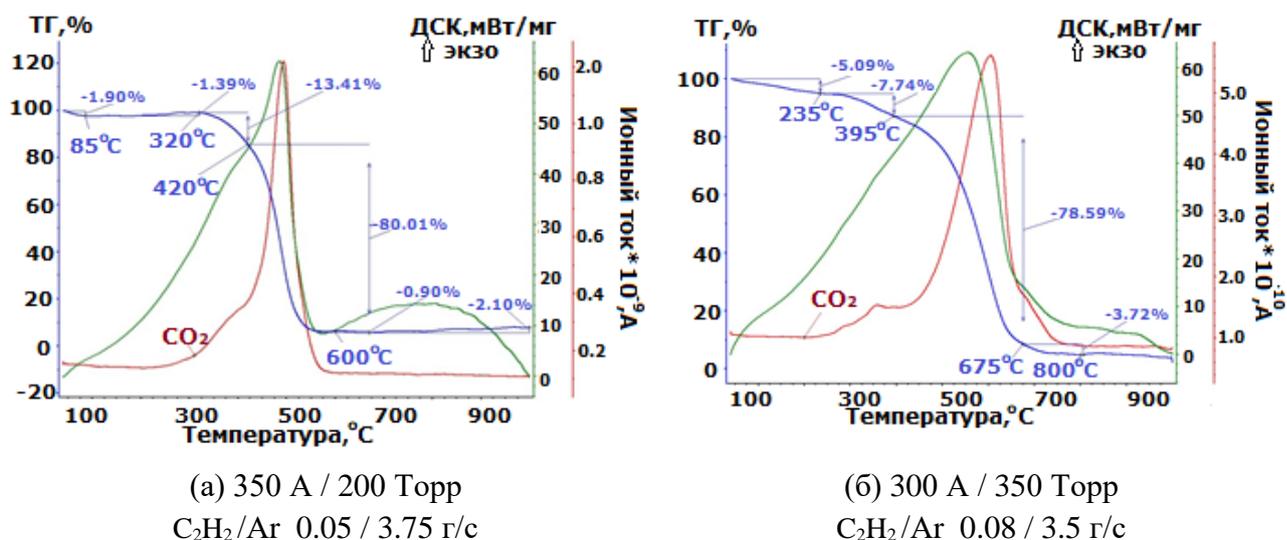
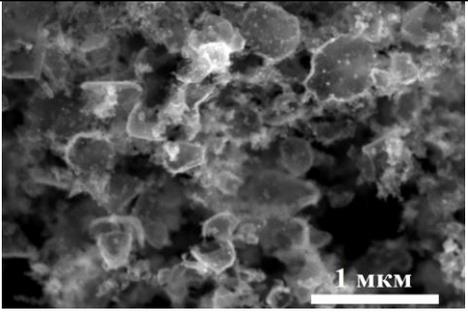
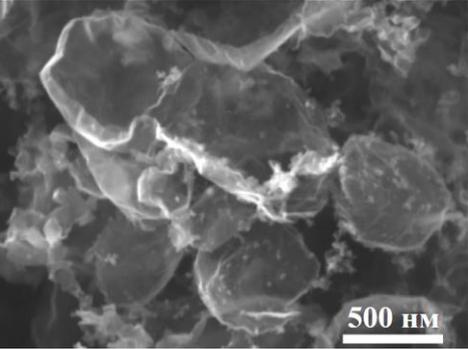
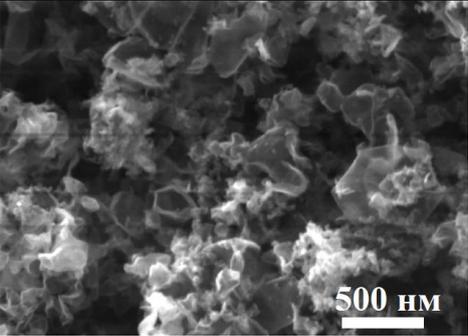


Рисунок 5.34 – Синхронный термический анализ окисления образцов, синтезированных при конверсии смеси C₂H₂/Ar.

В экспериментах использовался спирт 92 %, который вводился в плазмотрон в виде аэрозоля в потоке аргона в интервале давлений 350-710 Торр. Графен был получен при трех давлениях 350, 600 и 710 Торр (табл. 5.8).

Таблица 5.8 – Изображение мультиграфена и параметры его синтеза при конверсии смеси C₂H₅OH / Ar

№ п/п	Ток / Давление Расход C ₂ H ₅ OH / Ar	Морфология мультиграфена
1.	710 Торр / 350А 1.4 мл/мин / 3.5 г/сек	
2.	600 Торр / 350 А 1.2 мл/мин / 3.5 г/сек	

3.	350 Торр / 350 А 2 мл/мин / 3.0 г/с	
----	--	--

Визуальный анализ изображений синтезированных структур показал, что в объеме плазменной струи аргона образуются структуры примерно одного латерального размера ~ 500 нм. Отличаются структуры морфологией. При пониженном давлении листы более смяты к центру (табл 5.9).

Термический анализ образца №1 показал, что в интервале температур 165-435 °С наблюдаются наибольшие потери массы (15 масс %) (рис.5.35), которые приходятся в область разложения аморфного углерода. В области разложения sp^2 - гибридного углерода 435 - 770 °С потери массы составляют 4.58 масс%, 1 масс.% приходится на графитизированные частицы. В целом, в интервале от комнатной температуры до 1000°С, мультиграфен теряет 20.5 масс, %. Этот эффект можно отнести на присутствие кислородсодержащих групп, которые препятствуют разложению мультиграфена. Элементный анализ подтвердил присутствие кислорода (рис.5.36). Его содержание в образцах составило 12.12 масс %, что превышает содержание кислорода в структурах, синтезированных при пиролизе пропан-бутановой смеси (6 мас%).

Применение аргона позволяет синтезировать более упорядоченные структуры, разлагая метан, ацетилен и спирт. При введении пропан-бутановой смеси пиролиз протекает при значительном колебании параметров плазмотрона. Синтезированные материалы представляют собой свободноориентированные стопки слоев, что предполагает их рост в объеме. При введении сажи вместе с пропан-бутановой смесью растут ориентированные розоподобные наностенки [379]. Процесс протекает по механизму подобно как при пиролизе метана в гелии, когда формируются волнистые наностенки. Преимущество аргона в его стоимости, он дешевле чем, гелий, но выход синтезированных в аргоне материалов меньше.

5.3 Исследование синтеза мультиграфена в плазменных струях азота

Азотсодержащие углеродные материалы находят применение в широком спектре технологических приложений, включая носитель катализаторов, очистка воды, электрохимия, а также производство и хранение энергии [380]. В настоящее время применяются различные.

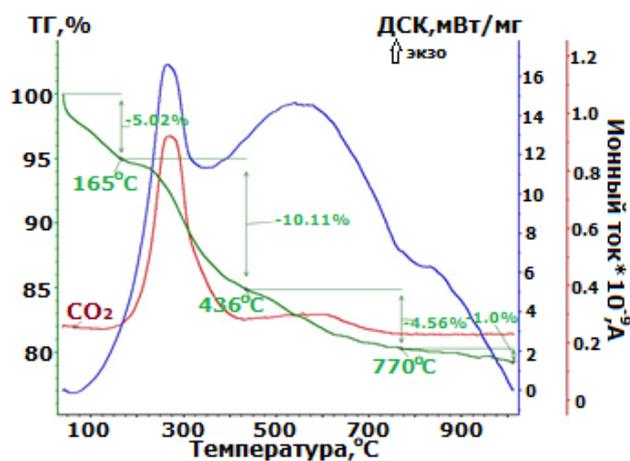


Рисунок 5.35 – Синхронный термический анализ окисления образцов, синтезированных при 710 Торр.

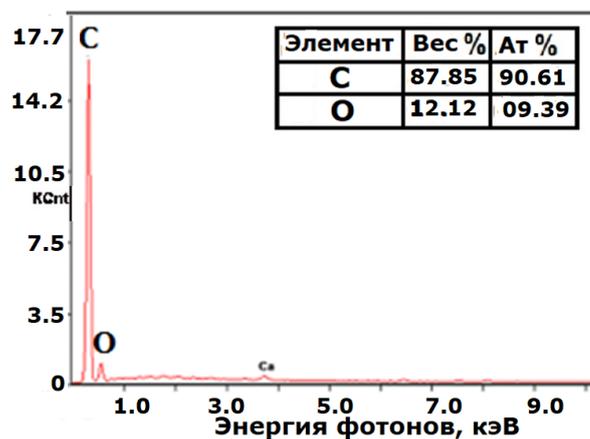


Рисунок 5.36 – Рентгеноспектральный микроанализ образцов, синтезированных при 710 Торр.

подходы для введения азота в углеродную матрицу. Наиболее распространенным методом синтеза азотсодержащего графена (N – графена) является плазменное химическое осаждение из паровой фазы (PECVD). Таким способом был получен N- графен при распылении фольги полиэтилентерефталата в азотной плазме ВЧ разряда при 15 Па [381]. Производительность данного процесса ограничена размерами полимерной фольги и подложки, на которую осаждаются наноструктуры. Е. Tatarova др. [151] для синтеза N- графена использовали аргоновую плазму СВЧ-разряда атмосферного давления (мощность от 500 до 2000 Вт). В качестве источника углерода применен этанол, который вводился в область разряда вместе с азотом. В холодной (газофазной) зоне поток обрабатывался ИК и УФ-излучением (300–400 нм при 10 Вт). Производительность метода составила 2мг/мин. Авторы считают, что строительными блоками свободно стоящего графена являются C_2 , C и N, не учитывая O и H. При этом иллюстрируют присутствие O в графене РФЭС исследованиями. Кроме того, предлагая способ синтеза как масштабированный, не учитывают особенность СВЧ- плазмы, которая заключается в том, что мощность СВЧ волны не представляется возможным увеличить, так как меняется механизм нагрева в условиях высокоплотной плазмы: плотность становится выше критической, соответствующей исходной частоте 2,45 ГГц, а затем мощность поглощается явлением электронно - циклотронного резонанса (ЭЦР) [382].

Пиролиз углеводородов в объеме плазменной струи азота, генерируемой плазмотроном постоянного тока, позволит упростить процесс синтеза N- графена до одного этапа.

5.3.1 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси C_3H_8 - C_4H_{10} / N_2

При пиролизе пропан-бутановой смеси в азотной плазме синтез хлопьев наблюдается при давлениях 350 и 740 Торр (табл. 5.9). Как видно из таблицы геометрия хлопьев не зависит от скорости расхода прекурсора и азота при 350 Торр, но при 740 Торр латеральный размер хлопьев увеличивается до 1100 нм и они приобретают более смятый вид.

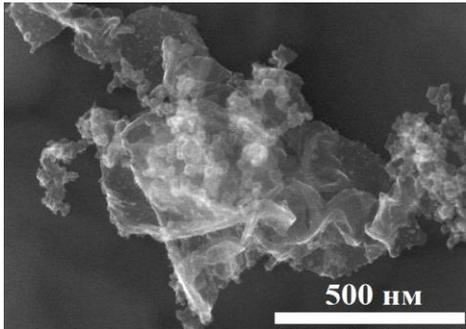
Разложение образцов №1 и №2 в среде аргона (рис.5.37) показало, что в составе отходящих газов присутствуют окислы азота, причем при меньшем расходе азота их больше. Из термограммы образца №3 (рис.5.38) видно, что разложение структур происходит в узком интервале температур 400-570 °С, находящегося на стыке двух областей: области разложения аморфного углерода и наноструктуры. Поэтому в потерях массы 75.59 масс% находятся и синтезированные структуры, и аморфный углерод. Присутствие азота подтверждает анализ РФЭС спектров оставного уровня C1s и N1s (рис. 5.39 и 5.40). Спектры C1s использовались для определения доли sp^2 -гибридизации и учета поверхностной зарядки (XPS), Степень sp^2 -гибридизации для образца №1 равна 0.79. Дефектов в виде sp^3 составляет 0.21 %. Из рис.5.39 видно, что в разупорядоченность углеродной сетки вносят вклад следующие компоненты: C-N, C-O-C/C-OH, O-C-O/C=O и C(O)O. Присутствие кислорода связано с натеканием воздуха при динамической откачки.

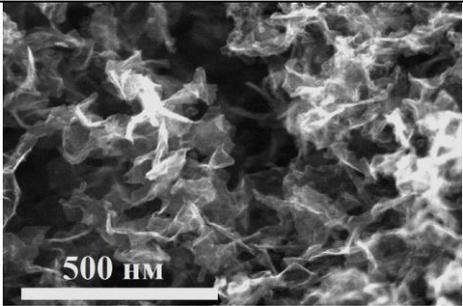
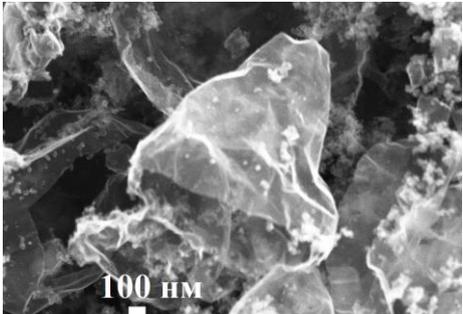
По оже-спектрам установлено, что в синтезированном N-графене содержится 3.6 ат.% азота (табл.5.10).

При анализе XPS спектров N 1s (Рис. 5.37) было выделено несколько состояний азота. Пики, расположенные при 398.2, 399.5, 400.8 и 402.2 эВ относятся к пиридиновым, аминам, графитовым и N-О-группам, соответственно. Это согласуется с данными [383-385].

Исследование элементного состава образцов также подтвердило присутствие азота в структурах, в количестве близком к полученному значению из оже-спектров - 4.1 масс% (табл.5.11).

Таблица 5.9 – Изображение мультиграфена и параметры его синтеза при конверсии смеси $C_3H_8 - C_4H_{10} / N_2$

№ п/п	Ток / Давление Расход $C_3H_8 - C_4H_{10} / N_2$	Морфология мультиграфена
1.	350 А / 350 Торр 0.11 / 2.0 г/с	

2.	350 A / 350 Torr 0.16 / 1,5 г/с	
3.	350 A / 740 Torr 0.3 / 2,0 г/с	

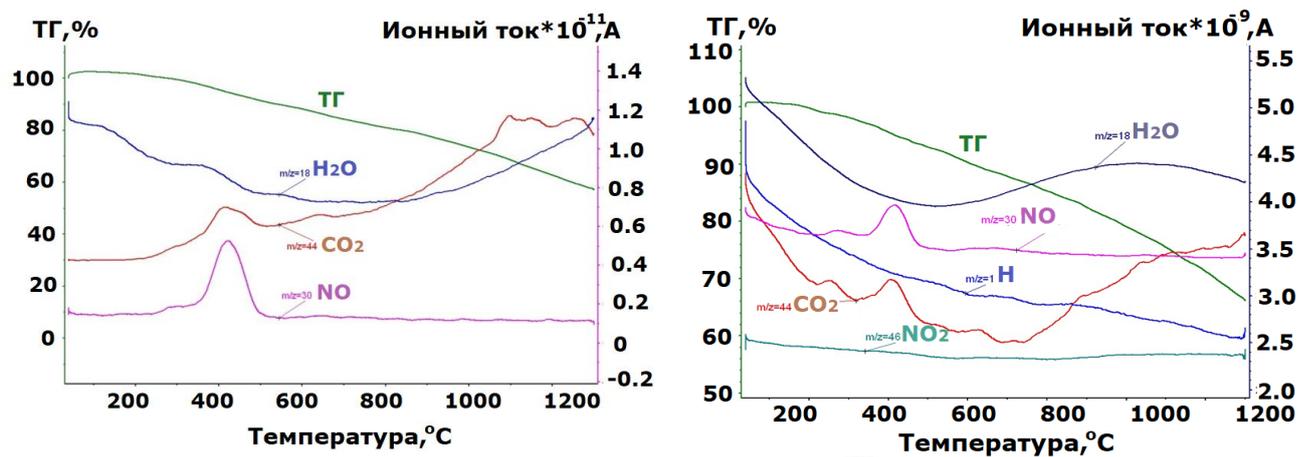


Рисунок 5.37 – Синхронный термический анализ с масс-спектрометрией образца №1 и №2.

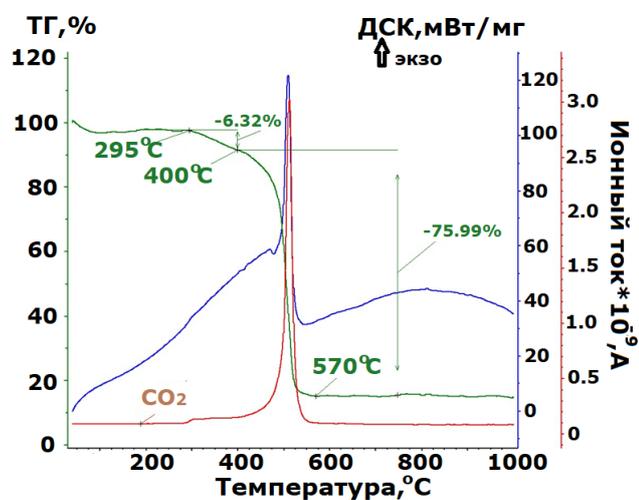


Рисунок 5.38 – Синхронный термический анализ окисления образца №3, синтезированного при 740 Torr.

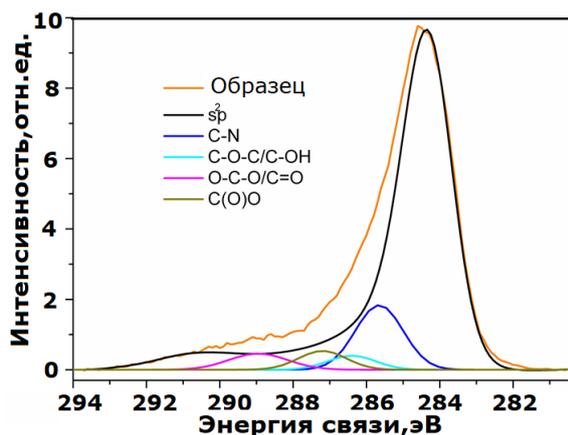


Рисунок 5.39 – Рентгеновский фотоэлектронный спектр C1s разложенный на компоненты

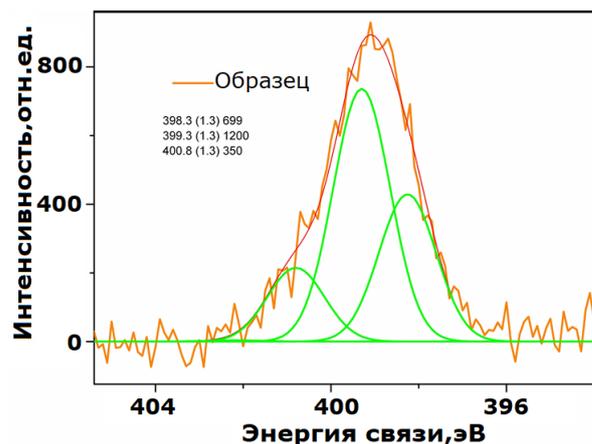


Рисунок 5.40 – Рентгеновский фотоэлектронный спектр N1s, разложенный на компоненты

Таблица 5.10 – Содержание углерода в sp^2 -состоянии и химических элементов в образце №2, установленное методом РФЭС.

Номер образца	Условия синтеза	sp^2 , доля	C	O	N	Cu
2	350 Торр,	0.79	87.4	7.2	3.6	1.8

Таблица 5.11 – Элементный анализ образца №2, установленного на элементном анализаторе vario MACRO.

Номер образца	Навеска, мг	C [%]	H[%]	N[%]
2	4.31	66.76	0.426	4.1

5.3.2 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси $C_3H_8 - C_4H_{10} / N_2 / He (Ar)$

Для повышения эффективности синтеза графена, содержащего N, к смеси $C_3H_8 - C_4H_{10} / N_2$ был добавлен гелий, так как при применении чистого гелия в качестве плазмообразующего газа для пиролиза пропан-бутана достигается производительность синтеза 0.83 г /мин графеновых хлопьев с типичным латеральным размером 200 нм (см. раздел 5.1). Условия эксперимента представлены в табл. 5.12. В результате конверсии был получен наноккомпозит, состоящий из хлопьев и УНТ (рис. 5.41), со спектром КРС, характерного для несовершенного графена (присутствуют три моды D, G и 2D), а на моде G появляется плечо D' (рис.5.42). Известно, что мода D ($\sim 1350 \text{ см}^{-1}$) ассоциируется с углерод-углеродным колебанием в sp^3 -состоянии, G-пик – колебание C-C связей плоскости графена (sp^2 -состояние). Основная характеристика, позволяющая сделать вывод о природе дефектности графена – отношение интенсивностей D и D' пиков [386]. В данном случае это отношение составляет ~ 2 , откуда следует, что в образце много граничных

дефектов, но не примесных, когда, согласно исследованиям этих авторов, отношение $I_D / I_{D'} \sim 13$. Однако, присутствие примеси в виде атомов азота в этом образце доказывает результат термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией (рис.5.43). Из рисунка видно, что в составе отходящих газов присутствуют окислы азота NO и NO₂. Кроме атомов азота, по данным EDAX анализа, в образце присутствует кислород (рис.5.44). Выход наноструктуры составил – 0.25 г/мин.

Таблица 5.12 – Условия эксперимента при конверсии смеси C₃H₈ - C₄H₁₀ / N₂ / He

Мощность (кВт)	Ток дуги, (А)	Напряжение, (В)	Давление среды, (Торр)	Скорость расхода He / N ₂ (г/с)	Скорость расхода C ₃ H ₈ - C ₄ H ₁₀ , (г/с)
30	250–300	60–110	350	0.6 / 0,7	0.1

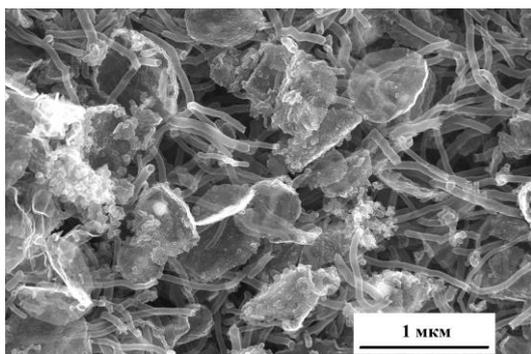


Рисунок 5.41 – СЭМ изображение образца, синтезированного при конверсии смеси C₃H₈ - C₄H₁₀ / N₂ / He. Давление 350 Торр.

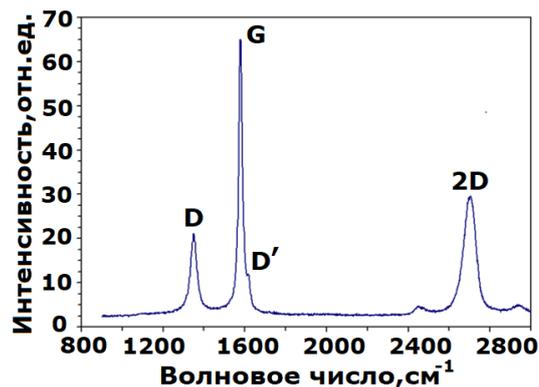


Рисунок 5.42 – Спектр КРС образца, синтезированного при конверсии смеси C₃H₈ - C₄H₁₀ / N₂ / He. Давление 350 Торр.

При проведении экспериментальных исследований по сорбции органического красителя (метиленового оранжевого) синтезированным материалом установлено, что сорбционные свойства нанокompозита из графена и УНТ несколько ниже, чем у чистого графена, синтезированного при пиролизе в гелии пропан-бутановой смеси, и составляет 1167 мг/г, но это значение выше, чем у оксида графена, модифицированного полигидрохиноном, у которого сорбция органического метиленового оранжевого составляет 405 мг/г.

При добавлении аргона к смеси C₃H₈ - C₄H₁₀ / N₂ оптимальным соотношением расходов для обеспечения стабильной плазменной струи оказалось C₃H₈ - C₄H₁₀ : N₂ : Ar = 0.1 : 1.0 : 2.0 г/с . В результате конверсии C₃H₈ - C₄H₁₀ в смеси N₂ с Ar образовались УНВ с максимальным диаметром

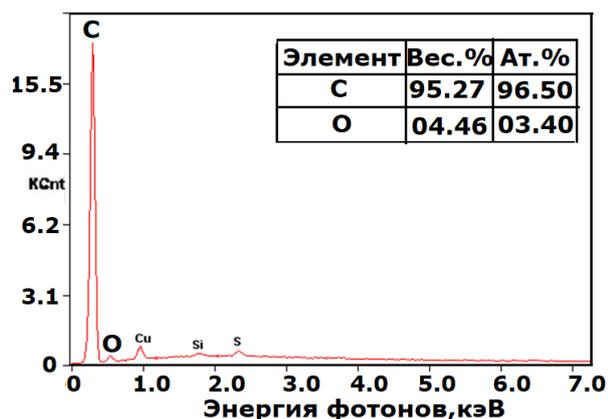


Рисунок 5.43 – Термический анализ с масс-спектрометрией образца, синтезированного при конверсии смеси $C_3H_8 - C_4H_{10} / N_2 / He$. Давление 350 Торр.

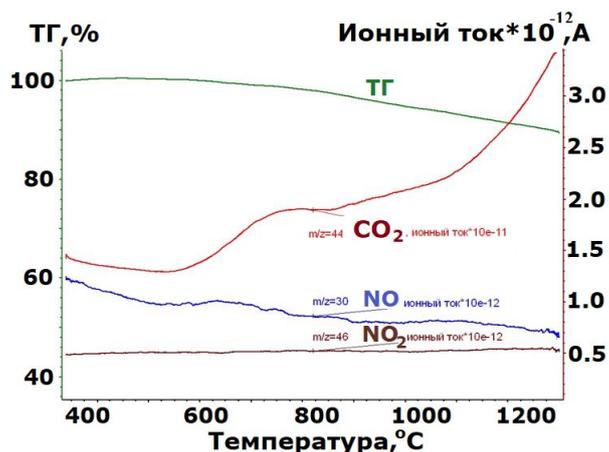


Рисунок 5.44 – Локальный энергодисперсионный спектр образца, синтезированного при конверсии смеси $C_3H_8 - C_4H_{10} / N_2 / He$. Давление 350 Торр.

300 нм (рис.5.45). Выход УНВ составил 0.083 г/с - в два раза больше, чем при использовании одного азота при синтезе УНТ.

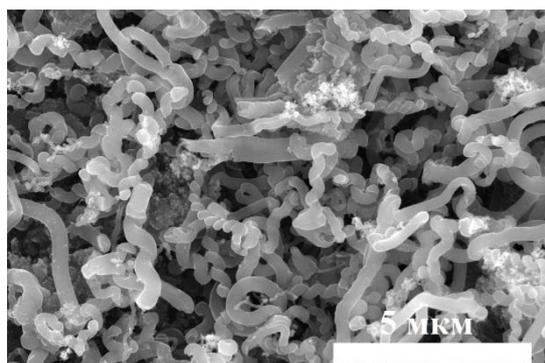
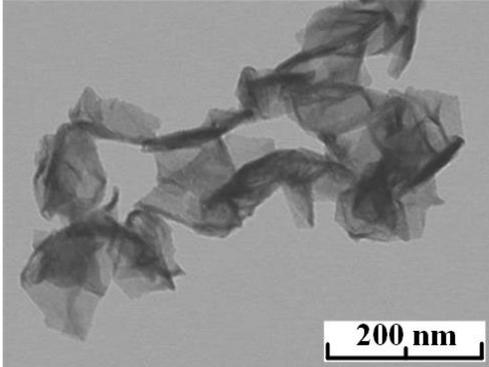
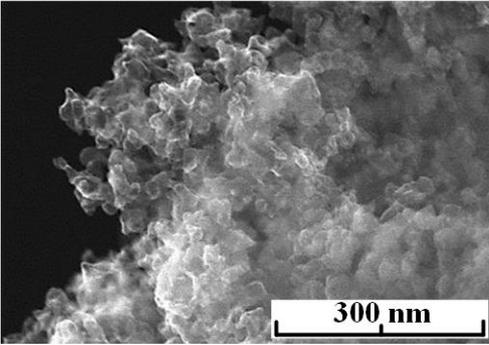


Рисунок 5.45 – СЭМ изображение образца, синтезированного при конверсии смеси $C_3H_8 - C_4H_{10} / N_2 / Ar$. Давление 350 Торр

5.3.3 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси CH_4 / N_2

При пиролизе метана в азотной плазме мультиграфен формируется при 150-350 Торр (табл. 5.13). Выход составляет несколько миллиграмм за 6 мин непрерывной работы плазмотрона. Образец №1 имеет латеральный размер 100 - 200 нм, а при повышении давления в системе латеральный размер уменьшается до 50 нм. Исследования масс-спектрометрией отходящих газов при нагревании образца №2 в среде аргона (рис.5.46) показали, в синтезированной структуре присутствуют атомы N, O и H, так как их соединения обнаружены в газовой фазе. Образование связей углерода с этими атомами приводит к снижению потери массы образца при нагревании на воздухе (рис.5.47). В интервале 200-500°C образец теряет 12 масс.%. На основе этих данных можно сделать вывод о высокой термостабильности образцов, синтезированных в найденных условиях.

Таблица 5.13 – Изображение мультиграфена и параметры его синтеза при конверсии смеси CH_4/N_2

№ п/п	Ток / Давление Расход CH_4 / N_2	Морфология мультиграфена
1.	270 А / 150 Торр 0.2 / 1.8 г/с	
2.	300 А / 350 Торр 0.3 / 1,8 г/с	

На рис. 5.48 представлен обзорный спектр приготовленного образца №1. Количественный анализ дает следующий состав: С 84.4, Cu 4.0, N -2.1, O - 9.6. Спектр С 1s основан на сравнении спектра исследуемого образца со спектром ВОПГ, измеренного при аналогичных условиях, получении разностного спектра и его подгонкой набором возможных состояний (рис.5.49). В качестве спектра сравнения был взят спектр ВОПГ, измеренный под углом 78.1250 относительно нормали к поверхности образца, который в данном случае в большой степени соответствует спектру графена. Следует отметить, что при вписывании спектра ВОПГ проводится его нормировка по сигналу, соответствующему π - π^* плазмону с энергией связи 290.6 эВ, являющимся идентификатором sp^2 -состояния. Таким образом, спектр описан четырьмя состояниями с энергиями связи 284.44, 285.25, 286.40 и 289.00 эВ с величинами ПШПВ 1.02, 1.2, 1.4 и 1.3 эВ, с относительными интенсивностями 0.82, 0.11, 0.04 и 0.02. Пики с энергиями связи 285.25, 286.40 и 289.00 приписаны связям С-N и sp^3 -дефектам, эпокси и карбоксильным группам. Соответствующие состояния выделены в спектре О 1s (рис. 5.50). Пики с энергиями связи 531.40 и 533.35 эВ приписаны группе С(О)О и эпокси-группе С-О-С, а пик с энергией связи 529.77 – окисленной меди. Кроме меди в состоянии Cu^{2+} в образце присутствует CuCN с близкими

энергиями связи 933.28 и 953.14 эВ [388], полученным из разностного спектра при вычитании спектра CuO из спектра Cu 2р.

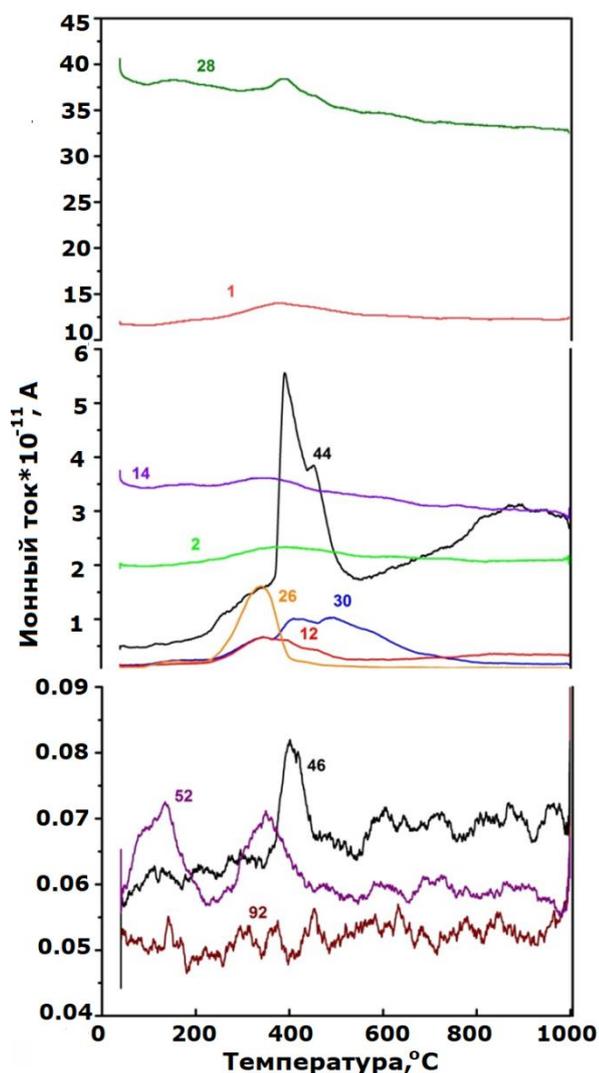


Рисунок 5.46– Состав газовой фазы при нагревании образца N-графена в среде аргона. Цифры указывают на молекулярные массы выделившихся газов: 28 а.е.м. - N₂, 1 а.е.м. - H, 14 а.е.м. - N, 44 а.е.м. - CO₂ + NO₂, 2 а.е.м. - H₂, 26 а.е.м. - CN, 30 а.е.м. - NO, 12 а.е.м. - C, 46 а.е.м. - C_xH_y, 52 а.е.м. - (CN)₂, 92 а.е.м. - C₃N₄.

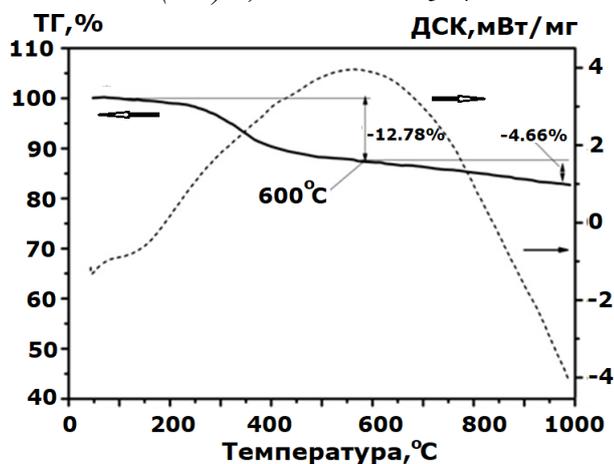


Рисунок 5.47 – Синхронный термический анализ окисления образца №2 синтезированного при 350 Торр.

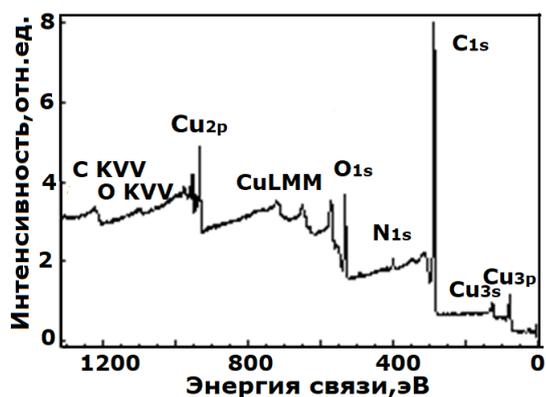


Рисунок 5.48 – Обзорный спектр образца №1, синтезированного при 350 Торр.

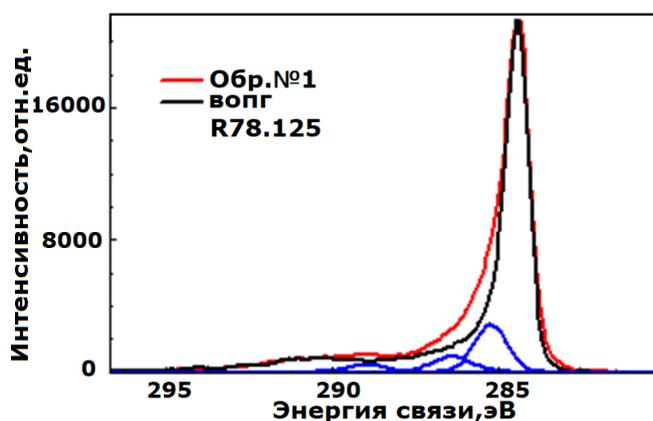


Рисунок 5.49 – Сравнение РФЭС спектров C1s образца № 1 и ВОПГ, измеренного под углом 78.1250 относительно нормали к поверхности образца.

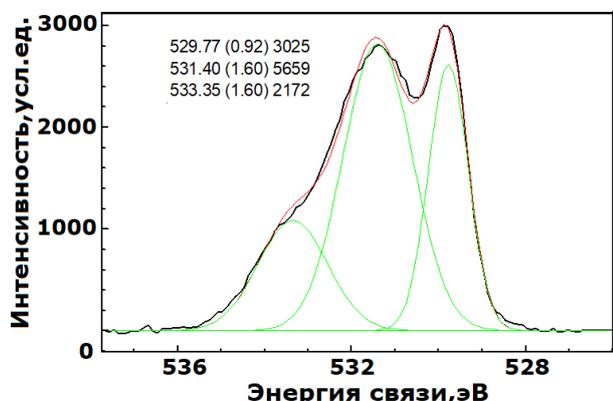


Рисунок 5.50 – РФЭС спектры O1s образца №1, синтезированного при 350 Торр.

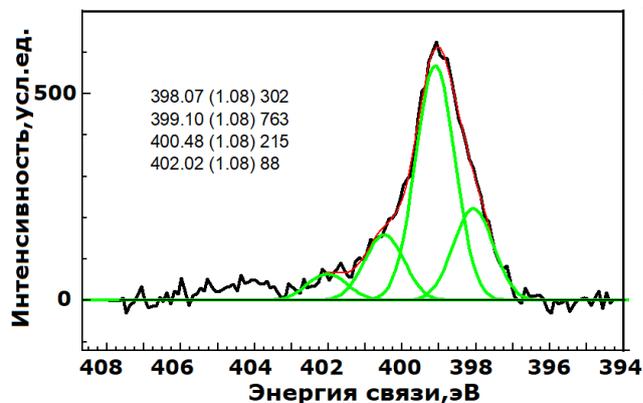


Рисунок 5.51 – Сравнение РФЭС спектров C1s образца № 1 и ВОПГ, измеренного под углом 78.1250 относительно нормали к поверхности образца.

В спектрах N1s, отражающих взаимодействие азота с графеном, как правило, выделяют от двух до четырех состояний азота: со структурой пиридина (Eсв ~398.1-399.3 эВ), пиррола (~399.8-400.2 эВ), четвертичный (~401.1-402.7 эВ) и пирролидоно-подобный (~403.2 эВ) [389-393]. В спектре, представленном на рис. 5.52 выделены четыре состояния с энергиями связи 398.1, 399.1, 400.5 и 402.0 эВ с относительными интенсивностями 0.22, 0.56, 0.16 и 0.06, которые согласно литературным данным могут быть приписаны пиридиноподобному азоту, азоту из CuCN, четвертичному и пирролидоно-подобному.

Оже-спектр ВОПГ, измеренный под углом 21.8750 относительно нормали к поверхности образца характеризует большую информационную глубину, соответствующую большому числу графеновых слоев в графите (рис.5.52). Эквивалентное число слоев, после которого оже-спектр не изменяет свою форму, близко к пяти. Оже-спектр, измеренный под углом 78.1250 фактически характеризует только внешний слой образца ВОПГ. В свою

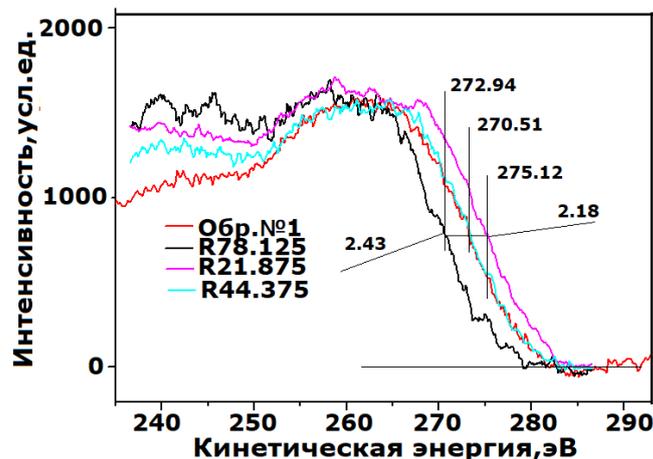


Рисунок 5.52 – Сравнение C KVV оже-спектров образца № 1 и ВОПГ, измеренного при различных углах относительно нормали к поверхности образца

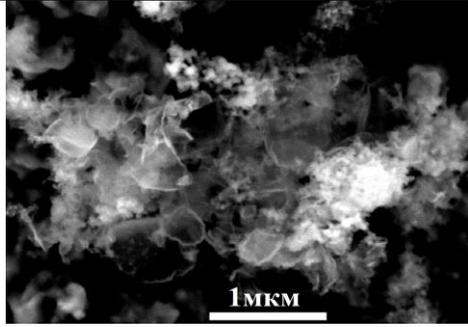
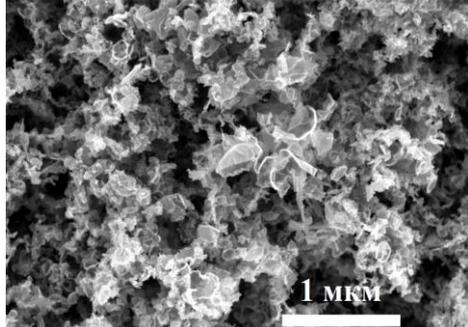
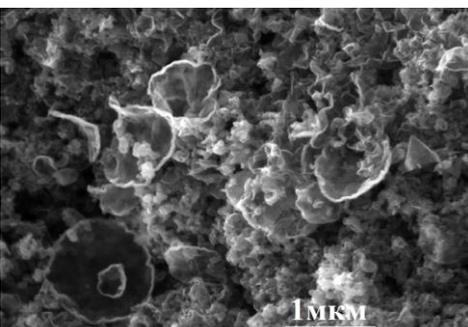
очередь спектр, измеренный под углом 44.3750, занимающий почти серединное положение может соответствовать двух или трехслойному графену. С другой стороны, спектр исследуемого образца в области низких кинетических энергий имеет самую низкую интенсивность, что указывает на молекулярно-подобный характер спектра и, соответственно на более слабое взаимодействие между слоями графена, которое может быть связано с присутствием связей С-О и С-Н. Исходя из совокупности полученных данных можно сделать вывод, что полученный образец представляет собой двух или трехслойный графен.

5.3.4 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси C_2H_2 / N_2

Для прямого получения N –графена обычно используют усиленный плазмой CVD метод (PECVD), в котором в качестве прекурсора углерода, кроме CH_4 , применяют также C_2H_2 [394], благодаря его наименьшей стабильности в ряду $CH_4 > C_2H_6 > C_2H_4 > C_2H_2$. Для синтеза используют подложку, пониженное давление 7.5×10^{-6} Торр и добавку H_2 [395]. Такой подход можно упростить за счет синтеза в объеме, повышения давления до 77-150 Торр и одновременным вводом в разрядный промежуток плазмотрона ацетилена и азота. Оптимальным соотношением расходов C_2H_2 / N_2 для синтеза графена в струе плазмы азота оказалось равным 1:30 (табл.5.14).

Таблица 5.14 – Изображение мультиграфена и параметры его синтеза при конверсии смеси C_2H_2 / N_2

№ п/п	Ток / Давление Расход C_2H_2 / N_2	Морфология мультиграфена

1.	350 A / 77 Torr 0.05 / 1.5 г/с	
2.	350 A / 150 Torr 0.05 / 1,5 г/с	
3.	270 A / 350 Torr 0.05 / 1,5 г/с	

Из таблицы видно, что с повышением давления латеральный размер хлопьев увеличивается с 500 нм (обр. №1) до 1000 нм (обр. №3). Отличительной особенностью синтезированных структур является загнутые во внутрь края. Этот структурный дефект можно объяснить присутствием, кроме примесных атомов кислорода из воздуха, атомов азота. Что подтверждает анализ РФЭС спектров C1s и N 1s (рис. 5.53 -5.56). В рисунки 5.53 и 5.55 включен спектр C1s ВОПГ, который использовался для определения доли sp^2 -гибридизации и компенсации поверхностного заряда. Степень гибридизации sp^2 для образцов №1 и № 2 составила 0.83 и 0.79, соответственно (табл. 5.15). Из результатам разложения спектров C 1s на компоненты различие в спектрах C1s обусловлена разницей в относительных концентрациях кислород- и азотсодержащих углеродных групп (рис. 5.53 и 5.55). В соответствии с [396] этими компонентами являются C-N, C-O-C / C-OH, O-C-O / C = O и C (O) O. Для образца, синтезированного при 77 Торр, содержание групп C-O-C / C-OH такое же, как и C(O)O. При 150 Торр образуется больше C(O)O и C-N. Энергии связи C1s образца № 2 и спектра ВОПГ совпадают в низкоэнергетической области, и после нормировки по интенсивности сателита ее значение составляет 284,40 эВ. Для образца №1 соответствующая величина равна 284.57 эВ, что свидетельствует о худшей электропроводимости.

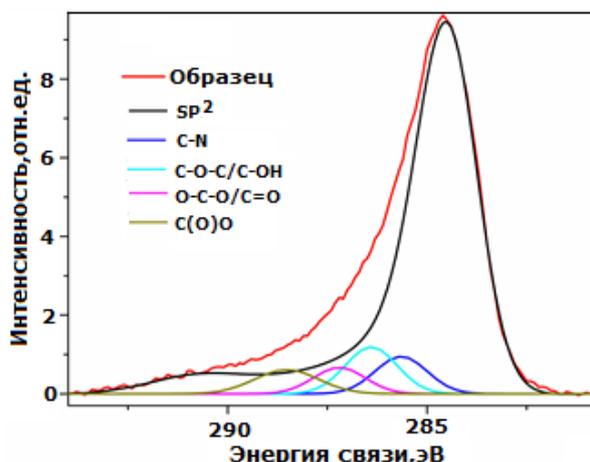


Рисунок 5.53 – РФЭС $C1s$ разложенный на компоненты для образца, синтезированного при 77 Торр

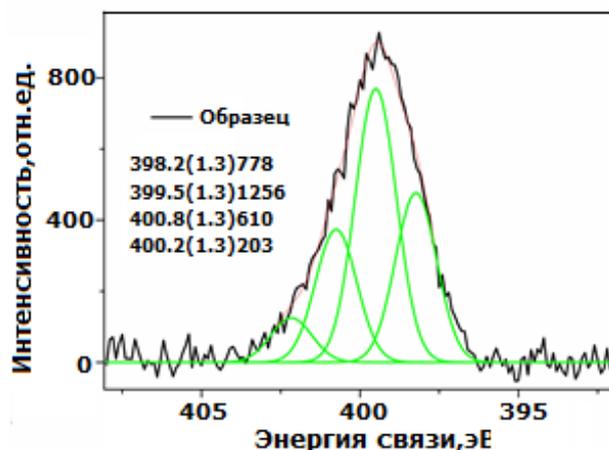


Рисунок 5.54 – РФЭС $N1s$, разложенный на компоненты для образца, синтезированного при 77 Торр

В табл. 5.15 приведена концентрация N в образцах № 1 и № 2. Для образца № 1 она составляет 8.01 а для 2 - 3.79 масс %. В спектрах $N 1s$ (Рис. 5.54 и 5.56) выделено несколько состояний. Пики, расположенные при 398,2, 399,5, 400,8 и 402,2 эВ, относятся к

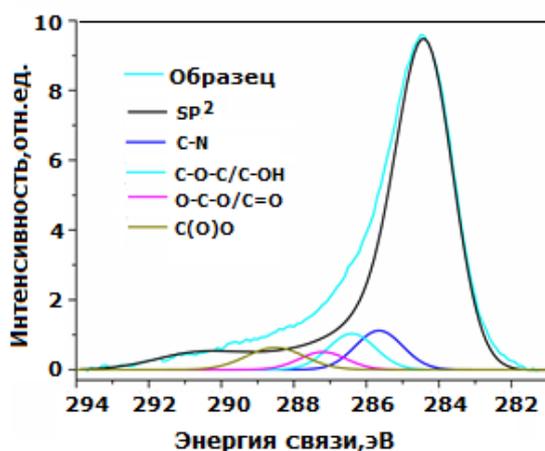


Рисунок 5.55 – РФЭС $C1s$ разложенный на компоненты для образца, синтезированного при 150 Торр.

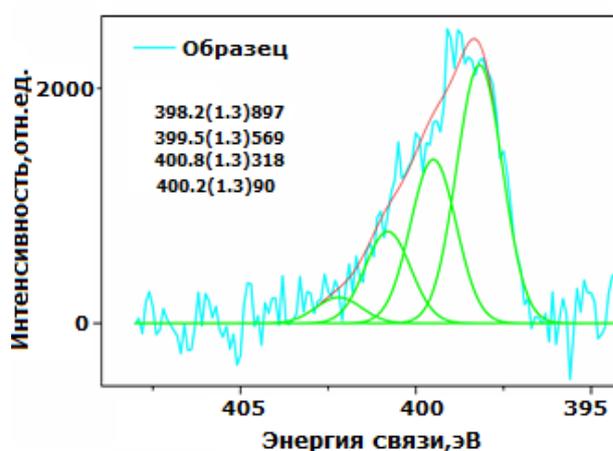


Рисунок 5.56 – РФЭС $N 1s$, разложенный на компоненты для образца, синтезированного при 150 Торр.

пиридиновым, amino-, графитовым и NO частицам соответственно [390]. Для образца № 2 азот находится, преимущественно, в пиридиновом состоянии. Для образца №1 – в amino. Присутствие N подтверждают исследования элементного состава образцов (табл.5.16). Кроме N, в образцах присутствует водород.

Таблица 5.15– Содержание углерода в sp^2 состоянии и химических элементов в образце №2 установленное методом РФЭС.

Номер образца	Условия синтеза	sp ² , rel. unit	C	O	N
1	77 Торр, C ₂ H ₂	0.79	85.29	5.64	8.01
2	150 Торр, C ₂ H ₂	0.83	75.93	11.2	3.79

Таблица 5.16 – Элементный анализ образца №2, установленного на элементном анализаторе vario MACRO.

Номер образца	Навеска, мг	C [%]	H[%]	N[%]
1	7.86	81.77	0.932	1.86
2	4.87	67.68	0.801	3.67

Рентгеноструктурные исследования также подтвердили присутствие примесных фаз. В структуре образца № 1 доминирует гексагональный графит, представленный двумя фазами с разной степенью трехмерной упорядоченности. Первая из этих фаз имеет межслоевое расстояние $d_{002}=0,3427$ нм, параметр трехмерной упорядоченности $r_3=0,079$, средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) - 8 нм. Вторая фаза со структурой гексагонального графита имеет межслоевое расстояние $d_{002}=0,3385$ нм, параметр трехмерной упорядоченности $r_3=0,36$, размер ОКР – 13 нм. Наряду с гексагональным графитом в образце присутствует графит ромбоэдрический.

Дифракционный спектр образца № 1 содержит значительное число слабых дифракционных максимумов, не принадлежащих какой-либо из модификаций углерода. Эти максимумы указывают на присутствие в материале не углеродных фаз.

В области брэгговских углов $2\Theta=20, 210$, где должны располагаться линии карбина, наблюдается изменение периодичности колебаний фона, создающее «квазилинию».

5.3.5 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси C₂H₂ / N₂ / Ar

С добавкой аргона в смесь C₂H₂ / N₂ оптимальные условия для синтеза графена достигнуты при плавном росте давления в интервале 350-710 Торр в течение эксперимента. Максимальный латеральный размер графена составил 650 нм, а минимальный 50 нм (рис.5.49). Как видно из рис.5.57, края у графена загнуты во внутрь, т.е добавка аргона не изменила морфологию, но увеличила производительность метода. Получено 1г за 6 мин эксперимента.

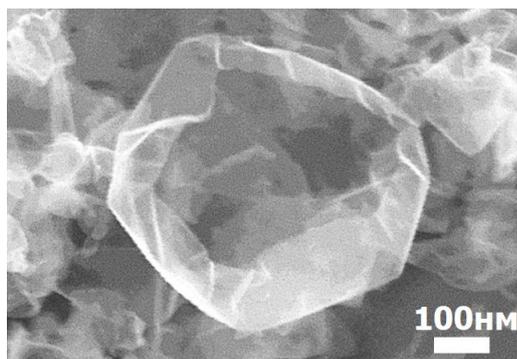


Рисунок 5.57 – СЭМ изображение образца, синтезированного при 150 Торр при конверсии смеси

5.3.6 Исследование синтеза и свойств мультиграфена при конверсии смеси

C_2H_5OH / N_2

Самая большая проблема на пути к коммерциализации графена или N-графена - это контролируемая производство высококачественного материала в больших масштабах, с низкими затратами и воспроизводимым способом. Например, использование графена с примесью азота улучшает быстродействие электродов на основе графена в литий-ионных и литий-серных (Li-S) батареях [397]. Очевидно, что для масштабируемых применений актуальна разработка простых технологий. Прямой синтез N- графена при пиролизе этанола в азотной плазме не является типичным процессом. Обычно источником азота для получения N- графена служит аммиачная плазма [398]. В этом случае максимальный уровень допинга составляет около 0,4%.

Распространенная постобработка газофазного графена азотной плазмой имеет существенный недостаток- обработка происходит при низком давлении и влиянию азота подвержены только верхние слои.

Эксперимент показал, что синтез графена возможен в очень узком интервале давлений ~ 350 Торр, и при этом наблюдается невысокой выход этих материалов- 8.37 мг. Из табл 5.17 видно, что образец представляет собой совокупность хлопьев разных размеров с загнутыми краями и волнистой поверхностью. Разброс латеральных размеров составляет от 50 нм до 700 нм. Из изображений мультиграфена видно, что на поверхности крупной структуры присутствуют мелкие частицы, это очевидно, аморфный углерод. Сама поверхность изогнута за счет неоднородных доменов, которые образованы примесями. Согласно элементному анализу (табл 5.18), в составе образца содержится 2.45 масс. % N и 0.564 масс. % H.

Таблица 5.17 – Изображение мультиграфена и параметры его синтеза при конверсии смеси C_2H_5OH / N_2

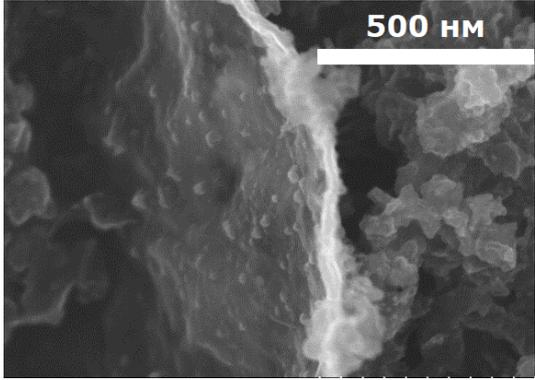
№ п/п	Ток / Давление Расход C ₂ H ₅ OH / N ₂	Морфология мультиграфена
	270 А / 350 Торр 4.5 мл/мин / 1,5 г/с	

Таблица 5.18 – Элементный анализ образца, установленного на элементном анализаторе vario MACRO.

Навеска, мг	C [%]	H[%]	N[%]
8.37	67.81	0.564	2.45

В целом, проведенные исследования по синтезу мультиграфена при пиролизе углеводородов и спирта в плазменных струях гелия, аргона и азота показали, что при синтезе в объеме формируется свободноориентированная наноструктура в виде хлопьевидных стопок из небольшого числа графеновых слоев с примесными атомами О, Н и N. Следует отметить, что азот и кислород образцы адсорбируют из воздуха при его напуске в вакуумную камеру после эксперимента. При синтезе в азотной плазме формируется азот - содержащий графен (N - графен). Концентрация N значительно превышает концентрацию азота в результате сорбции. Максимальная концентрация азота получена при разложении ацетилена – 8.01 ат %, Азот находится, преимущественно, в пиридиновом состоянии. Для синтеза графена при разложения этанола оптимальным является применение аргона. В этом случае формируется окисленный графен с содержанием кислорода до 12 масс.%, который препятствует его разложению вплоть до 1000°С.

5.4 Исследование прямого синтеза соединения интеркалирования мультиграфена

Селективность и управляемость процесса синтеза в плазменных струях демонстрирует процесс масштабируемого быстрого интеркалирования водорода в графеновые слои для таких приложений, как водородная энергетика и нанoeлектроника [399]. Преимущество гидрированного графена перед чистым графитовым слоем заключается в возможности варьирования его свойствами с помощью атомов водорода [128]. Теоретически предсказанные монослой графена с

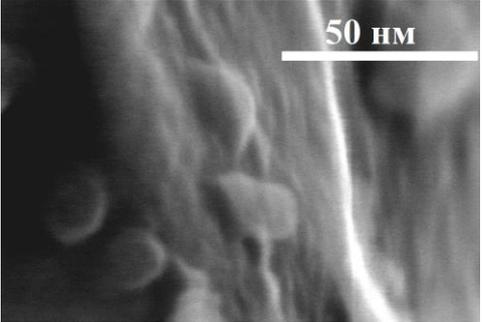
двухсторонним расположением атомов углерода - графан (СН) [400], графон - монослой графена с атомами водорода, адсорбированными на одной из подрешеток и расположенных только на одной стороне монослоя [401], односторонний гидрированный графен (SSHG) [402], у которого как и в графоне, атомы водорода расположены только на одной стороне монослоя графена; но, как и в графоне, эти атомы водорода адсорбируются на всех атомах углерода, а не на каждом втором атоме, и алмаз (C₂H), то есть двухслойный алмазоподобный графен с адсорбированными на его внешней поверхности атомами водорода [403], по своим электрическим свойствам существенно отличаются от графена (немагнитный бесщелевой полупроводник) [404, 405]. Например, графан представляет собой широкозонный изолятор, ширина запрещенной зоны которого E_g составляет ~ 5 эВ [406], а графон - магнитный полупроводник [401], который представляет интерес для различных приложений в углеродной наноэлектронике. В настоящее время экспериментально получен графен с разной степенью покрытия водородом [407- 410]. Методы, основанные на применении низкого или высокого давления газовой среды, содержащей водород, приводят к меньшему насыщению водородом, чем жидкофазные методы, построенные на модифицированном методе Берча, когда образуются слоистые соединения с sp³ C—H связями в результате реакции восстановления Берча. Процесс получения гидрированного графена состоит из нескольких этапов [133,134]. На первом этапе одним из известных способов получают графен, а затем его обрабатывают водородной плазмой [128] или пучком атомов водорода [411], последним этапом является этап очистки от примеси. В [412] показана возможность одностадийного получения высоко гидрированного графена из оксидов графита с помощью СВЧ облучения в водородной плазме. Суть подхода заключается в одновременном удалении кислородсодержащих групп и адсорбции графеновыми листами водорода. Наиболее высокая степень гидрирования (19 ат.%) наблюдалась для оксида графена, полученного при окислении по методу Хаммера. В данном случае является одностадийной обработка оксида графена, авторы не учли этап синтеза исходного оксида графена. Таким образом, необходим простой способ прямого синтеза частично гидрированного графена, графана или графона.

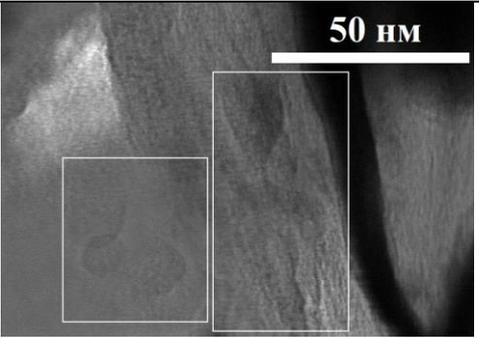
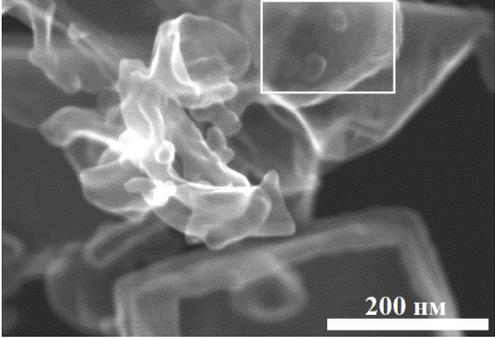
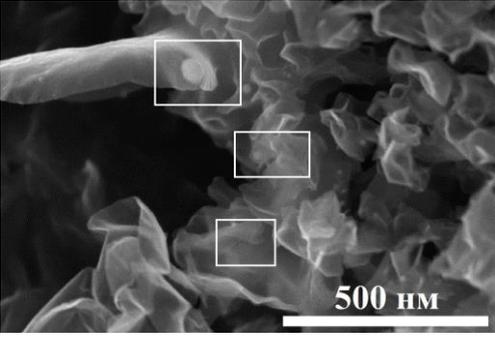
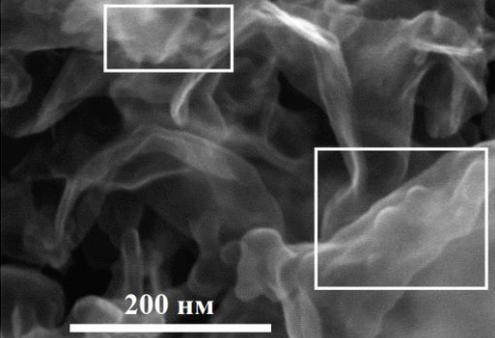
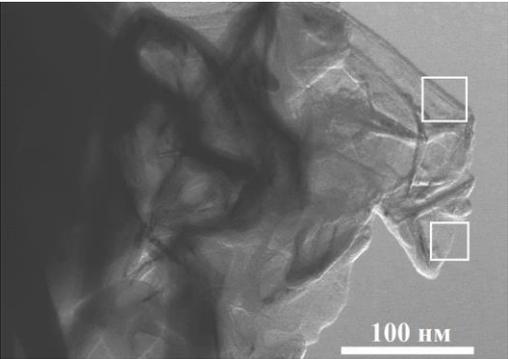
Для прямого синтеза гидрированного графена в экспериментах использовались в качестве источника углерода и водорода углеводороды с разным соотношением С:Н. В качестве плазмообразующих газов применены гелий и аргон. Пиролиз углеводородов проводился в интервале давлений 150 - 710 Торр. Количество расходуемого углерода составило 0.047-0.276 г/с. Мощность плазмотрона составляла 22 кВт при использовании в качестве плазмообразующего газа аргона и 38 кВт - для гелия.

Особенность синтеза заключается в том, что процесс происходит не при постоянном значении давления, а при плавном повышении давления. Конденсация твердого углерода осуществляется при более низком давлении, а рост наноструктуры при высоком, в среде более

насыщенной водородом. В результате синтеза формируются типичные для синтеза в объеме хлопьевидная стопка слоев с некоторым разбросом в размерах, но в результате интеркаляции водорода в приповерхностный слой 1. Увеличивается деформация верхнего слоя, 2. Образуются домены ромбической формы со вспученной верхней поверхностью (табл.5.19). Ромбическая форма соответствует газонаполненному пузырьку, при угле ромба 120 град такой пузырь может образовываться на графитовом слое [413], а не на аморфном углероде. ПЭМ исследование позволяет увидеть границы пузыря на нижнем слое (обр.№1 табл.5.19), что также подтверждает, что внутри находится газ. По поверхности графена пузырьки распределены неравномерно. Наибольшее количество пузырьков наблюдается на образцах № 1 и № 3. Авторы [413] считают, что такие области являются графаном. При облучении водородной плазмой (ВЧ разряд, мощность 49 Вт) на расстоянии 75 см образцов однослойного графена, многослойного графена и ВОПГ в сверхглубоком вакууме авторы продемонстрировали, что деформация поверхности ВОПГ происходит из-за механического напряжения в результате диффузии атомарного и молекулярного водорода в межузельном пространстве [414], а пузыри формируются при накоплении молекулярного водорода в определенных точках ,впоследствии в этих точках графитовые слои начинают сильнее деформироваться и на поверхности появляются пузыри. Согласно [413] фазовый состав пузырей отличается от состава графитовой поверхности, и их присутствие влияет на термическую стабильность ВОПГ. При исследовании термической стабильности синтезированных материалов получен аналогичный результат (рис. 5.58). Из рисунка видно, что потери массы выше у мультиграфена (90.77 масс %), чем у гидрированного графена (14 масс%).

Таблица 5.19 – Параметры синтеза соединения интеркалирования мультиграфена.

№ п/п	Плазмообразующий газ/ прекурсор Расход Давление	Морфология мультиграфена
1.	He / C ₂ H ₂ (1:1) 0.75 / 0.05 г/с 350 -710 Торр	

2.	<p>He / C₃H₈ - C₄H₁₀ (1:2.6) 0.75 / 0.3 г/с 370 -722 Топп</p>	 
3.	<p>He / CH₄ (1:4) 0.75 / 0,37 г/с 350-710 Топп</p>	
4.	<p>Ar/ CH₄ (1:4) 3.5 / 0,37 г/с 350 -710Топп</p>	
5.	<p>Ar/ C₂H₂ (1:1) 3.5 / 0,37 г/с 150 -350Топп</p>	

Исследования электронной микроскопией синтезированных образцов показали, что газ присутствует не только в межслойном пространстве, но и на поверхности (рис.5.59). При

вакуумировании камеры образцы подогреваются для удаления газа. На рис. 5.59 изображение образца № 4 до полного удаления газа. Ореол вокруг структуры представляет собой газовую фазу, состоящую из углеводородов C_xH_y , которые обычно удаляются при нагревании до $300^\circ C$ (рис.5.58). Этот результат подтверждают рентгеноструктурный анализ.

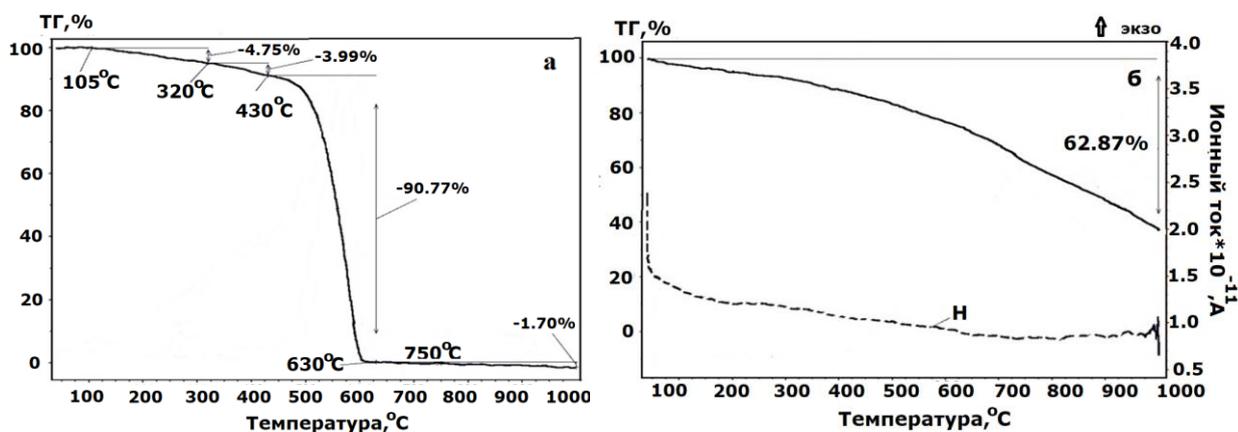


Рисунок 5.58 – Термический анализ графена, полученного при конверсии метана в аргонной плазме при 350 Торр на воздухе (а), Термический анализ образца №4 в среде аргона (б),

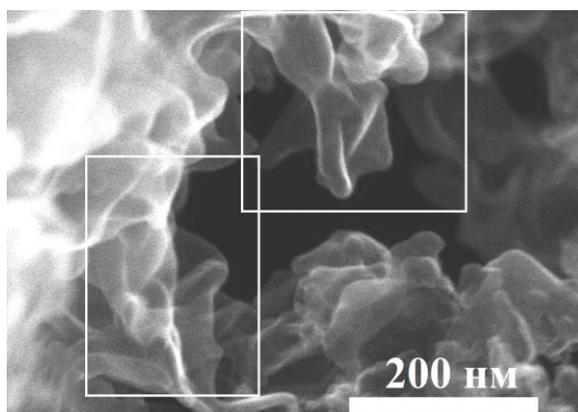


Рисунок 5.59 – СЭМ изображение образца №4 (табл.5.17).

Рентгеноструктурный анализ образцов показывает, что типичный спектр содержит два слабых ореола. Первый из них находится в диапазоне углов Брэгга $2\theta = 11-12^\circ$ и может принадлежать любой углеводородной фазе. Максимальная интенсивность этого гало соответствует межплоскостному расстоянию $d = 0,7694$ нм. Второй ореол расположен в области углов $2\theta = 24-28^\circ$. Максимальная интенсивность этого гало соответствует межплоскостному расстоянию $d = 0,3401$ нм.

Присутствие дефектов в структуре, вызванное в том числе примесными атомами подтверждает исследование образцов методом комбинационного рассеяния света. Для однослойного графена характерны два пика G и 2D с отношением $I_{2D} > I_G$ [334], с увеличением числа слоев появляется D – пик, вызванный «дышащими» модами, соответствующими поперечным оптическим фононам вблизи точки K зоны Бриллюэна. Это интервальный

двухрезонансный рамановский процесс, который инициируется только отклонением от бездефектного двумерного характера [413]. Уровень беспорядка в графене характеризуется отношением интенсивностей пиков I_D / I_G [334]. Гидрирование, как и любой вид беспорядка, проявляется в виде подъема пика D и изменением его формы [416]. Существует режим "низкой" плотности дефектов, где I_D / I_G будет возрастать по мере увеличения плотности дефектов, которая создает более упругое рассеяние. Это происходит до режима "высокой" плотности дефектов, при которой точка I_D / I_G будет уменьшаться по мере увеличения плотности дефектов и в результате наблюдается переход в аморфную углеродную структуру, ослабляя все пики спектра [258,259]. Из рис.5.60 видно, что происходит уширение пика D при сохранении положения пика G и резкости обоих пиков. Резкость означает, что аморфизация незначительна. Увеличение отношения I_D / I_G с 0.47 до 0.96 свидетельствует о сильной атомной перегруппировке. Согласно [358] такое увеличение отношения I_D / I_G можно интерпретировать как образование графана.

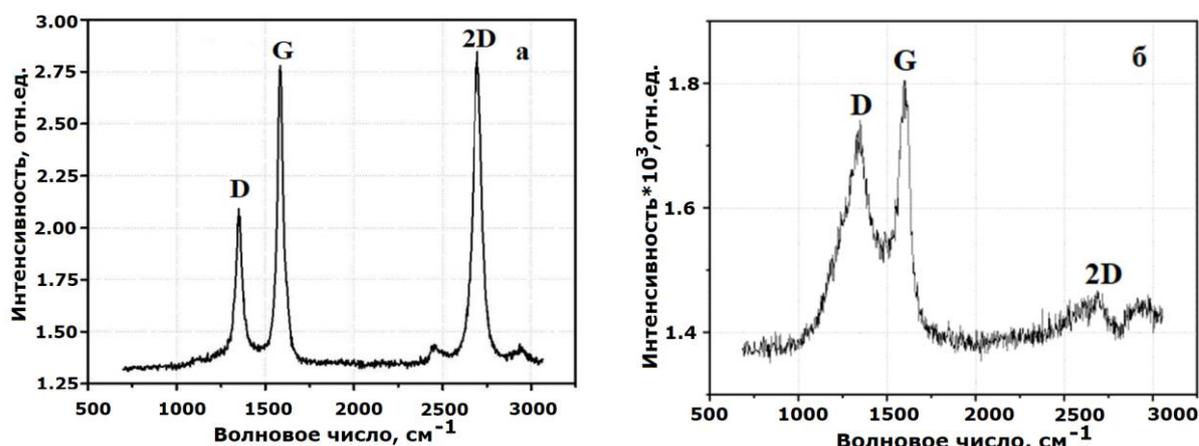


Рисунок 5.60 — Спектр комбинационного рассеяния образца, полученного при конверсии $He / C_3H_8 - C_4H_{10}$ при 500 Торр (а) и гидрированного графена (б), полученного при конверсии $He / C_3H_8 - C_4H_{10}$ при 370 -722 Торр

Таблица 5.20 – Элементный состав графеновых образцов, полученный на анализаторе *vario MACRO*.

Номер образца	Навеска, мг	C [%]	H[%]	N[%]
1	6,53	87,46	2,003	0,45
2	5,15	95,2	0,98	0,37
3	8,42	97,51	0,788	0,15
4	9.16	94,74	0,513	0,37

С помощью экспресс – гравиметрии найдено в образцах соотношение содержания C:H. Типичное количество атомов водорода, которое приходится на один атом углерода, составляет 0.017. Максимальное соотношение составляет 1:4.

Проведенные сравнительные исследования фотоэлектронной спектроскопией образца №2 и ВОПГ подтвердили присутствие в образце фазы с измененной гибридизацией углерода с sp^2 на sp^3 (рис.5.61). Спектры РФЭС ВОПГ, измеренные при различных углах относительно нормали к поверхности образца совпадают в области низких энергий связи и различаются в высокоэнергетической области, что может быть вызвано как поверхностным сдвигом уровня C 1s, так и присутствием дефектов в приповерхностной области образца. Спектры образца №2 и ВОПГ различаются по ширине основного пика, что может быть вызвано неоднородностью образца №2, связанной с присутствием частиц различного размера и дефектов. Различная крутизна спектров в области низких энергий связи указывает на различие в проводимостях, которое может быть приписано присутствию связей С-Н.

Таким образом, найдены оптимальные условия для синтеза мультиграфена, содержащего атомарный и молекулярный водород.

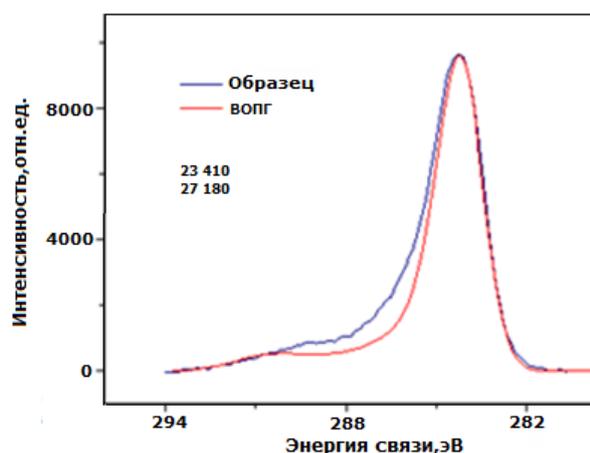


Рисунок 5.61 — Сравнение фотоэлектронных спектров C 1s образца №2 и ВОПГ, измеренного при различных углах относительно нормали к поверхности образца

5.5 Исследование условий получения нанокompозита медь/мультиграфен

Медь является наиболее распространенным проводником, используемым в передаче электроэнергии, данных и в полупроводниковой промышленности благодаря высокой теплопроводности и электропроводности. В настоящее время растет спрос на более качественные теплопроводные и электропроводящие материалы, чем медь. Особо острой проблемой в электронике является отвод и рассеивание тепла. С тем, чтобы снизить тепловые нагрузки, возникающие при эксплуатации современных полупроводниковых устройств во встраиваемых приложениях [416,417] используются медные теплоотводы, которые обладают двумя существенными недостатками — они тяжелые и дорогие. Наноструктурированные углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки (УНТ) и графен, по своим электронным свойствам и стоимости являются альтернативой меди. Оказалось, что материал в виде композита медь-

графен, более эффективен по сравнению с медью. Сочетание меди с высокоэффективными углеродными наноструктурными материалами теоретически может создать новый композитный проводник с удельным сопротивлением при комнатной температуре намного ниже, чем у обычной металлической меди (Cu) [418]. Одним из многообещающих способов изготовления такого типа композитного проводника со сверхнизким сопротивлением является нанесение графена на медную матрицу [419,420]. Медь диффундировала в графен при плазменной обработке медной фольги с нанесенным из суспензии слоем графена при 10-15 Торр микроволновым генератором, способным генерировать мощность 1,5 кВт, что определяет максимальный размер медной фольги, которую можно использовать. Сложность этого способа заключается в многоэтапности. Более простой способ заключается в коротком вакуумном отжиге до 200 ° С эпитаксиально упорядоченного графена, выращенного на медной фольге путем химического осаждения из паровой фазы при низком давлении [421]. Другим способом получения композитных покрытий «медь-графен» является электрохимическое осаждение на постоянном токе с использованием суспензий графена, стабилизированных добавкой неионных ПАВ (полиакриловой кислоты и pluronic F-127) [422]. Свойства покрытия регулируются типом вводимой добавки. Следует отметить, исследования в области создания композита с повышенной каталитической активностью N-графен/ медь для синтеза диметилкарбоната [423]. В рассматриваемых подходах для создания композита используется синтезированный ранее графен, что удорожает процесс. Применение плазменных струй, генерируемых плазмотроном постоянного тока с медными электродами позволяет синтезировать нанокompозит медь-графен в один шаг, а применение азота в качестве плазмообразующего газа создать композит N-графен/ медь. Эксперименты проведены в плазменных струях гелия и азота. В качестве источников углерода использовались пропан-бутан, ацетилен и метан. Давление в реакторе составляло 150-710 Торр. Варьируемым параметром был только расход плазмообразующего газа. Серия экспериментов показала, что эрозия материалов электродов наблюдается при низких расходах, предельных для плазмотрона, при дальнейшем снижении расхода струя не образуется. Пороговой величиной для гелия является расход 0,45 г/с, а для азота - 1,0 г/с. На рис 5.62 представлены аноды при разных расходах гелия. В результате эрозии медного электрода получен графен, в структуре которого присутствует медь. ПЭМ изображение структуры позволяет визуализировать медь в виде темных пятен на поверхности графена (рис.5.63). Из рисунка 5.64 видно, что в результате присутствия примесных частиц, окружающая их область поверхности графена является деформированной. Изображения получены с использованием детектора прошедших электронов (светлое поле), который обеспечивает просвечивающий режим (ПЭМ), и детектора рассеянных электронов (темное поле).

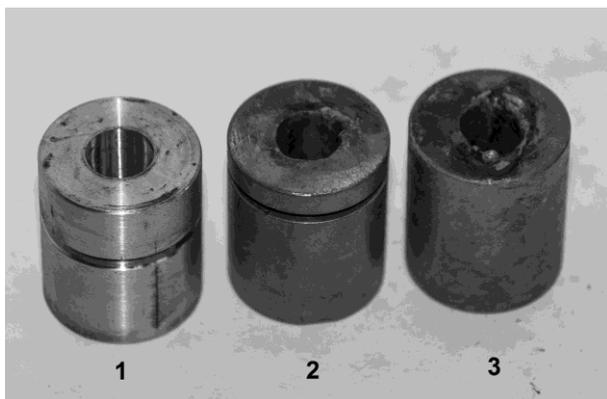


Рисунок 5.62 — Фотография анодов с расширяющимся каналом: 1- исходный анод, 2 – анод, отработавший при расходе гелия 0,75 г/с, 3 – анод, отработавший при расходе гелия 0.45 г/с.

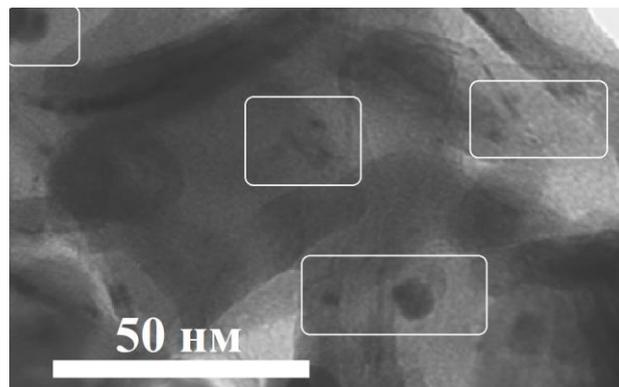


Рисунок 5.63 — ПЭМ изображение композита графен/медь, синтезированного при конверсии смеси He/C₃H₈-C₄H₁₀ при 150 Торр.

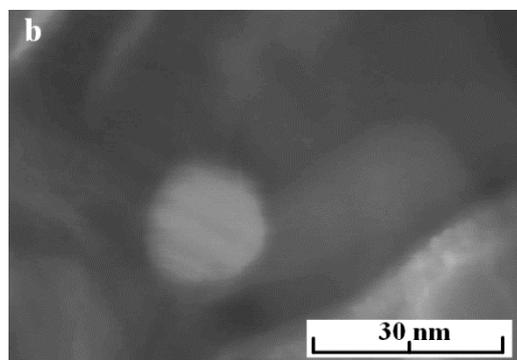
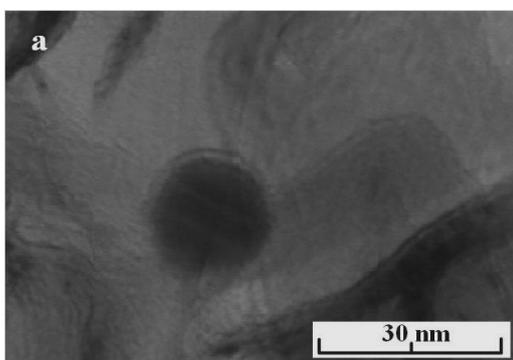


Рисунок 5.64— (а) ПЭМ изображение и (в) СЭМ изображение композита медь / графен,

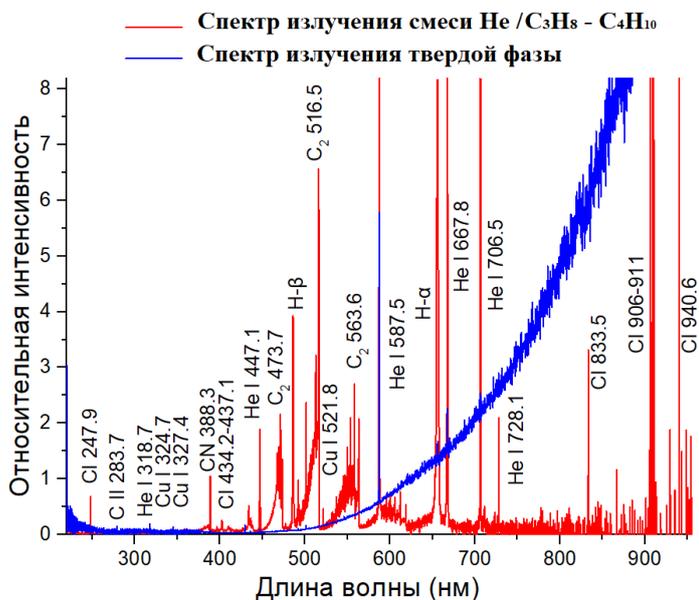


Рисунок 5.65 — Спектр излучения плазменной струи гелий / C₃H₈-C₄H₁₀, содержащей медь.

Оптическая эмиссионная спектроскопия плазменной струи продемонстрировала наличие меди в составе струи. Как видно из рисунка 5.65, в спектре присутствуют яркие линии плазмообразующего газа, меди и водорода, а также молекулярные полосы C_2 .

Анализ рентгеновских дифракционных спектров образцов показал, что в типичном спектре доминирует рентгеноаморфное вещество, не дающее в спектре явно выраженных гало. Ряд слабых линий указывает на присутствие в материале в малом количестве меди и одну из этих линий можно идентифицировать как «двумерный» рефлекс (10), появляющийся в результате дифракции рентгеновского излучения на двумерно упорядоченной графитовой структуре.

Этот результат согласуется с данными EDAX метода (таблица 5.21). Согласно рентгеновскому элементному микроанализу образцов основное содержание в их объеме составляет углерод, много кислорода, что соответствует окисленному графиту и малое содержание меди. Медь с большой вероятностью может находиться в частицах Cu_n или Cu_2O . Несмотря на малое содержание меди, она может дать паразитные дифракционные рефлексы от своей структуры, т.к. медь имеет высокий, по сравнению с углеродом, атомарный фактор. Из таблицы видно, что в образцах, синтезированных в объеме гелия, содержится меньше меди, чем при использовании азота.

Таблица 5.21 – Рентгеноспектральный микроанализ графеновых материалов

Состав плазмообразующей системы	Масс %			АТ%		
	C	O	Cu	C	O	Cu
C_2H_2/He	84.84	14.57	00.31	88.44	11.40	00.06
CH_4/He	97.15	02.17	00.68	98.22	01.65	00.13
C_2H_2/N_2	89.16	08.13	02.01	92.93	06.36	00.40

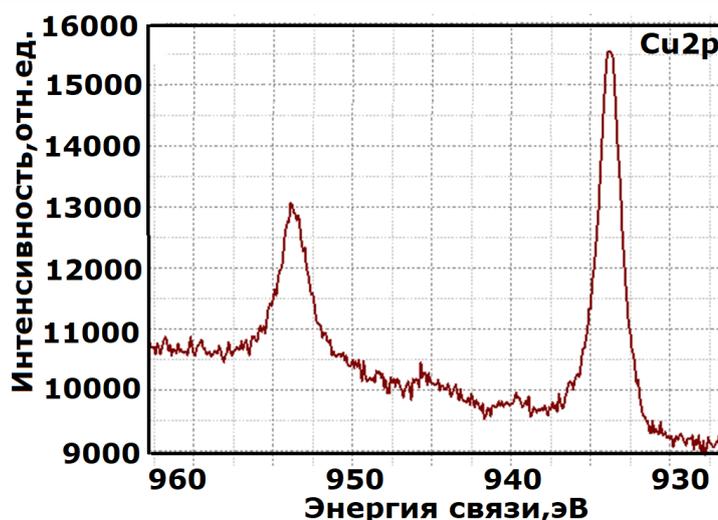


Рисунок 5.66 — РФЭС спектр Cu_{2p} наноконозита медь/графен, синтезированный при конверсии ацетилена в плазме азота при понижении давления с 500 до 350 Торр.

Из спектра Cu 2p, представленного на рис. 5.66 также следует, что медь в основном находится в состоянии Cu^{2+} , на что указывают интенсивные сателлиты с энергиями связи 953.05 и 933.4 эВ. Эти энергии связи не соответствуют состояниям Cu0 и Cu^+ для массивных образцов и, по-видимому, обусловлены взаимодействием атомов углерода с атомами Cu.

Исследование образцов методами термического анализа показало, что присутствие меди не влияет на термостабильность графеновых материалов в интервале до 1000°C.

В целом, получены экспериментальные данные, показывающие высокую восприимчивость функциональных характеристик синтезированного мальтиграфена с примесными атомами ко многим факторам (геометрия реактора, отсутствие подложки, состав окружающей среды, давление в реакторе, скорость плазмообразующего потока). При синтезе в объеме, в первую очередь, сказывается влияние состава газовой фазы и окружающей среды. Это связано с тем, что синтез проводится без использования высокого вакуума и образцы контактируют с воздухом при остывании реактора. В результате на поверхности графена всегда присутствует кислород, концентрация которого зависит от свойств синтезированной структуры, а не от содержания O_2 в окружающей среде. Кроме кислорода может присутствовать в незначительных концентрациях азот, так же из воздуха, если не используется азот в качестве плазмообразующего газа. Так же, как и для кислорода, его концентрация зависит от свойств поверхности синтезированных наноструктур. Источником углерода для синтеза являются легкие углеводороды формулой C_xH_y . В нуклеации и росте наноструктуры участвуют димеры C_2 и радикалы C_xH , что дает присутствие водорода в структуре, кроме того, из газовой фазы адсорбируются на поверхность неразложившиеся исходные углеводороды и образовавшиеся в результате реакций (например, C_2H_2). Что продемонстрировано с помощью термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией, и исследованиями электронной микроскопией. В первом случае, на присутствие газов указывает первые потери массы образцов при нагревании уже до низких температура, сопровождающиеся выделением C и H, а во втором случае, на микрофотографиях присутствует ореол вокруг наноструктур. Поэтому наличие примесных атомов кислорода, азота и водорода приводит к изменению электронного строения графена – локально искажается или разрушается единая π -система, образованная p-орбиталями, то есть создают в электронной структуре графена примесные электронные уровни. Этому способствуют дефекты в решетке, образовавшиеся при синтезе или внедренные в уже полученную структуру, с которыми адсорбированные атомы могут образовывать химическую связь [424]. Кроме того, искажение структуры графена вследствие изгиба также повышает химическую активность его поверхности. Чем больше локальная кривизна поверхности графена, тем больше вероятность хемосорбции на ней инородных атомов. Что подтверждается теоретическими исследованиями на углеродных нанотрубках [425,426] и

экспериментальными работами с графеном [427-429]. На рисунках 5.67 представлены РФЭС спектры мультиграфена, синтезированного в объеме плазменных струй гелия, аргона и азота, демонстрирующие присутствие атомов О для всех условий синтеза, атомов азота в условиях азотной плазмы и дефектов в структуре, приводящие к образованию sp^3 гибридизации углерода.

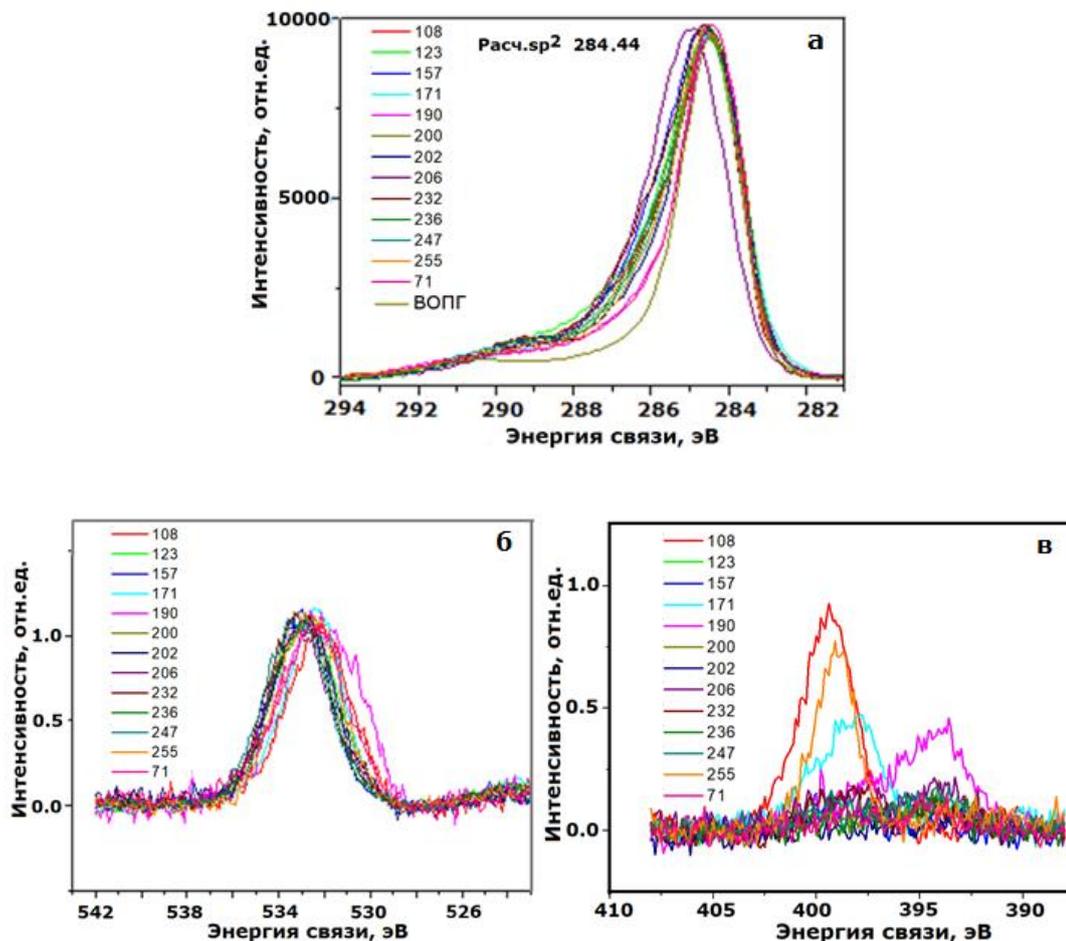


Рисунок 5.67 — РФЭС спектры C1s образцов и ВОПГ (а), спектры O1s (б) и N1s (в)

5.6 Выводы к Главе 5

1. При пиролизе пропан-бутановой смеси, метана, ацетилена и этанола, вводимых в плазматрон одновременно с потоком плазмообразующего газа, при мощности плазмотрона – 16-41 кВт синтезирован мультиграфен,. В качестве плазмообразующего газа применены: гелий при расходе 0.45-2.0 г/с, аргон при расходе 2.0-3.75 г/с и азот с расходом 1.2-2.0 г/с. Синтез проведен в диапазоне давлений 77-730 Торр. Найдены оптимальные условия для высокого выхода мультиграфена - 50 г/ ч., которое достигается при пиролизе пропан-бутановой смеси в плазме гелия при соотношении газов в потоке 1: 10 и давлении 500 Торр.

2. Установлено, что у синтезированного в объеме мультиграфена, представляющего собой совокупность стопок слоев, форма, латеральный размер и число которых может изменяться в

зависимости от рода плазмообразующего газа, соотношения С : Н в составе углеводорода, расхода газовых компонентов и давления. Смятая форма в виде комка бумаги наблюдается при пиролизе пропан-бутановой смеси при давлении в интервале 350-710 Торр в струе аргона с расходом 3,5-3,75 г/с и 710 Торр гелия с расходом 0,75 и при 350 Торр -0,95 г/с, а форму листа латерального размера 600 нм имеют наноструктуры, синтезированные при пиролизе в гелии при 350 -710Торр с расходом гелия 0,75 г/с. Максимальный выход смятых структур графеновых материалов наблюдается при пиролизе метана в струе плазмы аргона 650-670 Торр и расходе 0.15 / 3.5 г/с. При пиролизе ацетилена в плазменных струях гелия и аргона получены смятые структуры мультиграфена в диапазоне давлений 150-350 Торр. Расход ацетилена составлял 0.05-0.16 г/с. Наибольший латеральный размер имеют наноструктуры, синтезированные при конверсии C_2H_2 / He при соотношении расходов 0.05 / 0.75 г/с при 350 Торр (2000 нм), а наименьший латеральный размер (20-100 нм) имеют наноструктуры, синтезированные при пиролизе метана в гелиевой плазме при 350 Торр при расходах 0.01 / 0.75 г/с и в аргоновой плазме при 150 Торр и расходах 0.15 / 3.9 г/с. Спектроскопией комбинационного рассеяния света, рентгеноструктурным анализом и фотоэлектронной спектроскопией показано, что в образцах число слоев колеблется в пределах одного образца мультиграфена и составляет от одного до пяти, а в отдельных образцах и более, но не превышает 10. Однослойные наноструктуры присутствуют в образцах, синтезированных при конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10} / He$ при соотношении расходов 0.05 / 0.75 г/с и давлении 710 Торр, CH_4 / Ar при расходах 0.15 / 3.9 г/с и давлении 150 Торр. Два- три слоя имеют наноструктуры, синтезированные при конверсии CH_4 / N_2 при расходах 0.2 / 1.8 г/с и давлении 150 Торр.

3. Обнаружены оптимальные режимы для роста мультиграфена на поверхности. При разложении метана в плазме гелия с соотношением расходов 0.37 / 0.75 г/с при 150 Торр наблюдается перпендикулярный рост слоев к поверхности в виде наностенок, а в розоподобной форме формируется слои при разложении сажи с пропан-бутановой смесью в аргоновой плазме с соотношением расходов 0.022 / 0.11 / 3.75 г/с при 730 Торр.

4. Исследования поверхностных свойств синтезированного мультиграфена по методу БЭТ показали, что удельная поверхность образцов в виде листа с латеральным размером 300-600 нм находится в диапазоне 250-270 м² / г, для смятых листов ее значение составляет 285-420 м²/г. Основной диапазон радиусов пор находится в пределах 10-40 нм, соответствующих мезопорам. Методом ЛИ установлено, что синтезированные в объеме графеновые материалы имеют отличное от других углеродных материалов строение адсорбционной пленки, так как на кумулятивной кривой присутствует область с отрицательным значением объема пор. Согласно исследованиям ЦВА диапазон используемого напряжения для синтезированных образцов довольно узкий (форма кривых ЦВА далека от прямоугольной). Такое поведение образца связано с содержанием мезопор. Обнаружено, что удельное сопротивление образцов, синтезированных при пиролизе пропан-

бутановой смеси в плазме гелия, зависит от давления. При давлении 150 Торр формируются наноструктуры с удельным сопротивлением 5.24 Ом*см, а при 710 Торр – 6422 Ом*см

5. Методом термического анализа установлено, что мультиграфен, синтезированный в объеме при разложении углеводородов, состоит из трех фаз в следующем соотношении: аморфный углерод 4.27-12.49 масс %, твердый углерод - 52.19 - 94,59 масс. %, графитизированные частицы - 0.77-9.33 масс.%. Установлено, что скорость потери массы мультиграфена зависит от типа прекурсора (от соотношения C:H). Наименьшие потери массы характерны для образцов, синтезированных при пиролизе метана (нижняя граница потерь массы).

6. Установлены оптимальные условия для интеркаляции водородом мультиграфена с получением гидрированного графена в одну стадию. При пиролизе пропан-бутановой смеси, метана и ацетилен в плазменных струях аргона и гелия с непрерывным повышением давления в интервале 350-710 Торр формируются свободно ориентированные стопки слоев с латеральным размером до 1,5 мкм, искривленные локальным вспучиванием, обусловленное присутствием водорода. При нагревании образцов десорбция водорода наблюдалась при температурах выше 200 вплоть до 1200 °С. Найдены условия синтеза мультиграфена с максимальным соотношением C:H равным 4:1. Синтезированные графеновые материалы являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0,2 эВ.

7. Синтезирован модифицированный мультиграфен кислородсодержащими группами при разложении этанола. Для одностадийного синтеза использовались плазмообразующие газы гелий, аргон и азот. При разложении этанола в струе гелиевой плазмы со скоростью 8 мл/мин при 350 Торр (обр.№1) формируются хлопья одного размера - 200 нм, при 4 мл/мин размер отдельных графеновых листов увеличивается до 1500 нм. Максимальное содержание кислорода при синтезе в гелии составило 13.98 масс %. При использовании аргона синтез возможен в диапазоне давлений 350-710 Торр и диапазоне расхода спирта 1.2 – 2.0 мл. При этом образуются графеновые хлопья с латеральным размером 500 нм. Максимальное содержание кислорода при синтезе в аргоне составило 12.12 масс %. Термический анализ образцов показал, что в интервале от комнатной температуры до 1000°С, мультиграфен теряет 20.5 масс,%. Этот эффект можно отнести на присутствие кислородсодержащих групп, которые препятствуют разложению мультиграфена. При разложении этанола в азотной плазме при 350 Торр и расходе спирта 4.5 мл/мин наблюдается образование слоев в мультиграфене с разбросом латеральных размеров от 50 нм до 700 нм. Особенность модифицированного мультиграфена, синтезированного в плазменных струях, заключается в том, что кислород из газовой фазы не является приоритетным в наноструктурах. Основная доля приходится на кислород из воздуха (2.17 - 14.57 масс. %), который связан с углеродом следующим образом: C-O-C / C-OH, O-C-O / C = O и C (O) O.

8. Определены параметры одностадийного синтеза легированного атомами азота мультиграфена при разложении C_3H_8 - C_4H_{10} в плазменных струях азота (давление 350-740 Торр), CH_4 (150-350Торр) и C_2H_2 (77-350 Торр). Максимальная концентрация в N-графене - 8 at.% азота получена при конверсии C_2H_2 / N_2 при соотношении 0.05 / 1.5 г/с при давлении 77 Торр. Латеральный размер хлопья мультиграфена составляет 500 нм, число слоев от 2 до 5. С повышением давления до 350 Торр латеральный размер хлопьев увеличивается до 1000 нм. Изучение термической стабильности системы N-графен показало, что примесь азота существенно повышает температурный предел стабильности по сравнению с чистым графеном. Потери массы мультиграфена, синтезированного при конверсии CH_4 при 350 Торр, в интервале 400-600°C составляют 12.78 масс%. Установлен тип химической связи азота с углеродом. Азот имеет различную конфигурацию связей: пиридиновую, амина, графитовую и в виде NO, среди которых преобладает пиридиновый азот, не являющийся донором электронов. РФЭС (1s) C и N спектры мультиграфена, полученного при разложении метана, пропан-бутана или ацетилена в азотной плазме при 350 Торр, отличаются уширением и интенсивностью полос. Это позволяет установить корреляцию оптимальных условий синтеза N- графена с его структурой. Установлено, что в структуре может присутствовать также азот из воздуха, когда синтез проведен при давлении вблизи атмосферного, и его концентрация не превышает 0.45 масс%.

9. Синтезирован наноккомпозит медь/графен без использования подложек с применением для разложения ацетилена и метана плазмообразующих газов гелия и азота. Найдено, что максимальная концентрация меди (2 масс %) содержится в мультиграфене, синтезированного при конверсии C_2H_2 / N_2 с соотношением расходов равным 0.05 / 1.0 г/с и давлении 150 Торр. Медь находится в основном состоянии Cu^{2+} , образуя соединение CuO . Термический анализ показал, что присутствие меди не влияет на термостабильность графеновых материалов.

10. Обнаружено, что при разбавлении азота гелием (соотношение расходов 0.6 / 0,7 г/с) и добавлении к смеси пропан-бутана (0.1 г/с) и пиролие смеси при 350 Торр образуется наноккомпозит, состоящий из УНТ и мультиграфена с числом слоев менее 5. При разбавлении азота аргоном и разложении в этой смеси C_3H_8 - C_4H_{10} образуются УНВ диаметром 100 - 300 нм. При введении в смесь аргона с азотом ацетилена с последующей конверсией смеси при 150 Торр формируется мультиграфен.

В целом, показана управляемость свойств мультиграфена при синтезе в плазменных струях плазматрона постоянного тока под конкретные применения.

ГЛАВА 6. СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И ЛУКОВИЧНЫХ ФОРМ (ОНИОНОВ)

В данной главе приводятся результаты исследования селективного синтеза углеродных нановолокон (УНВ) при каталитическом пиролизе технического углерода и разложении углеводородов без введения катализаторов, а также синтеза онионов с высокой удельной поверхностью при разложении углеводородов в плазменных струях гелия и аргона. Дан анализ термической стабильности синтезированных материалов.

6.1 Исследование каталитического синтеза углеродных нановолокон при пиролизе технического углерода

Одним из основных параметров, отвечающих за характеристики углеродных нанотрубок и нановолокон, является природа каталитических систем. В разных методах синтеза этих структур используют свои исходные системы. При синтезе методом газофазного химического осаждения (CVD) используют подложки с нанесёнными наночастицами катализатора, например, кварцевая подложка с частицами Fe / Al₂O₃ [430]. В аэрозольных методах применяют каталитические частицы, приготовленные путем разложения паров ферроцена в потоке СО или с использованием раскаленной нити [431,432]. В электродуговом методе порошок катализатора впесовывается в графитовые электроды [433,434]. Наиболее распространенным катализатором в синтезе УНВ и УНТ является железо, которое известно своей активностью в формировании однослойных УНТ.

В массивном состоянии порошки металлов не способны инициировать процесс нуклеации и роста УНТ. Для изготовления соответствующего катализатора применяют золь-гель метод, метод «сжигания», метод пропитки, термическое разложение металлоорганического соединения [435]. Что, в целом, делает процесс синтеза многостадийным.

С тем, чтобы сократить этап специальной подготовки катализатора для получения УНВ, были проведены эксперименты, основанные на одновременном вводе в плазмотрон обычного порошкового металла, твердофазного источника углерода и плазмообразующего газа. В качестве катализатора было применено карбонильное железо (Fe(CO)₅) радиотехническое марки Р-10, представляющее собой высокодисперсный порошок, состоящий в основном из частиц сферической формы, слоистой структуры [436], в качестве источника углерода - углерод технический (ТУ) марки К - 354 (ГОСТ7885-86) и плазмообразующим газом служил гелий. При варьировании соотношения катализатора и прекурсора в интервале от 1 до 30 масс % в пиролитическом продукте стали наблюдаться наноструктуры в виде спиралей только при концентрации катализатора Fe(CO)₅ равной 30 масс. %. До 30 масс% формируются сажевые частицы. Серия экспериментов показала также, что на синтез УНВ влияет темп расхода исходной

смеси. Было установлено, что при расходе в пределах 0.65-2.11 г/мин содержание УНВ в конечном пиролизическом продукте остается постоянным и не изменялась их морфология.

Оптимальные условия для синтеза УНВ представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Параметры синтеза УНВ при пиролизе твердого углерода.

Катализатор	Соотношение катализатор/технический углерод (ТУ)	Плазмообразующий газ	Соотношение плазмообразующего газа и смеси катализатора с ТУ	Давление, Торр	Мощность плазмотрона, кВт
Fe(CO) ₅	30 / 70	He	0.65-2.11 г/мин / 0.75 г/с	500	27-29

Из рисунка 6.1 видно, что УНВ представляют собой спирали с разным числом витков разного диаметра (от 100 до 400 нм). Спирали расположены на матрице из сферических и плоских наноразмерных частиц, т.е. присутствует еще одна твердая фаза. Термический анализ образцов показал, что при нагревании на воздухе потери массы происходят в три этапа (рис.6.2). В интервале температур от 230°C до 481°C теряется 4.90 масс%, от 481 °C до 744 °C – 34.54 масс.% и от 744 °C до 870 °C – 12.01 масс. %. Процесс разложения образцов является экзотермическим, на это указывает пик на кривой ДСК. Основное тепло выделяется в области 481- 744 °C – характерной для разложения чистых УНТ. Поскольку диаметр УНВ составляет 30-50 нм, типичном для синтеза УНТ при разложении углеводородов (раздел 4) (узкая часть пика),

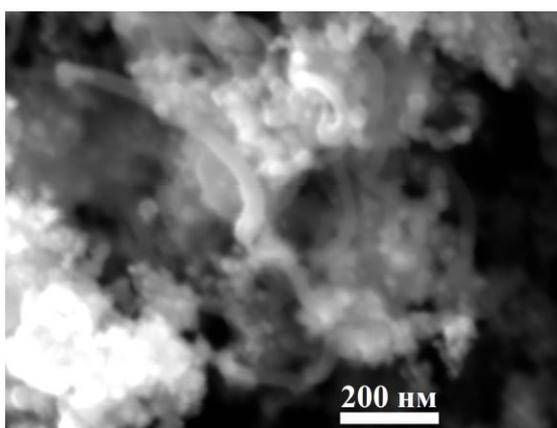


Рисунок 6.1 – Морфология УНВ, синтезированных при пиролизе технического углерода.

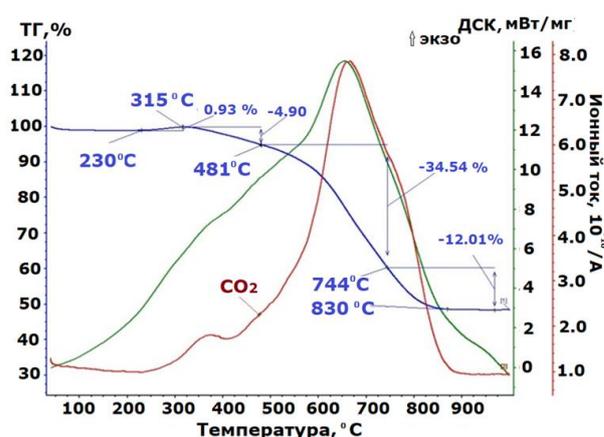


Рисунок 6.2 – Синхронный термический анализ окисления УНВ на воздухе.

то уширение пика обусловлено содержанием примесных фаз. На кривой ионного тока наблюдается сдвиг кривой в сторону высоких температур, что обусловлено окислением

графитизированной фазы [433]. Таким образом, в составе пиролизного продукта находится 34.54 масс % УНВ, 4.90 масс %-аморфного углерода и 12.01 масс% графитизированных частиц, что выше чем при синтезе УНТ из сажи (27 масс.%). Сравнение термической стабильности углеродных наноструктур, синтезированных при одинаковых условиях, но из разных источников углерода показало, что наиболее устойчивы к разреванию УНТ, далее графен, а быстро начинают разлагаться УНВ, но теряя наименьшее количество массы (рис.6.3). Из рис.6.4 видно, что на кривых ДСК для всех образцов присутствует два пика и менее уширенный пик, образовавшийся при разложении графена, что обусловлено большей его чистотой. Но механизмы разложения наноструктур с разной морфологией одинаков. На первом этапе разлагается аморфный углерод и более мелкие частицы, а затем выделяется углерод в виде CO_2 .

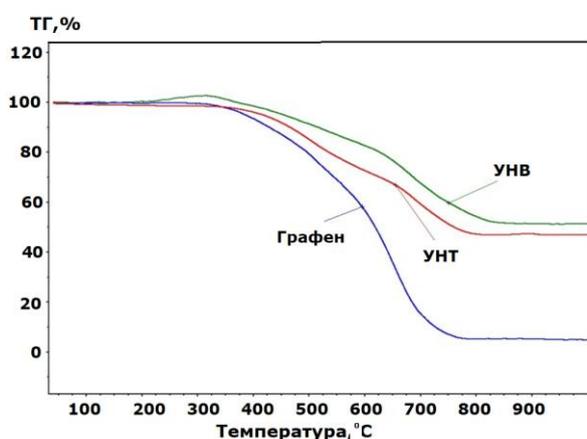


Рисунок 6.3 – Сравнительная термогравиметрия окисления образцов на воздухе: 1- УНВ, 2-УНТ, 3 – графен, синтезированные при пиролизе источников углерода в гелии, 500 Торр.

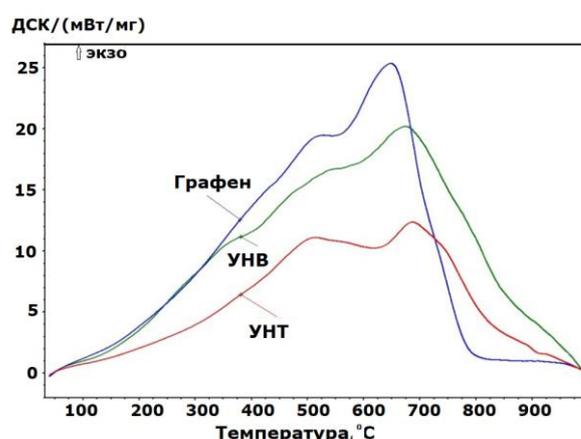


Рисунок 6.4– Сравнение ДСК кривых окисления образцов на воздухе: 1- УНВ, 2- УНТ, 3 – графен, синтезированные при пиролизе источников углерода в гелии, 500 Торр.

6.2 Исследование бескаталитического синтеза углеродных нановолокон

Бескаталитический синтез привлекателен с точки зрения упрощения процесса и очистки продукта, так как по настоящее время не найден способ полного очищения наноструктур от частиц металла, присутствие которых нежелательно для применения в различных устройствах [437]. Для получения УНС без металлической примеси используются низкотемпературные способы ($<400^\circ\text{C}$). Один из них основан на ультразвуковой обработке спрея из фуллерена и этанола [438]. Чистота фаз отслеживалась с помощью термогравиметрии. В другом подходе используют прямое осаждение PECVD методом УНВ на подложку из различных материалов на основе электродугового [439] и микроволнового разряда [440] в плазмообразующей системе $\text{CO} / \text{Ar} / \text{O}_2$ при 400 Па, Авторы установили, что в отсутствие катализатора на низкотемпературный рост (180°C) УНВ влияет соотношение O_2 / CO .

Согласно [441,442] углеродные нановолокна, выращенные при низких температурах, обычно состоят из уложенных друг на друга конусообразных графитовых листов базальной плоскости (структуры «рыбья кость», «елочка», «застрявший конус» или «уложенная чаша») или базальных плоскостей, ориентированных перпендикулярно оси роста волокна (структуры пластинок). Поэтому УНВ могут не иметь центрального канала, либо их полость может быть значительно сужена по отношению к внешнему диаметру. Синтезированные при температуре выше 500°C УНВ обычно имеют несколько базисных графитовых плоскостей, ориентированных параллельно оси волокна с центральной полый областью.

Для получения УНВ без использования металлических катализаторов была применена установка со схемой пиролиза углеводородов (рис.2.3 а) и пиролиза сажи (рис.2.3б). Проведено два вида экспериментов: при разложении пропан-бутановой смеси в гелиевой плазме с расположенной перпендикулярно плазменному потоку графитовой подложкой и без использования подложки. Подложка площадью 3 см² и высотой 1 см представляет собой спрессованные переплетенные в виде сетки углеродные волокна. Располагались подложки в вихревой рециркуляционной зоне плазмохимического реактора. В таблице 6.2 приведены параметры эксперимента.

Таблица 6.2 – Параметры синтеза УНВ на графитовой подложке.

№ образца	Расположение подложки от входа в вакуумную камеру через крышку, см	Плазмообразующий газ	Соотношение плазмообразующего газа и смеси углеводородов	Давление, Торр	Ток, А	Мощность, кВт
1	60	He	0.75 / 0.4 г/с	500	400	25-34
2	45-50	He	0.75 / 0.4 г/с	500	400	25-34

При сравнении рисунков 6.5 и 6.6 видно, что морфология УНВ, синтезированных в более холодной области значительно отличается от УНВ, полученных в области, близкой к плазменному потоку. УНВ на рис. 6.5 представляют собой ломанные прямые цилиндрические структуры с открытыми концами, одинакового диаметра, равного 100 нм, и длиной 5-8 мкм. Нитевидные УНВ с шириной 50-100 нм (рис. 6.6) образовались между оплавившимися в горячей области углеродными волокнами. Термический анализ углеродных отложений, синтезированных в холодной области, показал, что в составе образца присутствует чистый (50.93 масс%), аморфный (5.26 масс.%) и графитизированный углерод (24.58 масс%). Область разложения чистого углерода (sp²) приходится на интервал 440-640 °С, который в соответствии с [438] можно отнести к УНВ. Более широкий диапазон температур по сравнению с УНТ можно объяснить бóльшим диаметром

УНВ. Процесс разложения также, как для УНТ (раздел 4), является экзотермическим и сопровождается выделением CO_2 .

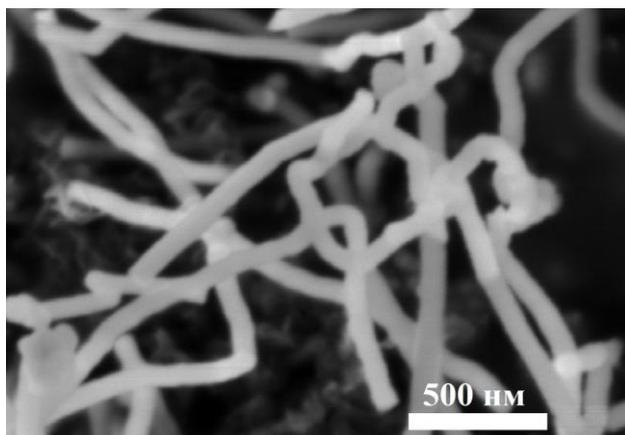


Рисунок 6.5 – Морфология УНВ (образец №1).

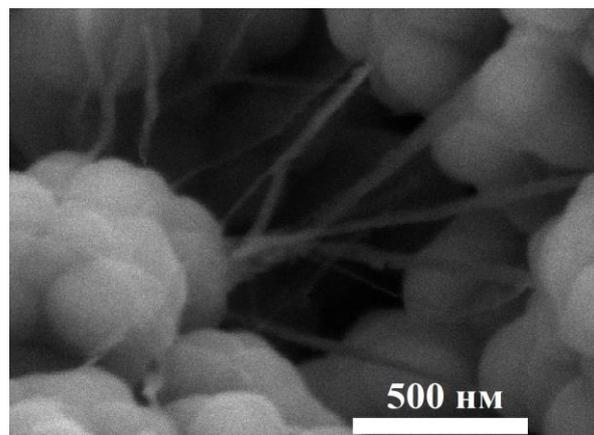


Рисунок 6.6 – Морфология УНВ (образец №2).

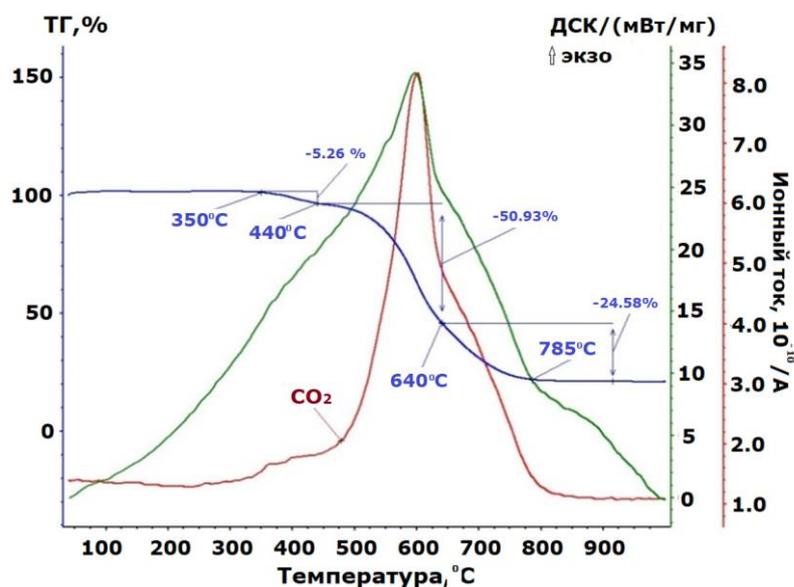


Рисунок 6.3 – Термограмма окисления образца №1 на воздухе.

В целом, установлена зависимость морфологии УНВ от расположения графитовой подложки в плазмохимическом реакторе.

Найдены условия для синтеза УНВ без использования подложек. В этом случае в качестве прекурсора углерода использовались пропан-бутановая смесь и ацетилен, а плазмообразующего газа - гелий и аргон. В таблице 6.3 приведены параметры эксперимента. При разложении ацетилена в струе аргона рост УНВ наблюдался при давлении 150 Торр, а в гелии - при 350 Торр. Несмотря на различные условия, синтезированные нановолокна имеют одинаковую морфологию, одинаковую длину (согласно визуальной оценке - более $10 \mu\text{m}$), но отличаются диаметром (рис. 6.7 и 6.8). Диаметр нитевидных волокон, синтезированных в аргоне, составляет 480 нм, а для УНВ в виде жгутов - 500 нм. Кроме крупных УНВ, как видно из рис. 6.7, на поверхности нитевидных

УНВ образуются мелкие волокна диаметром до 50 нм. У синтезированных нитевидных УНВ в гелии диаметр составляет 100 нм, а диаметр у УНВ в виде жгутов - до 120 нм. Причем УНВ в виде жгута больше образуется при синтезе в гелии и все жгуты одного диаметра. Таким образом, экспериментально было найдено влияние рода плазмообразующего газа на геометрию УНВ. Т.е. среда, сформированная инертным газом, создает условия для разных механизмов их роста. Рост УНВ в объеме плазменных струй гелия, видимо, происходит по двум механизмам, так как формируются два типа УНВ: нитевидные и в виде жгутов, а с использованием аргона – по трем, в депозите наблюдается три морфологии УНВ. Эти данные не противоречат исследованиям каталитического роста УНВ при пиролизе этилена и метана [443] и с их бескаталитическим синтезом [441]. При 500°C образуются, преимущественно, волокна, сложенные в виде плоскопараллельных графеновых слоев ("стопка") или вложенных друг в друга конусов ("елка"). Характерным отличием конусных волокон типа "елка", является большой диаметр в интервале 100 - 200 нм и может превышать 400 нм и наличие канала, диаметр которого составляет 2 — 5 нм.

Таблица 6.3 – Параметры синтеза УНВ при пиролизе углеводородов.

Углеводород C _x H _y	Плазмообразующий газ	Соотношение расходов C _x H _y / Плазмообр.газ	Давление, Торр	Мощность,кВт
C ₂ H ₂	He	0.05 / 0.75 г/с	350	27-30
C ₂ H ₂	Ar	0.05 / 3.6 г/с	150	26-29
C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀	He	0.3 / 0.75 г/с	710	30-34
C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀	Ar	0.3 / 3.5 г/с	710	17-31

У волокон типа "стопка" канал отсутствует. При 700°C образуются, как правило, конусные волокна в виде вложенных друг в друга усеченных пирамид ("рыбий хребет"). Их диаметр составляет 20 — 40 нм, а ширина канала - 10-15 нм.

В целом, при высоких температурах (>700°C) образуются полые УНВ, а ниже < 500°C – без внутреннего промежутка. На рис. 6.7 и рис. 6.8 изображены УНВ с открытыми концами и полыми сердцевинами, что указывает на рост при высоких температурах, вместе с тем, большой диаметр (свыше 100 нм), согласно литературным данным, должен быть у структур типа "стопка", формирующихся при температурах ниже 500°C и на катализаторах. Что не соответствует условиям синтеза. Применение плазменной струи для пиролиза углеводородов создает условия для другого механизма, когда зарождаются активные углеродные центры, на которых и происходит дальнейший рост УНВ, Образование жгутов, видимо, обусловлено анизотропией таких центров. В результате скорость диффузии углерода зависит от выбранного направления, что вызывает разницу в скоростях высаживания углерода на различных гранях активного центра.

Согласно данным окислительной термогравиметрии (рис.6.9 и 6.10), на термограмме образцов, синтезированных в плазме аргона, в области 375-720 °С наблюдается два пика



Рисунок 6.7 – Морфология углеродных нановолокон, полученных при пиролизе C_2H_2 в плазме Ar при 150 Торр.

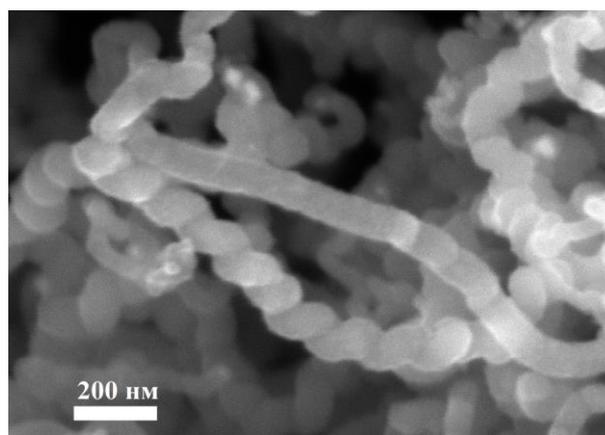


Рисунок 6.8 – Морфология углеродных нановолокон, полученных при пиролизе C_2H_2 в плазме He при 350 Торр.

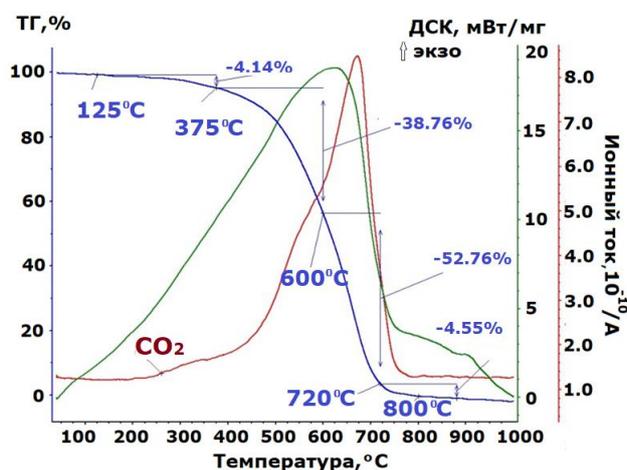


Рисунок 6.9 – Термограмма окисления углеродных нановолокон, полученных при пиролизе C_2H_2 в плазме Ar при 350 Торр.

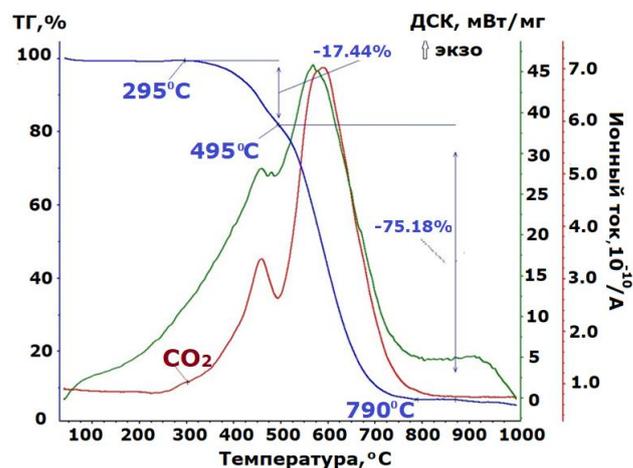


Рисунок 6.10 – Термограмма окисления углеродных нановолокон, полученных при пиролизе C_2H_2 в плазме He при 350 Торр.

, следовательно, две температурные области, соответствующие потерям массы 38.76 масс % и 52.78 масс %. В области 375-600 °С происходит разложение УНВ со значительно меньшим диаметром, а в области 600-720 °С - УНВ бóльших диаметров. Синтезированные в гелии УНВ разлагаются в интервале 495-790° С и этому интервалу соответствуют потери массы - 75.18 масс %. Сравнение термограмм образцов показывает, что выход УНВ в гелии выше, так как при синтезе в аргоне, в образцах содержатся больше примесных фаз.

Удельная поверхность образцов УНВ была измерена по методу БЭТ (физической адсорбции азота). Ее значение составило 131.8 м²/г (табл.6.4), что меньше, чем у модифицированных УНВ примесными атомами водорода, азота или кислородными группами (200 - 230 м²/г) [444].

Таблица 6.4 – Исследование поверхностных свойств углеродных нановолокон, полученных при пиролизе C_2H_2 в плазме He при 350 Торр.

Удельная поверхность (метод БЭТ)	
Величина удельной поверхности	$131.8 \pm 1.0 \text{ м}^2/\text{г}$
Удельный объем монослоя	30.25 мл НТД/г

При разложении пропан-бутановой смеси в плазме аргона и гелия при 710 Торр (табл.6.3) формируются УНВ (рис. 6.11 и 6.12) с другой морфологией, чем у УНВ, полученных при пиролизе ацетилена при более низком давлении. На фотографиях видно, что при синтезе в аргоне формируются УНВ, диаметр которых значительно отличается (20 и 300 нм), а у УНВ, синтезированных в среде гелия, диаметры одинаковы и составляют 25 нм. Согласно окислительной термогравиметрии (рис. 6.13) и масс-спектропии отходящих газов (рис.6.14)

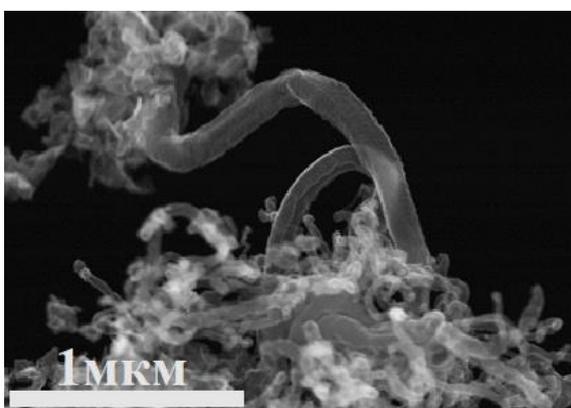


Рисунок 6.11 – Морфология углеродных нановолокон, полученных при пиролизе $C_3H_8-C_4H_{10}$ в Ar плазме при 710 Торр.

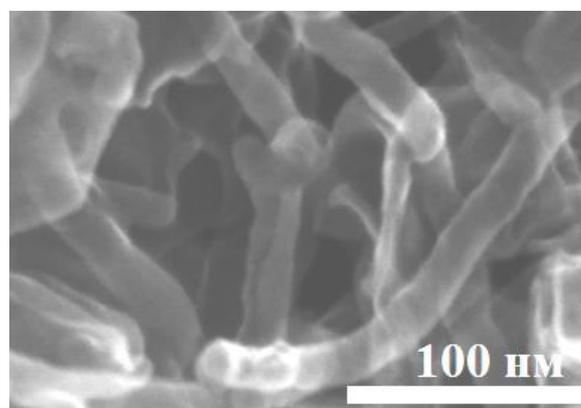


Рисунок 6.12 – Морфология углеродных нановолокон, полученных при пиролизе $C_3H_8-C_4H_{10}$ в плазме He при 710 Торр.

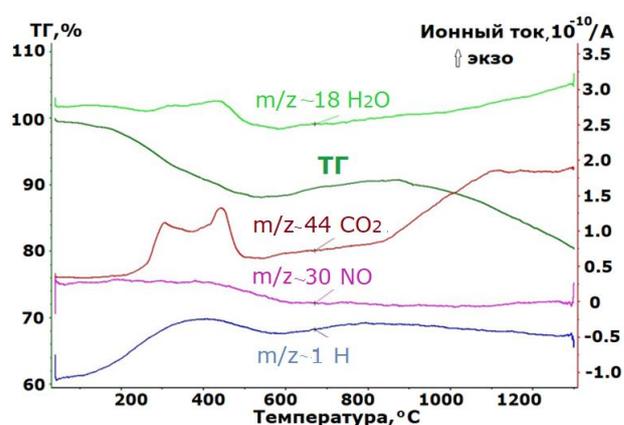
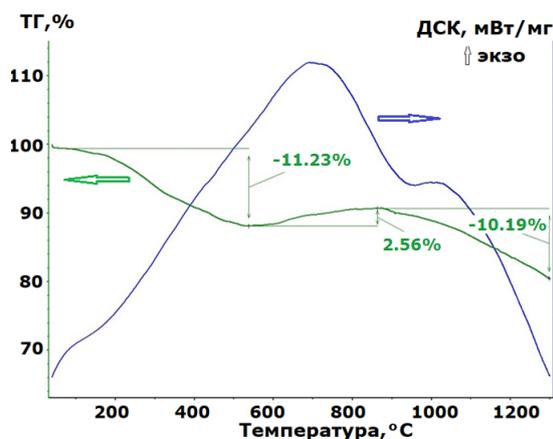


Рисунок 6.13 – Термограмма образца, синтезированного при пиролизе $C_3H_8-C_4H_{10}$ в плазме Ar при 710 Торр и масс-спектропия отходящих газов при его нагревании.

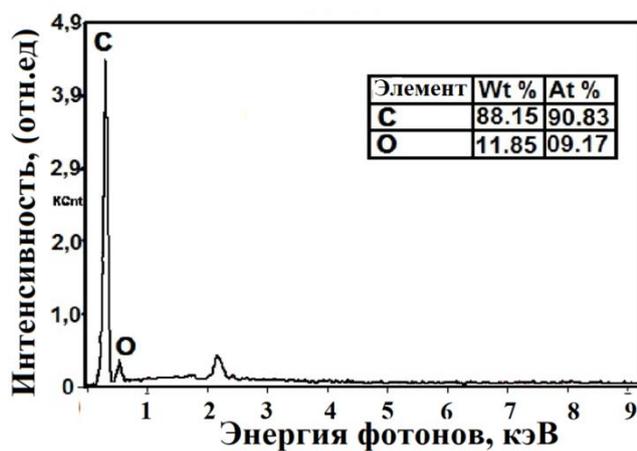


Рисунок 6.14 – Рентгеноспектральный микроанализ образца, синтезированного при пиролизе $C_3H_8-C_4H_{10}$ в плазме He при 710 Торр.

потеря массы образца происходит в интервале температур 100-580 °С, главным образом, за счет выделения двуокси углерода, воды и окислов азота (азот адсорбирован структурой из воздуха), а при 400°С максимум приходится на атомарный водород. Присутствие кислорода в структуре подтверждает рентгеноспектральный микроанализ (рис.6.15). Результаты исследования показали, что образец состоит из 88,15 масс. % углерода и 11,85 масс. % кислорода. Наличие гетероатомов в структуре ,видимо, обусловлено дефектностью поверхности графеновых слоёв, образующих волокна.

Таким образом, в плазмохимическом реакторе могут быть получены УНВ на подложке и в объеме, без введения металлических катализаторов. Установлено, что при синтезе с подложкой морфология УНВ зависит от области ее расположения. При сокращении расстояния между подложкой и плазмотроном растут нитевидные УНВ, при увеличении – цилиндрические. При синтезе в объеме на морфологию УНВ влияет состав плазмообразующей системы и давление. При пиролизе ацетилена в области давлений 150-350 Торр в струе плазмы аргона растут структуры типа "елка" с диаметром, превышающим в десять раз диаметр УНВ, полученных из системы на основе гелия, но морфология УНВ сохраняется. При 710 Торр при использовании системы на основе аргона формируются УНВ разных диаметров 20 и 300 нм, в гелии - одного диаметра 25 нм. В отличие от низкотемпературных способов синтеза УНВ в плазменных условиях растут УНВ с диаметром от 100 до 500 нм с открытыми концами и каналом внутри. На поверхности УНВ находится кислород и азот. Такие структуры перспективны в составе композитных материалов [445].

6.3 Исследование синтеза луковичных форм (онионов)

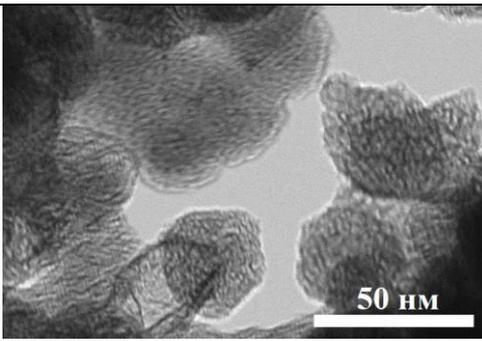
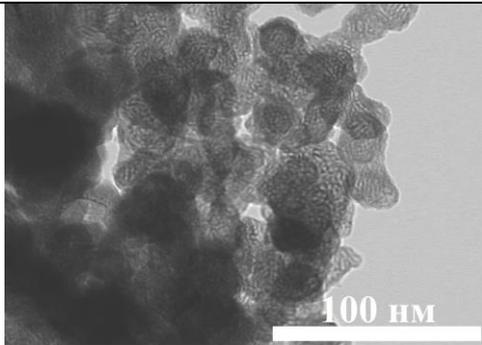
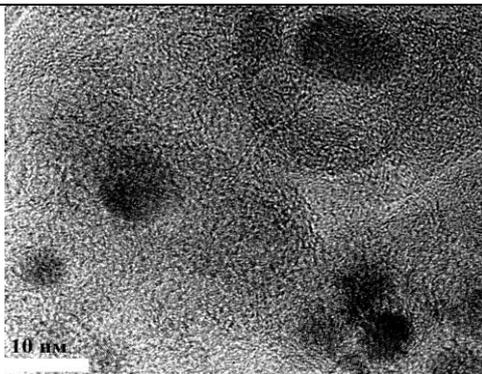
Отличительной особенностью онионов с почти сферической или многогранной формой является многослойная архитектура из фуллереноподобных углеродных оболочек, что

обеспечивает им большую площадь внешней поверхности и возможность химической модификации [446]. Эти свойства сделали онионы весьма привлекательным материалом для применения в смазке и катализе [447], для электрохимического накопления энергии (EES) [448], биомедицинских исследованиях [449] и для обработки воды [446]. Луковичные наноструктуры интенсивно исследуются в составе электродных материалов для устройств сверхбыстрой зарядки / разрядки [450] или как мощная проводящая добавка для улучшения свойств активированного угля [451]. Основное направление исследований связано с электрохимией [452], в которых, главным образом, применяют онионы с оболочками, образующими «русскую матрешку», и согласно [453] эти фуллереноподобные оболочки являются дефектными и в определенной степени неупорядоченными.

В зависимости от метода и параметров синтеза углеродные нанолуковицы различаются по размеру, химическому составу, фазовому составу и морфологии. Наиболее распространенный метод синтеза углеродных нанолуковиц - это графитизация наноалмазов при высоких температурах (> 1700 °C) в инертном газе или вакууме. Образующиеся наноструктуры обычно имеют размер менее 10 нм и обладают высокой степенью упорядоченности углерода. Количество неуглеродного материала составляет 1-2 мас.%. Удельная поверхность может достигать $600 \text{ м}^2 / \text{г}$ [454]. Наиболее сильное влияние на структуру онионов оказывает тип прекурсора и условия синтеза [452,455]. Известно, что основным продуктом, образующимся в процессе реакции экзотермического бескислородного разложения ацетилена, является углеродный пористый депозит, состоящий главным образом из сферических частиц с размерами от 1 до 200 нм [456]. Поэтому в качестве первого прекурсора для синтеза онионов в плазменных струях плазмотрона постоянного тока был применен этот углеводород. Разложение ацетилена проводилось с использованием аргона и гелия в интервале давлений 150-500 Торр (табл 6.5). При использовании аргона сфероподобные структуры образовались при высоких расходах ацетилена (0.1 г/с) и резком повышении давления с 150 до 350 Торр. Диаметр онионов составил 20 нм. При синтезе в гелиевой плазме давление снижалось с 500 до 350 Торр, а диаметр онионов также составил 20 нм. Морфология онионов одинаковая как при применении гелия, так и аргона. Структура имеет плотную сердцевину, окруженную оболочкой из нескольких слоев. Такая же морфология формируется у онионов,

Таблица 6.5 – Изображение онионов и параметры их синтеза при конверсии углеводородов

№ п/п	Ток / Давление Расход C_xH_y / рабочий газ	Морфология
1	C_2H_2 / Ar 350А / 150 - 350 Торр 0.1 / 3.5 г/с	

		
2.	C_2H_2 / He 300 A / 500-350 Torr 0.1 / 0.75 г/с	
3	$C_3H_8-C_4H_{10} / He$ 200 A / 710 Torr 0.3 / 0.75 г/с	

полученных при обработке наноалмазов при температуре 900 -1100°C [452]. При разложении пропан-бутановой смеси при 710 Торр формируются луковичные формы диаметром 5 нм (табл. 6.5). Их морфология аналогична морфологии обработанным наноалмазам при 700-800 °C [452], На поверхности этих структур присутствует аморфный углерод. Химически наноалмазы состоят из 80–90 мас.% углерода, несколько мас.% кислорода, водорода, азота и небольших количеств других примеси [457,458]. Кислород и водород связаны с поверхностными функциональными группами, в то время как азот также может быть расположен в наноалмазном ядре. Рентгеноспектральный микроанализ образцов, синтезированных при пиролизе пропан-бутановой смеси, показал, что в структурах присутствует кислород, а содержание углерода составляет 98 масс.%.

Фазовый состав синтезированных луковичных структур исследовался синхронным термическим анализом и масс-спектроскопией отходящих газов (рис. 6.16 - 6.18). Из термограмм следует, что в структурах присутствует аморфный углерод. Для образца №1 его 3.63 масс%, для образца №2 -5.09 масс% и для образца №3 -4.24 масс%. Содержание углерода примерно одинаковое и составляет 58-59 масс %. Анализ газовой фазы (рис.6.18) показал присутствие

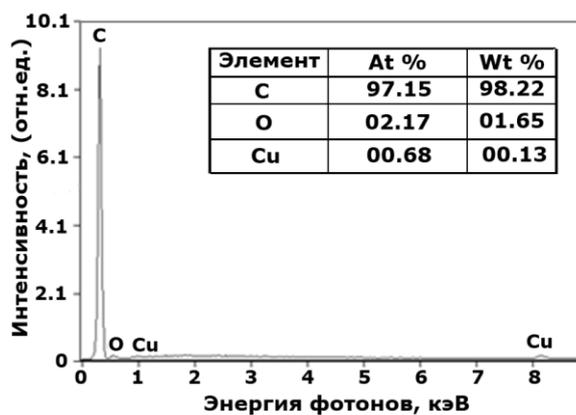


Рисунок 6.15 – Локальный энергодисперсионный анализ образца, синтезированного при конверсии смеси C_2H_2 / He .

кислорода в виде H_2O , CO_2 и водорода в составе углеводородных радикалов ($C_2H_3^+$, CH^+ , $C_2H_2^+$). В целом, в состав онионов, полученных при пиролизе углеводородов, входит 58-59 масс % C, а также O и H, как и у наноструктур синтезированных из наноалмазов.

В отличие от других углеродных наноструктур, синтезированных в плазменных струях: графеновые материалы, УНТ и УНВ, онионы имеют наибольшую площадь поверхности. На рис. 6.19 представлено распределение удельной поверхности по радиусам пор для образца, синтезированного при пиролизе ацетилена в гелиевой плазме. Согласно графику, в области мезопор площадь поверхности составляет $710 \text{ м}^2/\text{г}$. Для онионов, полученных из наноалмаза, составляет $650 \text{ м}^2/\text{г}$, а для онионов, синтезированных при испарении графита в дуговом разряде, до $984 \text{ м}^2/\text{г}$ [452], Для активированного угля удельная поверхность обычно составляет $1500 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако полностью доступная внешняя поверхность онионов по сравнению с частицами активированного угля значительно облегчает перенос ионов во время заряда и разряда в электрохимических накопителях энергии.

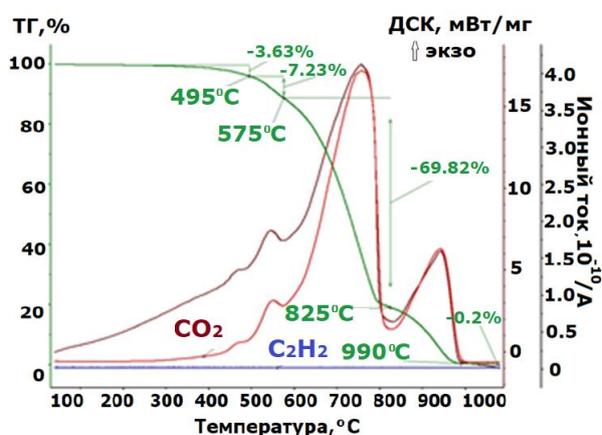


Рисунок 6.16 – Синхронный термический анализ окисления образца №1

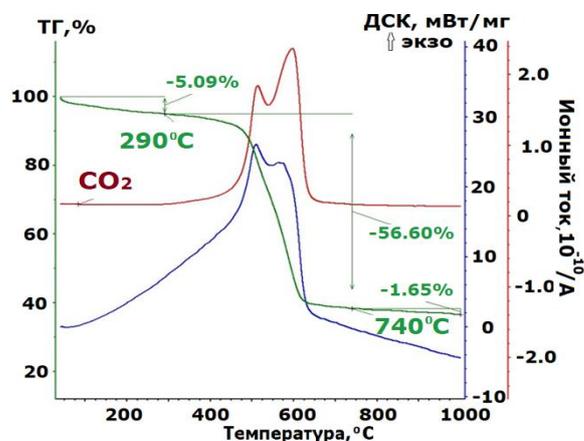


Рисунок 6.17 – Синхронный термический анализ окисления образца №2

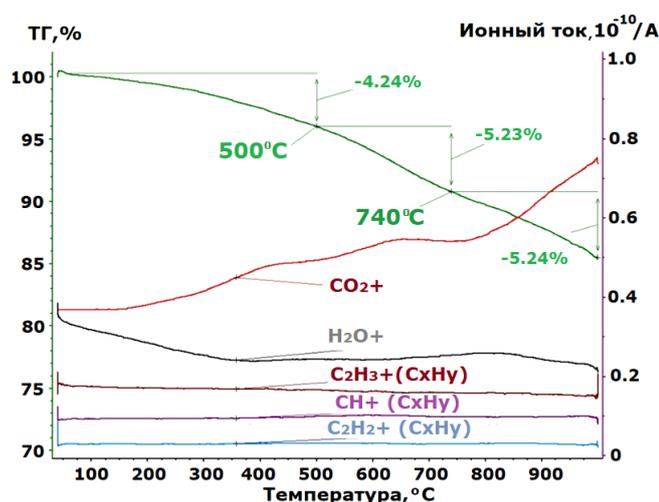


Рисунок 6.18 – Синхронный термический анализ окисления образца №3 с масс-спектрометрией.

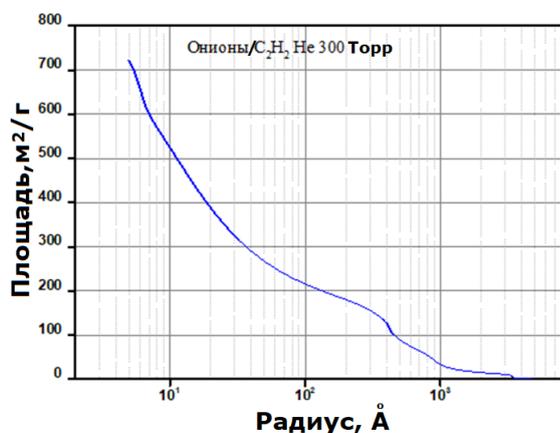


Рисунок 6.19 – Кумулятивные кривые распределения удельной поверхности по радиусам пор для образца №2.

6.4 Выводы к Главе 6

1. Проведен каталитический и бескаталитический синтез углеродных нановолокон в плазменных струях гелия и аргона при давлениях 150-710 Торр.
2. Установлено оптимальное соотношение между техническим углеродом и катализатором – карбонильным железом (70 : 30 масс%), при котором достигается максимальное содержание нановолокон (34.54 масс %) в депозитном осадке при пиролизе исходной смеси в плазме гелия при давлении 500 Торр. Расход твердого источника углерода составил 0.65-2.11 г/мин.
3. Обнаружено что термическая стабильность синтезированных УНВ в присутствии катализатора ниже, чем у УНТ синтезированных при пиролизе сажи. Но при нагревании их в интервале от комнатной температуры до 1000 °С УНВ теряют массу на 10 масс% меньше УНТ и на 40 масс% меньше, чем мультиграфен, синтезированный при пиролизе пропан-бутановой смеси в гелии.

4. Проведен синтез УНВ с использованием подложки. Установлено, что морфология УНВ зависит от области ее расположения. При сокращении расстояния между подложкой и плазматроном растут нитевидные УНВ, при увеличении – цилиндрические.

5. При синтезе УНВ без применения металлических катализаторов и подложек на морфологию УНВ при пиролизе углеводородов влияет состав плазмообразующей системы и давление в реакторе. При пиролизе ацетилена в области давлений 150-350 Торр в струе плазмы аргона растут структуры типа "елка" с диаметром, превышающим в десять раз диаметр УНВ, полученных из системы на основе гелия, но морфология УНВ сохраняется. При 710 Торр при использовании системы на основе аргона формируются УНВ разных диаметров 20 и 300 нм, в гелии - одного диаметра 25 нм. В плазменных условиях в отличие от низкотемпературных способов синтеза меняется механизм роста УНВ. В области высоких температур растут УНВ с диаметром от 100 до 500 нм с открытыми концами и имеющие полость внутри. На поверхности УНВ находится кислород и азот. Удельная поверхность УНВ, синтезированных при разложении C_2H_2 в плазме He при 350 Торр. Такие структуры перспективны в составе композитных материалов.

6. Синтезированы луковичные формы углерода при пиролизе ацетилена и пропан-бутановой смеси в диапазоне давлений 150 -710 Торр. При разложении ацетилена в плазме аргона образовались сфероподобные структуры при высоких расходах ацетилена (0.1 г/с) и резком повышении давления с 150 до 350 Торр. Диаметр онионов составил 20 нм. При синтезе в гелиевой плазме давление снижалось с 500 до 350 Торр, а диаметр онионов также составил 20 нм. Удельная поверхность онионов, синтезированных при конверсии смеси C_2H_2/He составила $710 \text{ м}^2/\text{г}$.

7. При разложении пропан-бутановой смеси при 710 Торр формируются луковичные формы диаметром 5 нм. Их морфология аналогична морфологии луковиц, синтезированных при обработке наноалмазов при 700-800 °С.

8. Синтезированные онионы при пиролизе углеводородов по свойствам близки к полученным этим структурам из наноалмазов.

9. В составе синтезированных углеродных нановолокон и онионов присутствует кислород, водород и медь.

ГЛАВА 7. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЯХ

В данной главе приведены результаты термодинамического анализа состава газовой фазы с учетом природы плазмообразующей системы и давления среды и обсуждаются результаты исследования химической кинетики газофазных процессов при конверсии углеводородов в плазменных струях гелия и азота.

В настоящее время вопрос о газообразных предшественниках углеродных наноструктур в разных диапазонах температур находится в стадии интенсивного исследования. Это связано с тем, что необходима модель образования конденсированного углерода, включающая химическую кинетику высокотемпературных процессов, их термодинамику, а также набор конфигураций углеродных и углеводородных систем, для того чтобы рост наноструктуры осуществлялся в заданном режиме. В данной работе молекулярное моделирование не проводилось. Еще разрабатываются модели, способные количественно предсказать основные свойства формирующихся в потоке углеродных наночастиц (распределение по размеру и заряду, свойства поверхности, состав, их оптические характеристики), в тоже время в литературе наблюдается значительный прогресс при моделировании графена на подложках или углеродных нанотрубок на катализаторах [459,460].

7.1 Результаты моделирования состава газовой фазы при изменении течения в реакторе

Особенность термодинамического анализа связана с необходимостью упрощения расчетов, цель которых получить возможность сравнивать составы газовой фазы в процессе синтеза УНС при изменении типа реактора, плазмообразующего газа или природы прекурсора. Вторым ограничением является отсутствие в литературе термодинамических свойств графена и совокупности УНТ. Например, в работе [461] графит и графен приведены к одному знаменателю, не смотря на принципиальную разницу в физико-химических свойствах [462]. При плазмохимических превращениях таких, как разложение газообразных углеводородов, процесс конденсации, как правило, сопровождается образованием твердого углерода, сажи, пироуглерода, алмаза [463], конверсия жидких нефтепродуктов - коксом и сажей, а пиролиза угля превращением его в газы. Тем не менее, только в работе [464] при оптимизации конструкции проточного химического реактора было установлено, что при неполной конверсии природного газа формируется углеродная фаза с графитоподобной структурой. По аналогии с данной работой, в термодинамических расчетах были применены индивидуальные свойства графита (graphite). В

базе данных ИВТАНТЕРМО это 238 компонент [239]. Термодинамические свойства УНТ (CNT) и C₆₀ были взяты из работы [465], а C₇₀ - из [466,467].

В рамках термодинамического равновесия кластеры углерода рассматриваются как индивидуальные вещества: C, C₂, C₃, C₄₀ (эффективный углеродный кластер), C₆₀ (фуллерен), C₈₀ (сажа) и C₉₉₉ (углеродная нанотрубка). Аппроксимационные коэффициенты для расчета теплоемкости, энтальпии и энтропии для этих компонентов взяты из работы [468].

Исходные данные для численного исследования процесса разложения углеводородов в цилиндрическом тракте приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Исходные данные для численного моделирования влияния геометрии проточного тракта.

Плазمو-образующий газ, расход (г/с)	Прекурсор, расход (г/с)	Начальная температура (К)	Давление в реакторе (Торр)	Радиус тракта, (м)	Длина тракта, (м)
He 0.75	C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ 0.097	8 000	350	0.02	0.32

В расчетах принималась начальная температура в реакторе 8000 К, рассчитанная по методу относительных интенсивностей при анализе спектров излучения гелий / пропан-бутановой плазмы (разд.3).

При регулируемых параметрах $\alpha = 3$ и $\beta = 1,2$ температура на осевом входе 8000 К и скорость 320.7 м / с соответствуют подводимой мощности плазмотрона 43.56 кВт (разд.2).

Профили температуры и скоростей (рис.7.1) по результатам расчета с настраиваемыми параметрами $k_R = 0,1$ и $k_C = 1$ являются типичными: температура с удалением от сопла плазмотрона падает экспоненциально. В соответствии с полученным распределением температур вдоль оси и по радиусу потока происходит изменение состава газовой фазы плазменного потока (рис. 7.2 а-з). Состав основных компонентов представлен на рис. 7.2 а, а с наименьшей концентрацией – на рис.7.2 г. Резкое изменение состава происходит на начальной длине (0,15 м), соответствующей интервалу температур 2000 - 5000 К: когда происходит образование молекулярного водорода и углерод переходит из газовой фазы в конденсированное состояние. Процесс течения потока по каналу сопровождается преобладанием кластеров с большим числом атомов углерода - C₆₀, C₈₀ и C₉₉₉. Кластер C₄₀ в небольшом количестве встречается только в переходной области вместе с другими молекулами с повышенным числом атомов углерода: C₂, C₃, C₄, C₅, C₂H, C₂H₂, C₃H, C₄H и C₄H₂.

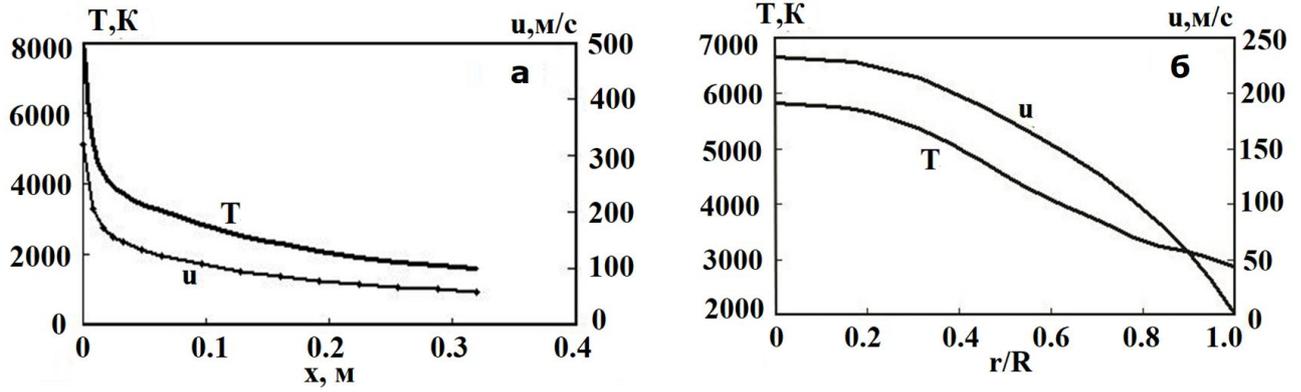


Рисунок 7.1 – Профили температуры и скорости по оси (а) и по радиусу при $x = 0,048$ м (б) плазменной струи при конверсии $C_3H_8-C_4H_{10}$ в He. Давление 350 Торр.

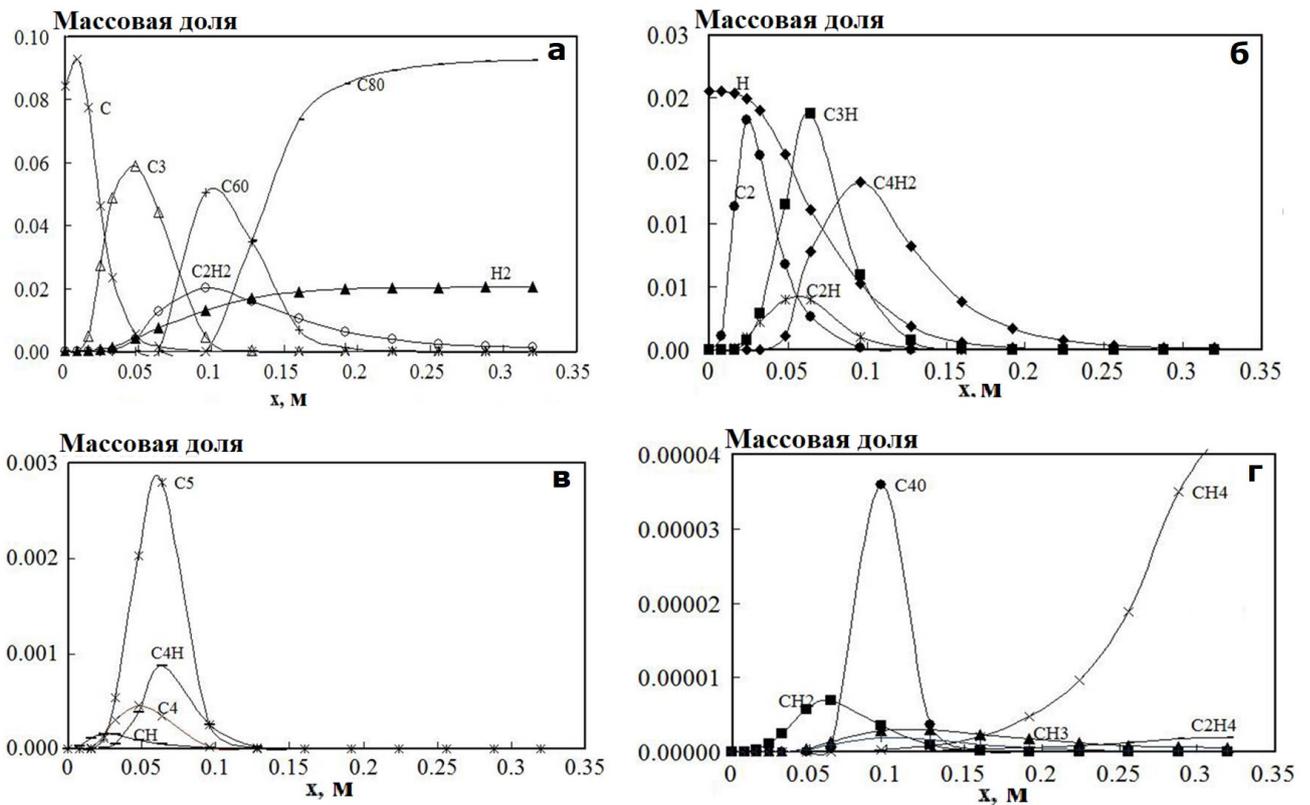


Рисунок 7.2 – Изменение состава газовых компонентов вдоль потока He / $C_3H_8-C_4H_{10}$ (а-г).

Таким образом, нуклеация углерода происходит в графитовой вставке на расстоянии 0,15 м от сопла анода, и не зависит от геометрии канала. Рост графена или гидрированного графена определяется скоростью заделки потока на выходе из реактора.

7.1.1 Исследование влияния на состав газовых компонентов геометрии проточного тракта

Геометрия реактора определяется следующими данными: длина проточного тракта - 0.76 м, максимальный радиус конуса - 0.32 м. радиус цилиндра - 0.063 м. Распределение температур по

центру вихревой рециркуляционной зоны. представлено на рисунке 7.3 для конуса и для цилиндра. В случае с цилиндром температура больше. Эта разница влияет на соотношение между конденсированным углеродом и углеводородами. Из рис.7.4 видно, что в конце исходного цилиндрического канала ($x = 0.32$ м) практически весь углерод находится в конденсированной фазе (при расходе гелия 0.75 г / с и расходе пропан-бутана 0.097 г / с массовая доля углерод $C_C = 0.094$). К выходу из конического канала доля углерода в углеводородах (CH) поднимается вверх, делая возможным образование кластеров гидрированного углерода.

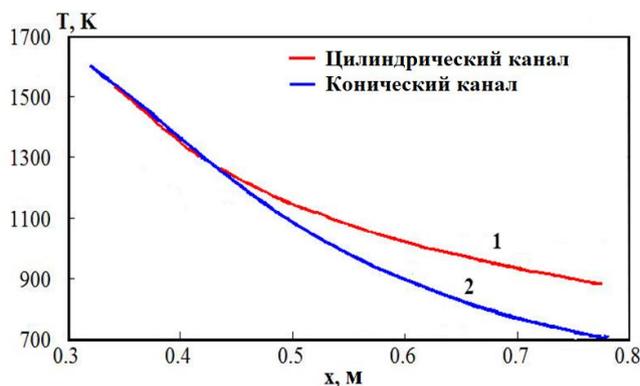


Рисунок 7.3 – Распределение температуры вдоль плазмообразующего потока He / C₃H₈-C₄H₁₀. Давление 350 Торр.

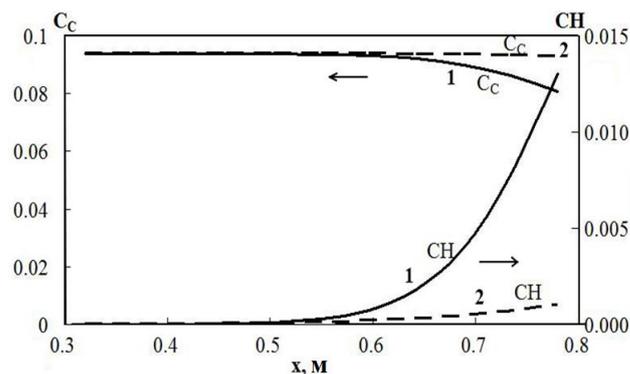


Рисунок 7.4 – Распределение конденсированного углерода (C_C) и углеводородов (CH) (по массовой доле) вдоль оси канала (1 - конический канал, 2 - цилиндрический канал).

Таким образом, с помощью термодинамического анализа было продемонстрировано преимущество применения конической конфигурации проточного тракта для закалки потока при синтезе гидрированного графена. При конической форме канала концентрация углеводородов на выходе из реактора существенно больше, чем при использовании цилиндрического канала. В последнем случае температура на выходе выше и выше доля разложившихся углеводородов.

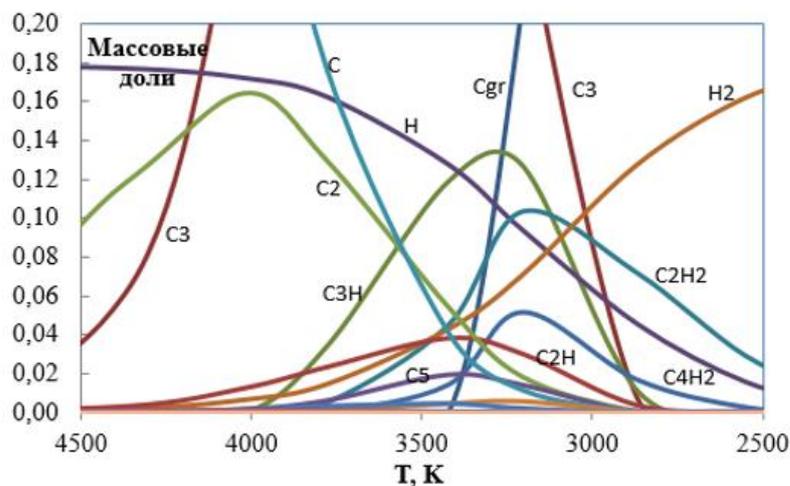
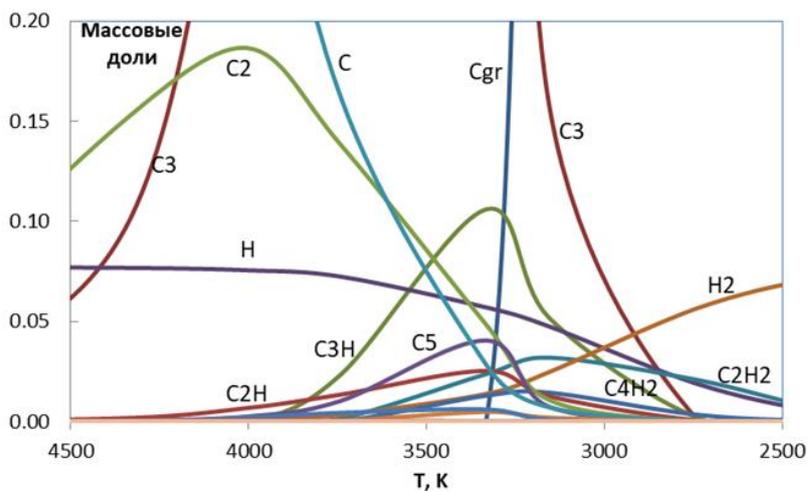
7.1.2 Исследование влияния на состав газовых компонентов соотношения C : H в прекурсоре углерода

Начальные данные для расчетов: давление в реакторе - 500 Торр, соотношение расходов He : углеводород – 7.5 : 1, температура– 8000 К (получена из анализа спектров излучения).

На рисунке 7.5 (а-в) показан состав компонентов газовой фазы в плазменной струе гелия при разложении ацетилена (C:H =1:1) (а), пропан-бутановой смеси (C:H =1:2.7) (б) и метана (C:H =1:4) (в) в температурном диапазоне от 2500 К до 4500 К. В этом диапазоне состав газовых фаз отличается содержанием основных компонентов: C, C₂ и CH (суммарный радикал) и ,

следовательно, отношением С/Н, Согласно [469] основной вклад в рост графена вносит отношение С / Н. При отклонении от оптимального значения появляются конкурирующие эффекты.

Содержание С и Н в газовой фазе зависит от двух процессов: превращения атомарного водорода в молекулярный и углеродного пара - в твердый углерод (Cgr). Протекание этих процессов зависит от темпа охлаждения плазменного потока. Из рис. 7.6 и 7.7 видно, что характер охлаждения плазмы в осевом и радиальном направлениях существенно отличается. Вдоль оси он приближен к экспоненте, а по радиусу наблюдается прямая зависимость. В первом случае, в области 3200 К наблюдается экстремум при разложении ацетилена и пропан-бутановой смеси (рис.7.6). А по радиусу потока близки профили для разложения метана и пропан-бутановой смеси. Из анализа температурных кривых следует, что при соотношении С:Н равном 1:1 процесс протекает при более высоких температурах. С увеличением содержания водорода в прекурсоре до соотношения 1:2.6 процессы протекают на 200 К ниже, при соотношении 1:4 температура превращений снижается на 500 К. Таким образом, продолжительность пребывания газообразного предшественника (Cgr) в области высоких температур зависит от концентрации Н в газовой фазе.



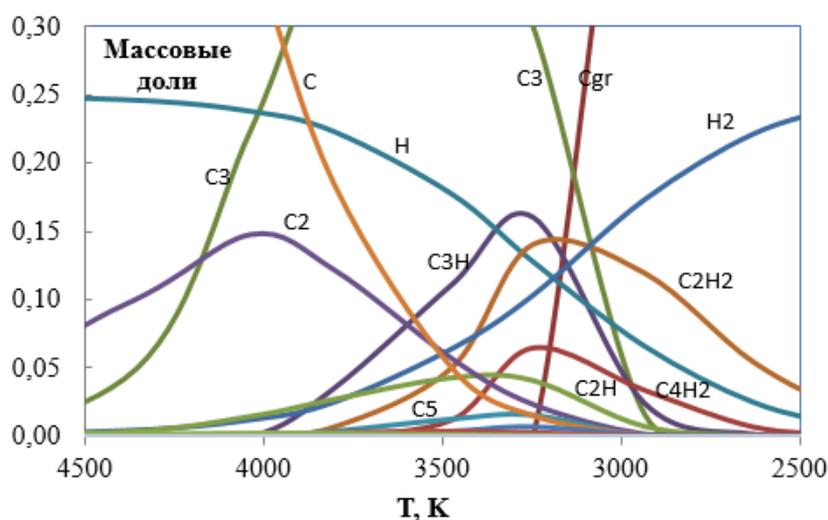


Рисунок 7.5 – Эволюция состава газовой фазы по мере охлаждения потока плазмообразующих систем He/C_2H_2 (а), $He/C_3H_8 - C_4H_{10}$. (б), He/CH_4 (в).

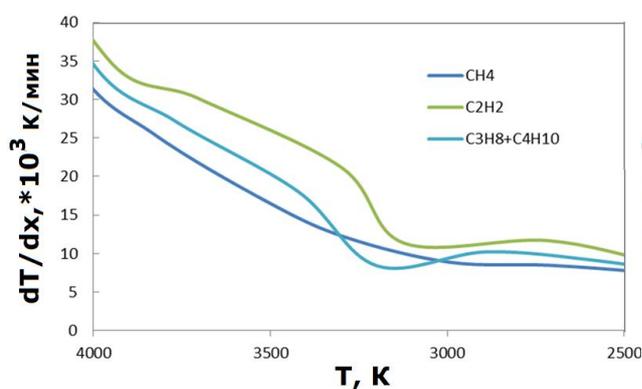


Рисунок 7.6 – Изменение температуры в осевом направлении плазменной струи гелия при введении в нее CH_4 , C_2H_2 и $C_3H_8 - C_4H_{10}$.

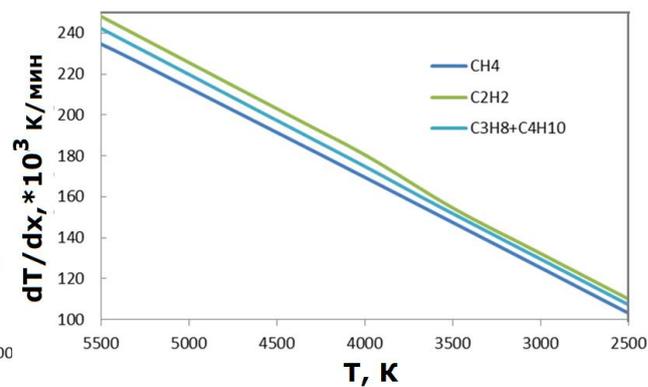


Рисунок 7.7 – Изменение температуры в радиальном направлении плазменной струи гелия при введении в нее CH_4 , C_2H_2 и $C_3H_8 - C_4H_{10}$.

Полученные с помощью термодинамических расчетов системы плазменных процессов конверсии углеводородов были начальными условиями для исследования кинетики этих процессов.

7.3 Модель химической кинетики процесса конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10}$ /He

Для определения состава смеси в различных диапазонах температур использовалась схема [248], включающая 769 реакций между 123 компонентами, которая была дополнена реакциями с участием электронов и ионов (табл. 7.2).

Таблица 7.2 – Ионно-молекулярные реакции. Константы реакций $k=A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/T)$ даны в единицах $cm^3 \text{ молекула}^{-1} s^{-1}$ или $cm^6 \text{ молекула}^{-1} s^{-1}$.

Реакция	A	n	E _a	Ссылки
1. He ⁺ + e → He	2.0•10 ⁻¹²			[470]
2. He ⁺ + e + e → He + e	1.403•10 ⁻⁸	-4.5		[471]
3. He ⁺ + e + M → M + He	3.12•10 ⁻²³	-1.5		[471]
4. He ⁺ + H ₂ → H ⁺ + H + He	8.3•10 ⁻¹⁴			[472]
5. He ⁺ + C ₂ → C ⁺ + C + He	8.3•10 ⁻¹⁴			[472]*
6. He ⁺ + H + He → He + H + He	2.0•10 ⁻²⁵	-2.5		[473]
7. He ⁺ + C → C ⁺ + He	5.0•10 ⁻¹¹			[473]**
8. He ⁺ + H → H ⁺ + He	5.0•10 ⁻¹¹			[473]**
9. He ⁺ + He + He → He ₂ ⁺ + He	6.6•10 ⁻³²			[470]
10. He ₂ ⁺ + e → He + He	1.0•10 ⁻⁸			[470]

*- по аналогии с реакцией 4.

** - по аналогии с реакцией He⁺ + O → O⁺ + He из [474].

Исходными данными для анализа кинетических процессов были: начальная температура в реакторе T_0 и конечная температура в момент осаждения T_f в расчетах принимались равными 8000 К (найденная из спектров излучения) и 1000 К (измеренная термопарой). Температура вдоль струи падает экспоненциально (разд.7.1). Давление варьировалось в широких пределах: $P = 350 - 710$ Торр. Время пролета реагирующей системы составило 1 с.

В качестве примера в табл. 7.3 и 7.4 приведен исходный состав смеси для давлений 350 и 710 Торр при расходе гелия, равном 0.75 г / с, и C₃H₈ - C₄H₁₀ – 0.1 г / с. Эволюция состава вне разрядного промежутка плазмотрона описывается в рамках подхода химической кинетики, поскольку состав в этих условиях для некоторых компонентов может быть, как неравновесным, так и частично равновесным.

Таблица 7.3 – Исходный состав смеси при $T_0 = 8000$ К и $P = 350$ Торр. Концентрации даны в мольных долях.

Частица	Концентрация	Частица	Концентрация	Частица	Концентрация
e	3.479•10 ⁻⁰³	H ₂	1.16•10 ⁻⁰⁶	H ₂ ⁺	4.43•10 ⁻⁰⁹
He	8.826•10 ⁻⁰¹	C ₂	9.27•10 ⁻⁰⁷	He ⁺	1.34•10 ⁻⁰⁹
H	8.278•10 ⁻⁰²	CH	4.18•10 ⁻⁰⁷	C ₂ H	3.57•10 ⁻¹¹
C	2.786•10 ⁻⁰²	C ₂ ⁺	8.93•10 ⁻⁰⁸	C ₂ ⁻	2.68•10 ⁻¹¹
C ⁺	3.216•10 ⁻⁰³	CH ⁺	8.86•10 ⁻⁰⁸	H ₃ ⁺	9.31•10 ⁻¹⁴
H ⁺	2.63•10 ⁻⁰⁴	H ⁻	5.25•10 ⁻⁰⁸	C ₂ H ₂	4.71•10 ⁻¹⁶

Таблица 7.4 – Исходный состав смеси при $T_0 = 8000$ К и $P = 710$ Торр. Концентрации даны в мольных долях.

Частица	Концентрация	Частица	Концентрация	Частица	Концентрация
e	$2.481 \cdot 10^{-3}$	H ₂	$2.37 \cdot 10^{-06}$	H ₂ ⁺	$6.23 \cdot 10^{-09}$
He	$8.834 \cdot 10^{-01}$	C ₂	$2.01 \cdot 10^{-06}$	He ⁺	$1.30 \cdot 10^{-10}$
H	$8.278 \cdot 10^{-02}$	CH	$8.78 \cdot 10^{-07}$	C ₂ H	$1.57 \cdot 10^{-10}$
C	$2.881 \cdot 10^{-02}$	C ₂ ⁺	$1.34 \cdot 10^{-07}$	C ₂ ⁻	$8.41 \cdot 10^{-11}$
C ⁺	$2.298 \cdot 10^{-03}$	CH ⁺	$1.29 \cdot 10^{-07}$	H ₃ ⁺	$2.67 \cdot 10^{-13}$
H ⁺	$1.820 \cdot 10^{-04}$	H ⁻	$7.61 \cdot 10^{-08}$	C ₂ H ₂	$4.71 \cdot 10^{-16}$

Анализ ведущих реакций показывает, что вклад реакций 9 и 10 с участием He²⁺ практически равен нулю. По сравнению с ионно-молекулярными реакциями с участием углерода и углеводородов ионы гелия оказывают незначительное влияние на конверсию смеси.

7.3.1 Эволюция состава продуктов конверсии смеси C₃H₈-C₄H₁₀/He вдоль оси потока

При экспоненциальном изменении температуры атомарный углерод быстро превращается в димер C₂, при том, что исходный состав, определенный из термодинамического равновесия, содержит около 3% атомарного углерода. На рис.7.8 показано изменение концентрации наиболее значимых компонентов смеси в зависимости от температуры по оси потока. За одну секунду пролета потока поведение компонента при трех значениях давления варьировалось незначительно.

На графике можно выделить три области. Высокотемпературная область характеризуется плато для частиц H и C₂. В низкотемпературной области продукты конверсии H₂ и C₂H₂ незначительно меняются со временем, а в переходной области состав претерпевают значительные изменения. Одинаковое распределение компонентов было описано в [475].

На рис. 7.9 показаны углеводородные компоненты, которые будут дополнительно проанализированы с точки зрения образования твердого углерода: C₄H₄, C₂H₂, C₄H₂ и C₆H₆. Как видно на рис. 7.8 и 7.9, при T = 3000–5000 К компоненты H и C₂ находятся в химическом равновесии, тогда как атомарный C отсутствует. При пониженных температурах (T ~ 1800 К) в химическом равновесии находятся компоненты C₂H₂ и H₂.

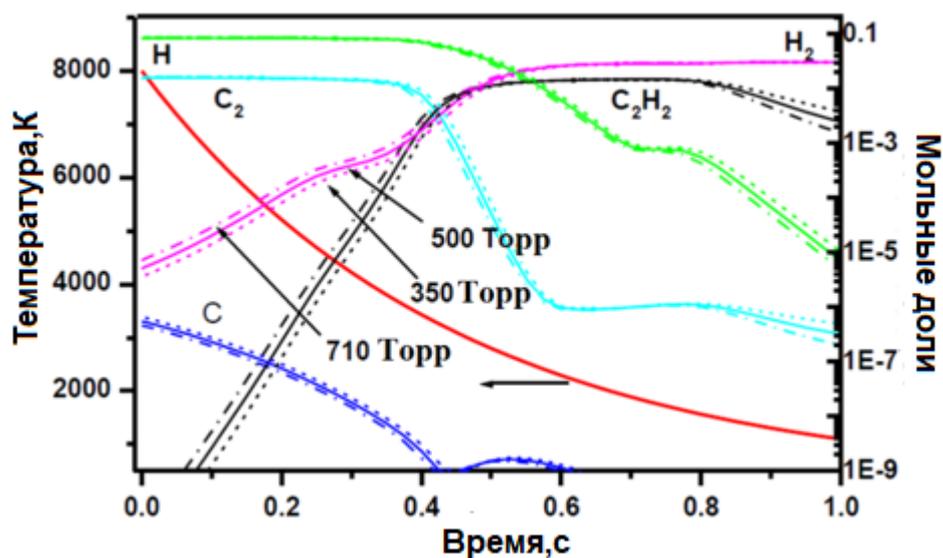


Рисунок 7.8 – Температура и концентрация отдельных компонентов для трех значений давлений. Скорость потока He составляет 0,75 г / с, а скорость потока ($C_3H_8 + C_4H_{10}$) составляет 0,1 г / с.

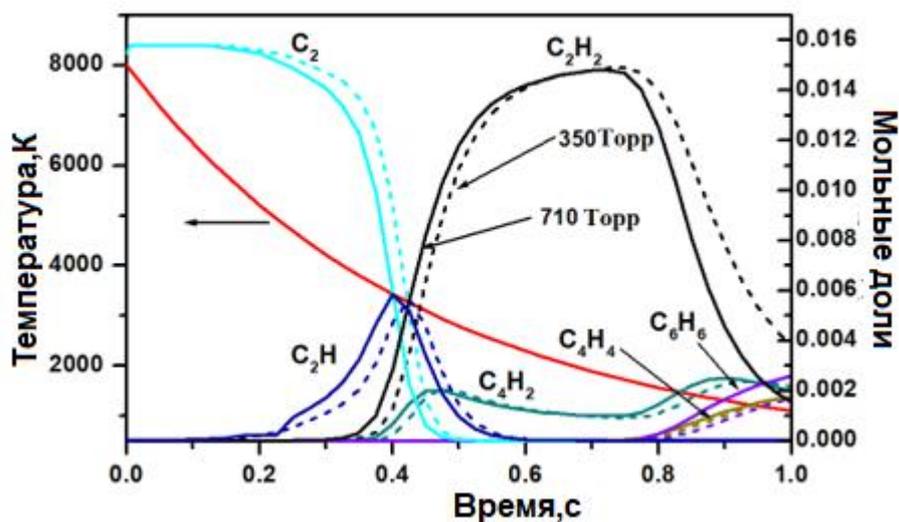


Рисунок 7.9 – Сравнение концентраций углеводородов для двух значений давления. Сплошные кривые - для $P = 710$ Торр, пунктирные - для $P = 350$ Торр. Расходы такие же, как на рис. 7.8.

7.3.2 Анализ газофазных предшественников конденсированного углерода при конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10}$ /He

Для определения возможных предшественников твердых углеродных частиц в газовой фазе была построена кривая температурной зависимости давления насыщенных паров C_2 по литературным данным и кривые парциального давления C_2 для давлений 350 Торр и 710 Торр (рис. 7.10). Из рисунка видно, что до 2500 К и выше 3500 К димер C_2 находится в химическом

равновесии. А область 2500-3500 К является переходной, так как в ней меняется компонентный состав углеродной системы.

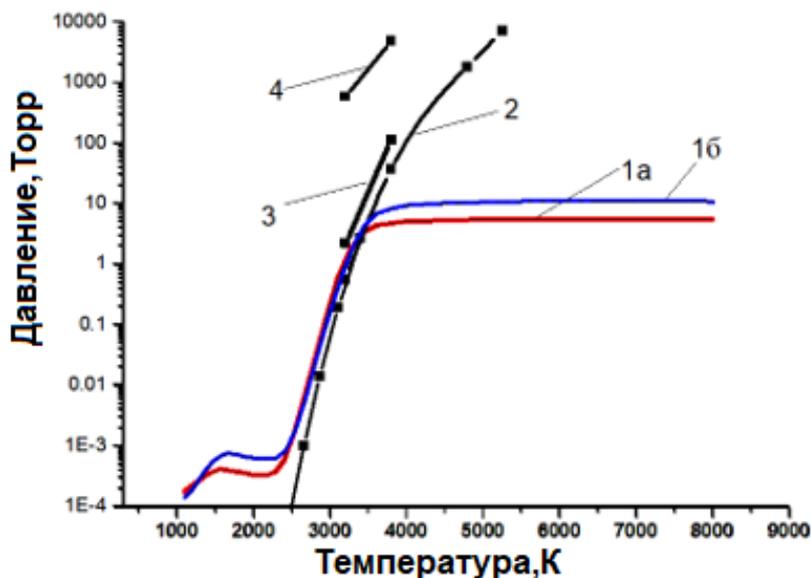


Рисунок 7.10 – Температурная зависимость давления. (1а) - парциальное давление C_2 при $P = 350$ Торр, (1б) - парциальное давление C_2 при $P = 710$ Торр. Давление насыщенного пара C_2 : (2) - [476], (3) - [477], (4) - [478].

На рисунке 7.11 показана температурная зависимость конкретных концентраций углеводородов. Анализ реакций показывает, что при высоких температурах ~ 8000 К кинетика C_2 определяется только обратимой реакцией $C + C + M \leftrightarrow C_2 + M$. Эта реакция поддерживает постоянную концентрацию C_2 , образующуюся непосредственно из атомарного углерода при разложении углеводородов. При $T \sim 6400$ К возрастает в реакциях роль C_2H . При этих температурах C_2 находится в химическом равновесии (рис. 7.11).

Вклад ведущих реакций в концентрациях C_2H и C_2 , а именно $(\Delta[C_2H])$ и $\Delta[C_2]$ (в cm^{-3}), которые были произведены или удалены каждой реакцией в течение выбранного времени (в рассматриваемом случае это $\Delta t = 25$ мс) в нормированных значениях приведено на рис. 7.12 и 7.13. Вклад определяется как сумма произведений концентраций участвующих компонентов, константы скорости и временного интервала (dt) при фиксированной температуре для времени Δt . Например, для реакции $A + B \rightarrow C + D$ с постоянной скоростью k_f

$$\Delta[A] = \sum_{\Delta t} d[A] = \sum_{\Delta t} k_f [A][B] dt.$$

С понижением температуры вклад реакции $C + C + M \leftrightarrow C_2 + M$ уменьшается. Димер C_2 участвует в наработке компонентов C_2H и C_2H_2 и его концентрация падает. В области насыщенных паров (см. рис.7.10) в интервале температур от 2500 до 3500 К образование C_2 протекает без реакции $C + C + M \leftrightarrow C_2 + M$ (концентрация C очень мала), но в реакциях с участием C_2H и C_2H_2

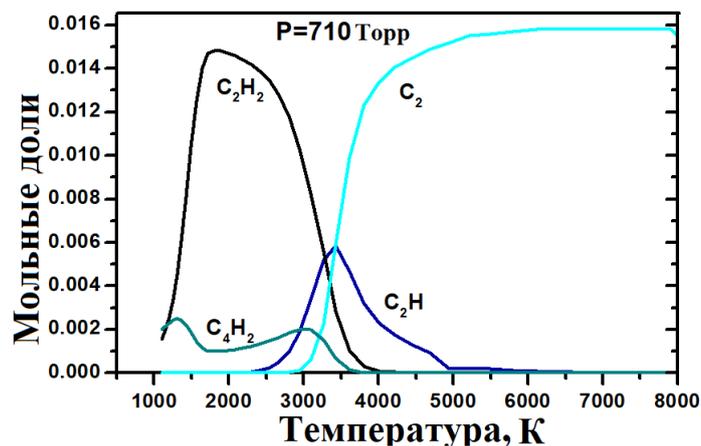


Рисунок 7.11 – Зависимость концентрации углеводорода от температуры.

. В работе [483] показано, что образование C₂ происходит преимущественно в реакции C₂H + C₂H → C₂H₂ + C₂; его вклад меньше, чем вклад реакции C₂H + H → C₂ + H₂. Остальные реакции приводят только к потерям C₂, поскольку вклад реакции C₂H + H → C₂ + H₂ в образование C₂ меньше, чем восстановление C₂ в реакции C₂ + H₂ → C₂H + H. Из этого следует, что «остатки» C₂ от концентрации, полученной при температуре 8000 К при разложении углеводородов, уменьшаются в интервале температур 2500–3500 К, но реакции (7а) и (6а) тормозят это уменьшение. Более того, накопление C₂ в этих реакциях приводит к пересыщению газофазного C₂ по сравнению с химическим равновесием в реакции C + C + M ↔ C₂ + M. Как видно на рис.7.10, в этом температурном диапазоне парциальное давление C₂ немного выше, чем у насыщенного пара. В результате избыток C₂ осаждается в виде твердого углерода. В этом диапазоне концентрация C₂ все еще довольно велика, хотя заметно падает (рис. 7.11). И в области T < 2500 К концентрация C₂ низка и находится в химическом равновесии (производство и потери равны), основная продукция идет в реакции C₂H₂ + M → C₂ + H₂ + M, и уменьшение реакции - C₂ + H₂ → C₂H + H. Следует отметить, что при более высоких температурах давление насыщенного пара значительно выше, чем парциальное давление C₂. По-видимому, образование твердой фазы затруднено, когда система поддерживает устойчивое химическое равновесие в газовой фазе, которое трудно нарушить, поскольку вклад реакции C + C + M ↔ C₂ + M в образование C₂ на один-три порядка больше, чем других реакций.

Таким образом, роль C₂H сводится к дополнительному приросту C₂, остающемуся от начальной концентрации, образовавшейся при T = 8000 К. В результате пересыщенный пар молекул C₂ образуется в интервале температур 2500–3500 К, а это приводит к твердофазному осаждению. До этих температур и ниже этого диапазона молекулы C₂ находятся в химическом равновесии (потери и наработка C₂ равны).

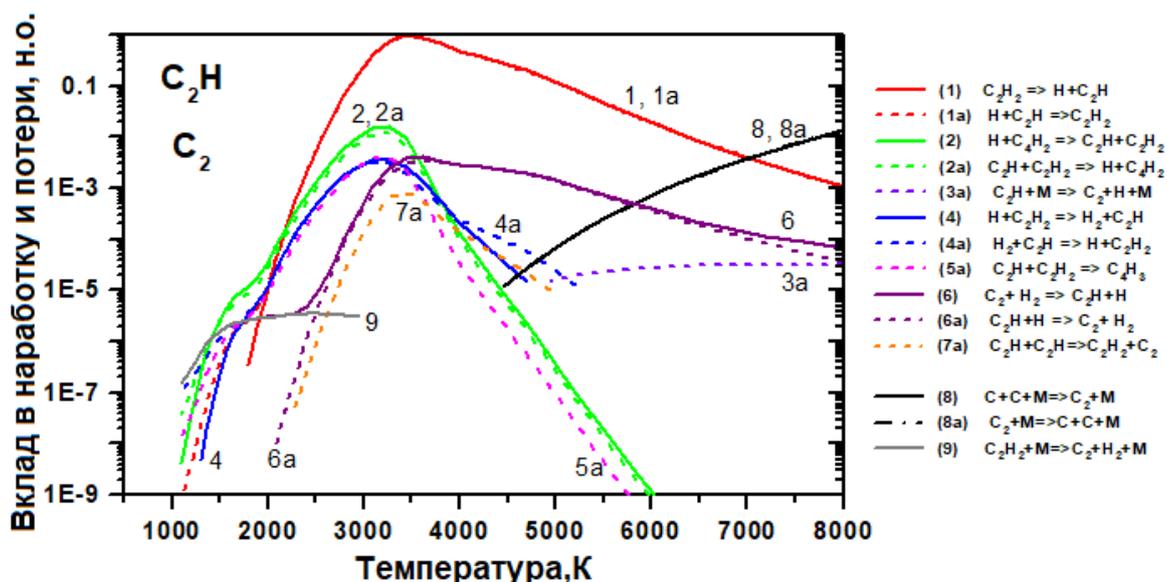


Рисунок 7.12 – Вклад указанных на рисунке реакций в наработку и потери компонента C_2H во всем диапазоне исследуемых температур. Сплошные кривые относятся к прямым реакциям (наработка), пунктир – обратные реакции (потери). Также указан вклад в наработку и потери для C_2 (реакции 8, 8a, 9). Вклад каждой реакции нормирован на наибольший вклад, который дает реакция $C_2H_2=H+C_2H$ (прямая и обратная), (нормализованный объем). $P=710$ Торр.

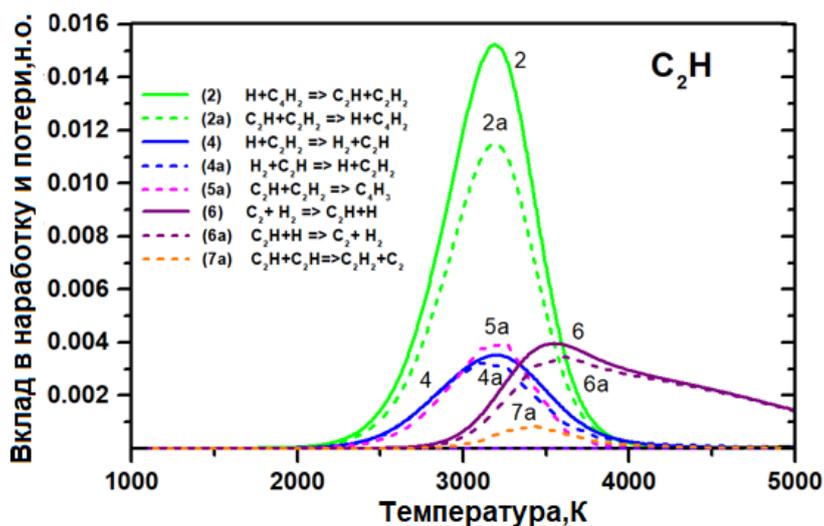
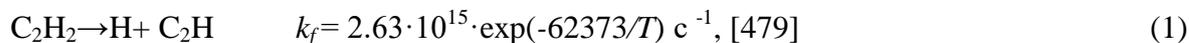
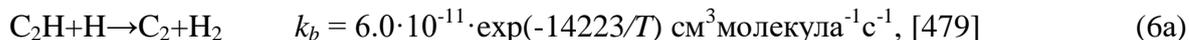
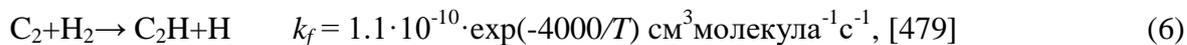


Рисунок 7.13 – Вклад реакций в наработку и потери C_2H в интервале температур 1000–5000 К. Сплошные кривые - прямые реакции (наработка), пунктирные линии - обратные реакции (потери). $P = 710$ Торр.

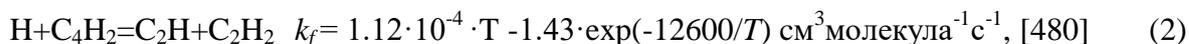
Сравнение реакций на рис.7.12 и 7.13 показывает их роль в кинетике C_2H в разных диапазонах температур. Как видно на рис. 7.12, реакции



находятся в равновесии: сколько C_2H образовалось из C_2H_2 , столько и израсходовалось на образование C_2H_2 в обратной реакции, их вклады на один-два порядка больше, чем вклады других реакций при $T > 2500$ К. Поэтому в образование компонента C_2H дают вклад все остальные реакции, указанные на рис. 7.12. Основной вклад в концентрацию C_2H в области температур выше 4000 К дают следующие реакции



В интервале температур 2500–3500 К основной вклад в C_2H дает реакция с участием диацетилена C_4H_2 , концентрация которого достигает 0,2% (см. Рис. 7.11):



Ниже температуры $T = 2500$ К концентрация C_2H мала, и вклад реакций с участием C_2H также невелик. При более резком понижении температуры в тракте интервал температур 2500–3500 К будет более растянут во времени, и тогда будет больше времени для образования наночастиц.

Таким образом, было проведено моделирование химической кинетики для смеси He- C_3H_8 - C_4H_{10} с целью определить механизм образования предшественников – димеров C_2 – в газовой фазе и температурный диапазон их появления и осаждения с учетом кривой насыщенных паров для C_2 , построенных на основе литературных данных. Показано, что основная роль в дополнительной наработке C_2 к той, что осталась от начальной концентрации, образованной при $T=8000$ К, принадлежит реакциям с участием C_2H . В результате этих реакций образуется перенасыщенный пар из молекул C_2 в диапазоне температур 2500-3500 К, и это приводит к выпадению твердой фазы. До этих температур и ниже этого диапазона молекулы C_2 находятся в химическом равновесии (наработка C_2 в прямых и обратных реакциях одинакова).

7.4 Модель химической кинетики процесса конверсии смеси CH_4/N_2

В экспериментах по синтезу углеродных наноструктур при конверсии метана в азотной плазме было обнаружено, что при минимальном давлении 100 Торр и предельно высоком давлении 710 Торр образуются N-УНТ, а при промежуточных давлениях $P = 150$ и 350 Торр формируется N-графен. Для исследования этого эффекта было проведено моделирование химической кинетики процесса конверсии смеси CH_4/N_2 , целью которого было определить состав смеси в газовой фазе с учетом профиля температур в проточном тракте. Для этого как и в разд 7.3

использовалась схема реакций программы РАДИКАЛ [248], к которой были добавлены реакции с участием ионов и электронов, а также высокотемпературные реакции с участием атома С и димера углерода C₂.

В качестве начальных условий были приняты: начальная температура $T_0 = 9500$ К найдена из спектров излучения (разд.3), конечная температура, измеренная термопарой, составила 1000 К. Согласно разд. 7.1 температура вдоль струи в тракте падает экспоненциально. Время прохождения потоком тракта составило 1 с. Давление в расчетах варьировалось в широких пределах, как и в экспериментах: $P = 100-710$ Торр. Соотношение между метаном и азотом составляло $N_2: CH_4 = 7: 3$ или $7,4: 2,6$.

В разрядном промежутке плазмотрона метан и частично молекулярный азот быстро разлагаются. Продукты разложения, взаимодействуя друг с другом, приводят к другому составу, который считался термодинамически равновесным и являлся начальным условием для расчетов химической кинетики. Начальный состав приведен в таблице 7.5

Таблица 7.5 – Начальный состав смеси при $T_0=9500$ К и $P=100$ Торр. Концентрация дана в мольных долях.

Частица	Концентрация	Частица	Концентрация	Частица	Концентрация
e	$5.412 \cdot 10^{-2}$	N ₂ ⁺	$6.040 \cdot 10^{-6}$	C ₂ ⁺	$1.480 \cdot 10^{-7}$
N	$4.888 \cdot 10^{-1}$	NH	$4.520 \cdot 10^{-6}$	H ₂ ⁺	$8.550 \cdot 10^{-8}$
H	$3.443 \cdot 10^{-1}$	H ₂	$1.920 \cdot 10^{-6}$	CN ⁻	$4.840 \cdot 10^{-10}$
C	$5.835 \cdot 10^{-2}$	NH ⁺	$1.230 \cdot 10^{-6}$	H ₂ CN	$9.730 \cdot 10^{-11}$
C ⁺	$2.984 \cdot 10^{-2}$	CN ⁺	$8.270 \cdot 10^{-7}$	C ₂ ⁻	$9.810 \cdot 10^{-12}$
N ⁺	$1.573 \cdot 10^{-2}$	H ⁻	$5.320 \cdot 10^{-7}$	C ₂ H	$3.810 \cdot 10^{-12}$
H ⁺	$8.538 \cdot 10^{-3}$	CH	$4.310 \cdot 10^{-7}$	H ₃ ⁺	$4.620 \cdot 10^{-13}$
N ₂	$3.220 \cdot 10^{-4}$	CH ⁺	$4.150 \cdot 10^{-7}$	C ₂ H ₂	$1.790 \cdot 10^{-17}$
CN	$1.320 \cdot 10^{-5}$	C ₂	$2.690 \cdot 10^{-7}$		

7.4.1 Ионно-молекулярные реакции, протекающие при конверсии смеси CH₄/N₂

Исходя из начального ионного состава плазмы, на основе литературных данных была составлена схема реакций между ионами, электронами и нейтральными частицами. Ионы C₂⁻ и H₃⁺ не учитывались из-за их малой концентрации. В Таблице 7.6 приведен список реакций с участием 12 положительных, 2-х отрицательных ионов и электронов,

Таблица 7.6 – Ионно-молекулярные реакции. Константы реакций $k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a / T)$ даны в единицах $\text{см}^3 \text{молекула}^{-1} \text{с}^{-1}$ или $\text{см}^6 \text{молекула}^{-1} \text{с}^{-1}$.

Реакции	A	n	E _a	сСсылка
1. $\text{C}^+ + \text{e} + \text{e} = \text{C} + \text{e}$	$1.403 \cdot 10^{-8}$	-4.5		[471]
2. $\text{C}^+ + \text{M} + \text{e} = \text{C} + \text{M}$	$3.12 \cdot 10^{-23}$	-1.5		[471]
3. $\text{C}^+ + \text{H}_2 = \text{CH}^+ + \text{H}$	$1.2 \cdot 10^{-16}$			[472]
4. $\text{C}_2^+ + \text{e} = \text{C} + \text{C}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$	-0.5		[481]
5. $\text{C}_2^+ + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}^+ + \text{H}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$			[472]
6. $\text{CH}^+ + \text{e} = \text{C} + \text{H}$	$1.65 \cdot 10^{-6}$	-0.42		[481]
7. $\text{CH}^+ + \text{H} = \text{C}^+ + \text{H}_2$	$7.5 \cdot 10^{-10}$			[472]
8. $\text{CH}^+ + \text{N} = \text{CN}^+ + \text{C}$	$1.9 \cdot 10^{-10}$			[472]
9. $\text{CN}^+ + \text{e} = \text{C} + \text{N}$	$7.83 \cdot 10^{-6}$	-0.55		[481]
10. $\text{C}_2\text{H}^+ + \text{N} = \text{CH}^+ + \text{CN}$	$9.5 \cdot 10^{-11}$			[472]
11. $\text{N}_2^+ + \text{e} = \text{N} + \text{N}$	$4.85 \cdot 10^{-6}$			[471]
12. $\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2 = \text{N}_4^+ + \text{N}_2$	$5 \cdot 10^{-29}$			[471]
13. $\text{N}_4^+ + \text{e} = \text{N}_2 + \text{N}_2$	$3.46 \cdot 10^{-5}$	-0.5		[471]
14. $\text{N}_2^+ + \text{N} + \text{N}_2 = \text{N}_3^+ + \text{N}_2$	$0.2 \cdot 10^{-29}$		-400	[471]
15. $\text{N}_3^+ + \text{e} = \text{N}_2 + \text{N}$	$3.46 \cdot 10^{-6}$	-0.5		[471]
16. $\text{N}^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2 = \text{N}_3^+ + \text{N}_2$	$0.9 \cdot 10^{-29}$		-400	[471]
17. $\text{N}^+ + \text{N} + \text{M} = \text{N}_2^+ + \text{M}$	$1 \cdot 10^{-29}$			[471]
18. $\text{N}_3^+ + \text{N} = \text{N}_2^+ + \text{N}_2$	$6.6 \cdot 10^{-11}$			[471]
19. $\text{N}_4^+ + \text{N} = \text{N}^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2$	$1 \cdot 10^{-11}$			[471]
20. $\text{N}_2^+ + \text{N} = \text{N}^+ + \text{N}_2$	$2.4 \cdot 10^{-15}$	1		[471]
21. $\text{N}^+ + \text{e} + \text{e} = \text{N} + \text{e}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	-4.5		[471]
22. $\text{N}^+ + \text{M} + \text{e} = \text{N} + \text{M}$	$3.12 \cdot 10^{-23}$	-1.5		[471]
23. $\text{N}^+ + \text{H}_2 = \text{NH}^+ + \text{H}$	$5 \cdot 10^{-10}$			[472]
24. $\text{NH}^+ + \text{e} = \text{N} + \text{H}$	$7.45 \cdot 10^{-7}$	-0.5		[481]
25. $\text{H}^+ + \text{e} + \text{e} = \text{H} + \text{e}$	$1.403 \cdot 10^{-8}$	-4.5		[471]
26. $\text{H}^+ + \text{M} + \text{e} = \text{H} + \text{M}$	$3.12 \cdot 10^{-23}$	-1.5		[471]
25. $\text{H}_2^+ + \text{e} + \text{e} = \text{H}_2 + \text{e}$	$1.403 \cdot 10^{-8}$	-4.5		[471]
26. $\text{H}_2^+ + \text{M} + \text{e} = \text{H}_2 + \text{M}$	$3.12 \cdot 10^{-23}$	-1.5		[471]
27. $\text{H}_2^+ + \text{e} = \text{H} + \text{H}$	$2.25 \cdot 10^{-6}$	-0.4		[481]
28. $\text{H}_2^+ + \text{H} = \text{H}^+ + \text{H}_2$	$2.4 \cdot 10^{-15}$	1		[471]*
29. $\text{H} + \text{H}^- = \text{H}_2 + \text{e}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$			[482]
30. $\text{H} + \text{CN}^- = \text{HCN} + \text{e}$	$8 \cdot 10^{-10}$			[483]

*- по аналогии в реакции 20

Для анализа химических реакций и эволюции их компонентов с изменением температуры по струи составлены диаграммы, определяющие кинетику выбранного компонента при $T_0 = 9500$ К и $P = 100$ Торр за промежутки времени, равным $t = 1$ мс и начальной концентрации электронов $n_e = 1.088 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Согласно диаграммам в [475] многие ионы рекомбинируют с образованием нейтральных компонентов за десятки и сотни микросекунд. Концентрация электронов

уменьшается медленнее, но скорость потерь электронов растет с понижением температуры. Через несколько миллисекунд роль ионов в химической кинетике становится незначительной. С увеличением давления процессы рекомбинации ускоряются.

7.4.2 Эволюция состава продуктов конверсии смеси CH_4/N_2 вдоль оси потока

На рис. 7.14 (а) и (б) показано изменение концентрации наиболее значимых компонентов смеси с учетом температурной зависимости по оси. В высокотемпературной части графика наблюдается плато в поведении частиц H , C_2 , CN ; затем переходная часть с изменением состава; и в низкотемпературной части продукты конверсии H_2 , HCN и C_2H_2 несколько меняются во времени. Бензол на момент осаждения еще не достиг своего максимального значения. Кроме этих продуктов в смеси с заметной концентрацией на уровне 10^{-7} - 10^{-5} мольных долей присутствуют C_4H_4 , C_2H_4 , CH_4 , C_4H_2 , C_2H_3 . Для давления $P = 710$ Торр высокотемпературная часть уменьшилась на 50 мс до 0,4 мс по сравнению с давлением $P = 100$ Торр, что объясняется интенсификацией процессов с участием третьего тела. На рисунках 7.14 (а) и (б) видно, что при $T = 3000$ – 5000 К в отличие от компонентов C и N , компоненты CN , H , C_2 находятся в химическом равновесии, а при $T \sim 1800$ К находятся в химическом равновесии компоненты HCN , C_2H_2 , H_2 .

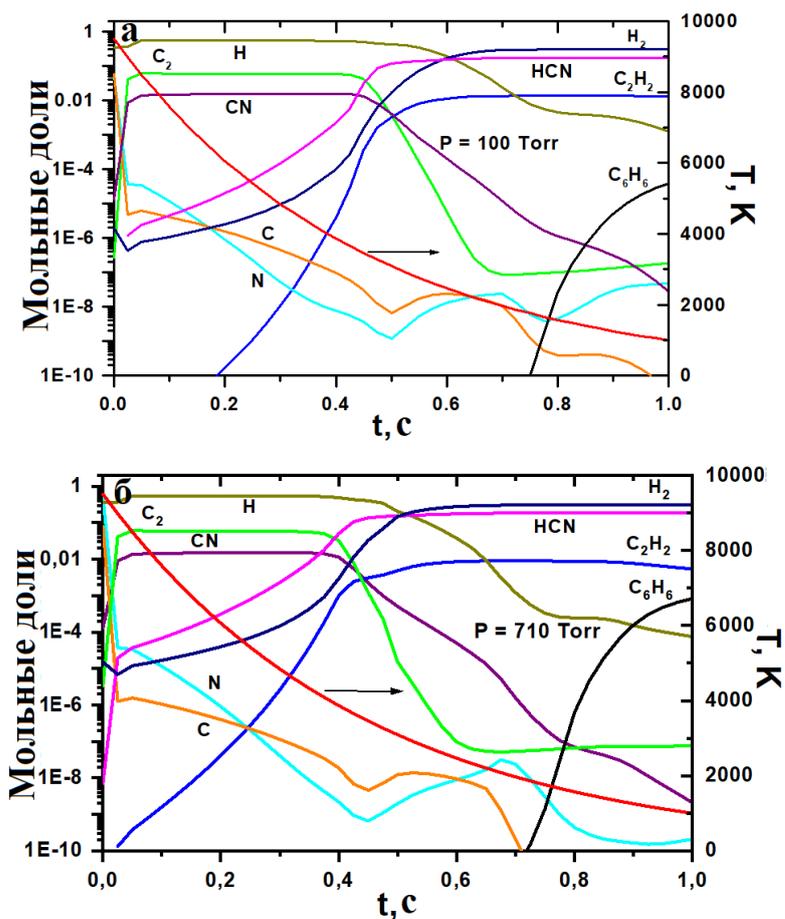


Рисунок 7.14 – Эволюция состава смеси по оси при минимальном (а) и максимальном (б) давлениях.

При понижении температуры до 1000 К в течении секунды конечными продуктами конверсии стали компоненты H_2 , HCN, C_2H_2 и C_4H_4 с концентрациями от долей процента до нескольких десятков процентов.

Особенность исходного состава смеси (азот и метан) и высокие температуры приводят к необходимости учитывать высокотемпературные реакции с участием атома С и димера C_2 . В начальный момент времени С сразу образует C_2 , который реагирует с молекулярным азотом, образуя два радикала CN. Концентрация CN быстро увеличивается, и в течение 50 мс достигает насыщения. Согласно расчетам цикл с образованием C_2 и CN продолжается до тех пор, пока концентрации С и N не уменьшатся до значений 10^{-5} и ниже. В этом случае в основном только две реакции $CN + CN \Rightarrow N_2 + C_2$ (1) и $N_2 + C_2 \Rightarrow CN + CN$ (2) определяют равновесное поведение CN. Константы скорости реакции с участием C_2 и CN представлены в таблице 7.7.

Таблица 7.7– Константы скорости высокотемпературных реакций с участием C_2 и CN. Константы скорости реакции выражены в единицах $см^3 \text{молекула}^{-1} \text{с}^{-1}$ или $см \text{молекула}^{-1} \text{с}^{-1}$, $k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/T)$.

№	Реакция	A	n	E_a	Ссылка
1	$N_2 + M = N + N + M$	$3.82 \cdot 10^5$	-3.5	113240	[479]
2	$N + N + M = N_2 + M$	$7.17 \cdot 10^{-32}$	-0.5		[479]
3	$C_2 + M = C + C + M$	$6.1794 \cdot 10^{-10}$		69823	[479]
4	$C + C + M = C_2 + M$	$4.9668 \cdot 10^{-27}$	-1.6		[479]
5	$N_2 + C = N + CN$	$8.69 \cdot 10^{-11}$		22600	[479]
6	$N + CN = N_2 + C$	$9.8 \cdot 10^{-10}$	-0.4		[484]
7	$CN + C = C_2 + N$	$8.306 \cdot 10^{-11}$		13000	[484]
8	$CN + M = N + C + M$	$6.29 \cdot 10^{-10}$		71000	[479]
9	$N_2 + C_2 = CN + CN$	$2.49 \cdot 10^{-11}$		21000	[484]
10	$CN + CN = N_2 + C_2$	$2.66 \cdot 10^{-09}$		21638	[479]

Из анализа полученных результатов следует, что при таких низких концентрациях атомов С и N эти компоненты не могут участвовать в образовании твердого углерода, легированного атомами N. Это связано с особенностями эксперимента. Если температура достаточно низкая (~ 1000 К и ниже), что характерно для микроволновых [485] или разрядов постоянного тока [486], то концентрация атомов N и C в результате диссоциации азота и метана, возбужденными молекулами азота или электронами, были бы большими из-за незначительной роли реакций (1) и (2). При высоких температурах, но в отсутствие N_2 , концентрация атомов С и димеров C_2 была бы высокой, что было важно авторам [118] для создания своей модели зарождения и образования слоев графена.

Таким образом, были идентифицированы основные реакции, определяющие кинетику HCN и C_2H_2 . В зависимости от температуры варьируется вклад этих реакций в образование компонентов HCN и C_2H_2 .



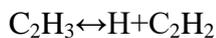
$$k_f = (3.2 \cdot 10^{-20}) \cdot T^{2.87} \cdot \exp(-820/T) \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, [479]$$

$$k_b = (6.2 \cdot 10^{-10}) \cdot \exp(-12500/T) \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, [479]$$



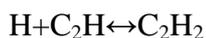
$$k_f = (8.3 \cdot 10^{-25}) \cdot T^2 \cdot \exp(-521/T) \text{ см}^6 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, [479]$$

$$k_b = 593 \cdot T^{2.6} \cdot \exp(-62845/T) \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, [479]$$



$$k_f = (2.0 \cdot 10^{14}) \cdot \exp(-19972/T) \text{ с}^{-1}, [479]$$

$$k_b = (9.14 \cdot 10^{-12}) \cdot \exp(-1215/T) \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, [479]$$



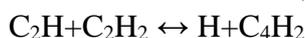
$$k_f = 3.0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, [479]$$

$$k_b = (2.63 \cdot 10^{+15}) \cdot \exp(-62373/T) \text{ с}^{-1}, [479]$$



$$k_f = (1.0 \cdot 10^{-10}) \cdot \exp(-14000/T) \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, [480]$$

$$k_b = (1.38 \cdot 10^{-14}) \cdot T^{0.866} \cdot \exp(300/T) \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, [480]$$

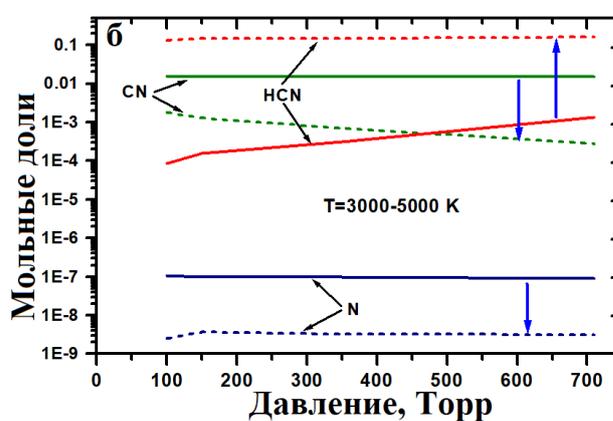
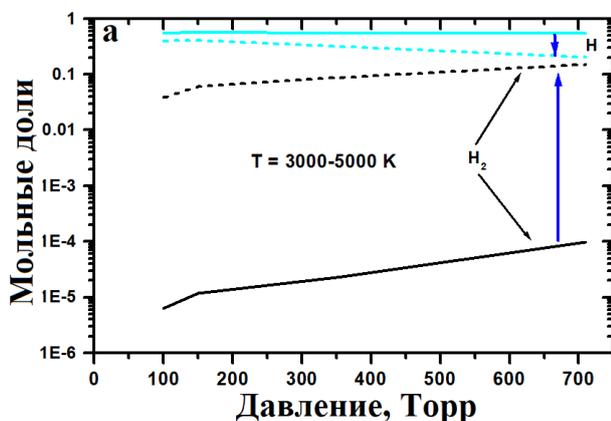


$$k_f = 5.0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, [480]$$

$$k_b = (1.121 \cdot 10^{-04}) \cdot T^{1.43} \cdot \exp(-12600/T) \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, [480]$$

7.4.3 Исследование влияния давления на состав продуктов конверсии смеси CH_4/N_2

В настоящее время существует несколько гипотез о температурном режиме нуклеации. Согласно статье [118], для зарождения и роста графеновых чешуек требуются высокие температуры в диапазоне 3000-5000 К. Это было получено экспериментально и путем моделирования. В [166] предполагается, что нуклеация происходит при $T \sim 1800$ К. Для сравнения состава конверсии при разных давлениях были построены зависимости концентраций основных компонентов от давления в моменты времени, соответствующие указанным температурам, и представлены на рисунках 7.15 и 7.16.



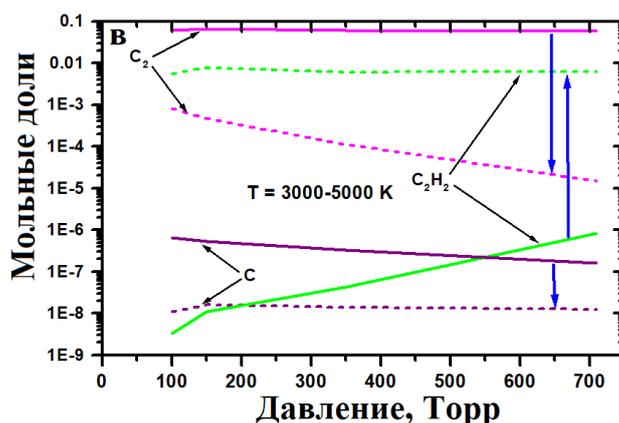


Рисунок 7.15 – Состав продуктов конверсии в зависимости от давления для двух температур: $T = 5000\text{ K}$ - сплошная линия, $T = 3000\text{ K}$ - пунктирная линия. Направление синих стрелок указывает направление снижения температуры (а-в)..

Все зависимости концентраций от давления ведут себя монотонно. На основании этих расчетов невозможно объяснить получение различных продуктов нуклеации при осаждении в эксперименте. Возможно, учет распределения компонентов по реактору, т.е. решение задачи в двумерном приближении с использованием уравнений Навье-Стокса с получением полей скорости и траектории, даст ответ на вопрос: почему небольшое изменение давления со 100 Торр до 150 Торр дает разные продукты нуклеации. Следует отметить, что в этих условиях определенную роль может играть величина вкладываемой в газ энергии, поскольку характер ВАХ характеристики изменяется с увеличением давления (рис.2. 11).

Таким образом, в результате нольмерных расчетов получена химико-кинетическая модель, описывающая процессы, инициированные конверсией смеси N_2/CH_4 для различных давлений с учетом экспоненциального изменения температуры в тракте.

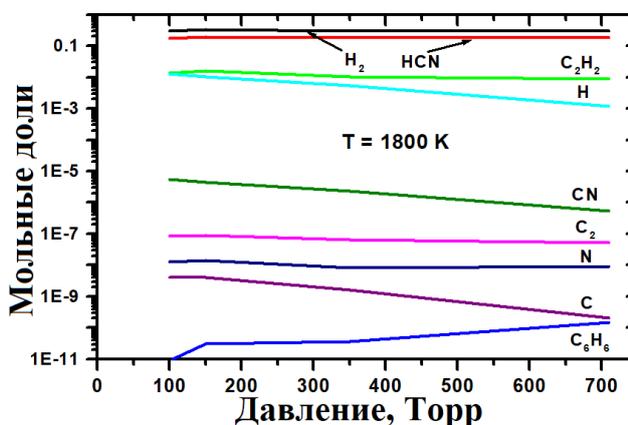


Рисунок 7.16 – Состав продуктов конверсии в зависимости от давления при $T \sim 1800\text{ K}$.

Выявлены три температурных диапазона с принципиально разным составом смеси. Показана важная роль реакций с участием частиц C и C_2 с N_2 и N . Присутствие молекулярного азота и метана приводит к быстрому образованию CN и C_2 при высокой температуре $\sim 9500\text{ K}$, а

концентрация атомов N и C уменьшается на несколько порядков. Высокая концентрация CN и низкая концентрация атомов N подтверждаются спектрами излучения, полученными в эксперименте. Это отличает эти результаты от результатов, полученных в других исследованиях со смесями без азота, содержащими инертный газ, или в работах с низкотемпературными условиями, где были получены высокие концентрации C и N.

При понижении температуры до 1000 К через одну секунду конечными продуктами превращения были компоненты H_2 , HCN, C_2H_2 , C_4H_4 с концентрациями от долей процентов до нескольких десятков процентов. Эти расчеты коррелируют с экспериментальными данными, полученными при исследовании образцов методом масс-спектропии (рис.5.47).

Список реакций для нейтральных компонентов дополнен ионно-молекулярными и ион-электронными реакциями, составленными из различных литературных источников. Эти реакции важны в начальное время, приводя к увеличению концентрации ряда компонентов.

Расчеты не выявили немонотонности состава продуктов конверсии в газовой фазе в зависимости от давления. На основании этих расчетов невозможно объяснить получение различных продуктов нуклеации в эксперименте при осаждении. Результаты этой работы могут быть полезны для обоснования модели образования различных продуктов нуклеации, приведенных в литературе, или для разработки новых.

7.5 Выводы к главе 7

1. Термодинамический расчет систем плазмохимических процессов показал, что температурный профиль вдоль оси и по радиусу плазменного потока и профиль скоростей зависят от давления, типа прекурсора и геометрии тракта на выходе из реактора. Показано, что при коническом канале концентрация углеводородов на выходе из реактора и конденсированного углерода существенно больше, чем при использовании цилиндрического канала. Найдена корреляция между температурным профилем и содержанием конденсированного углерода.

2. Установлено, что при пиролизе пропан-бутановой смеси в плазменных струях гелия и аргона образование конденсированного углерода и превращения атомарного водорода в молекулярный происходит в интервале от 2000 К до 3200 К.

3. Давление в реакторе влияет на время пребывания газообразных кластеров в области нуклеации, что приводит к изменению условий роста графеновых слоев. При пиролизе ацетилена в плазме гелия при 150 Торр временной интервал короче, чем при 710 Торр.

4. Показано, что при разложении прекурсоров углерода с разным содержанием водорода (метана (1:4), ацетилена (1:1) и пропан-бутановой смеси (1:2.6)) меняется профиль температуры вдоль оси и по радиусу струи, что приводит к различию в компонентном составе плазменной

струи. Наиболее высокая плотность заряженных частиц при конверсии смеси C_2H_2/He , в два раза меньше при использовании $C_3H_8 - C_4H_{10}/He$ и в три раза ниже при конверсии смеси CH_4/He .

5. Смоделирована химическая кинетика процесса конверсии смеси $He/C_3H_8-C_4H_{10}$. На ее основе был определен температурный диапазон и механизм образования конденсированных предшественников углерода - димеров C_2 - в газовой фазе. Найдено, что основная роль в дополнительном образовании молекул C_2 принадлежит реакциям с участием C_2H . В результате этих реакций в интервале температур 2500–3500 К образуется пересыщенный углеродный пар, что приводит к выделению твердой фазы. Показано, что до 3500 К и ниже 2500 К молекулы C_2 находятся в химическом равновесии. Если температура в канале понижается более резко (охлаждение происходит быстро), то интервал температур 2500–3500 К будет более расширен во времени, и тогда будет больше времени для образования углеродных наноструктур.

6. Предложена химико-кинетическая модель, описывающая процессы, инициированные конверсией смеси N_2/CH_4 . Согласно модели при конверсии смеси наблюдается три температурных диапазона с принципиально разным составом газовых компонентов. Показана важная роль реакций с участием частиц C и C_2 с N_2 и N в высокотемпературной области.

7. Исследования влияния давления на состав компонентов не выявили немонотонности состава продуктов конверсии смеси N_2/CH_4 в газовой фазе в зависимости от давления.

8. Дополнен список реакций в схеме РАДИКАЛ [248] для нейтральных компонентов ионно-молекулярными и ион-электронными реакциями.

ГЛАВА 8. СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Для эффективного решения большого числа проблем в различных высокотехнологичных отраслях, таких как электроника (наноэлектроника), малая энергетика, авиакосмическая и оборонная промышленность, машиностроение применяются композиционные материалы. По сравнению с металлическими материалами композиты обладают комплексом уникальных свойств и имеют ряд преимуществ при высоких температурах, механических нагрузках, коррозионной, эрозивной, химической стойкости, электро и теплопроводности. В данной главе приведены данные по применению синтезированных в плазменных струях углеродных наноструктур (УНС) в составе чернил для 2D печати элементов микросхем на гибких носителях, электродов суперконденсатора, газодиффузионных воздушных катодов топливного элемента и высокотемпературной керамики. Продемонстрирована совместимость свойств, синтезированных углеродных наноструктур, с современными технологиями композитов.

8.1 Создание суспензий из графена, углеродных нанотрубок и нановолокон

На практике наноразмерные частицы обычно используют в составе суспензий. Так, синтезированные в плазменных струях образцы УНС представляют собой пудру, которую сложно распределить среди более крупных частиц в композите. С этой целью были проведены исследования по созданию суспензий из этой пудры. Одним из требований к суспензии является ее устойчивость. Устойчивость суспензии обеспечивается конкретным размером агрегатов, который, как правило, достигается ультразвуковой обработкой.

Для определения первичных размеров агрегатов из наночастиц в жидкости и последующего их контроля был применен метод динамического рассеяния света.

8.1.1 Исследование размера исходных агрегатов из графена в этаноле

Для применения синтезированных графеновых материалов (см. раздел 5) в составе графеновых чернил проведены измерения размеров исходных агрегатов, которые образуются из этих материалов в жидкости. Это связано с основным требованием в 2D – печатных технологиях к используемым материалам: должен быть минимальный разброс частиц по размерам и толщине в суспензиях [487] и латеральный размер монослоя должен быть менее 400 нм [488].

По технологии динамического рассеяния света (*DLS*) в жидкостях проведено измерение среднего размера графеновых частиц (гидродинамического диаметра) в этиловом спирте на

анализаторе размера частиц LITESIZER 500 (полупроводниковый лазер 658 нм) фирмы Anton Paar GmbH, Австрия. Время анализа дисперсной фазы составило 60 мин.

Принцип измерения DLS основан на многократной записи (прогон) рассеяния света движущейся частицей. Сравнение этих записей друг с другом показывает, насколько частицы переместились в период времени между каждой записью (т.е. как быстро они двигаются). Исходя из данной информации, рассчитывается средний размер частиц, а также их распределение по размерам.

Из ряда исследованных образцов графена для демонстрации выбраны наиболее контрастные результаты измерений. В таблице 8.1 представлены условия синтеза выбранных образцов. Образец №1 синтезирован при пиролизе метана в плазме гелия, образец №2 - при пиролизе пропан-бутановой смеси в плазме Ar и образец №3 - при пиролизе пропан-бутановой смеси в плазме He (разд.5).

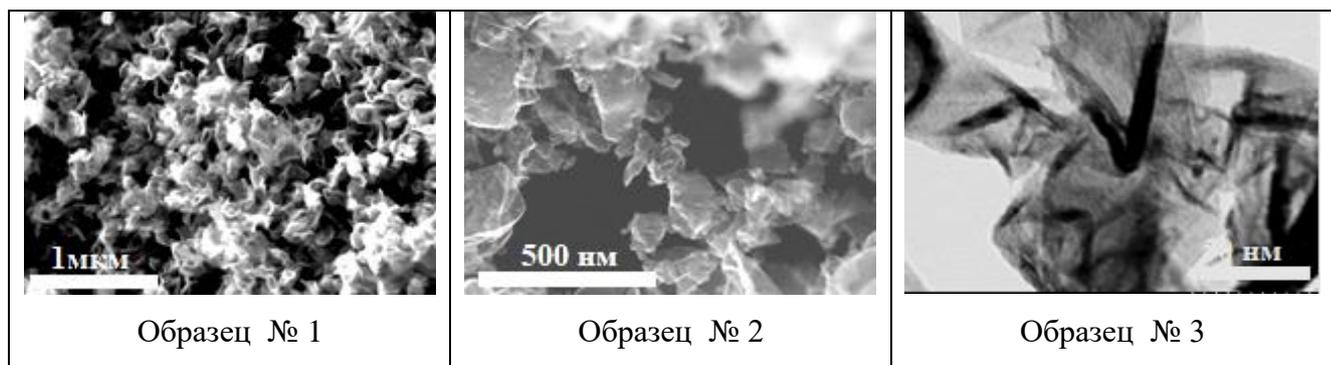
Таблица 8.1 – Условия синтеза образцов.

№ образца	Прекурсор		Плазмообразующий газ		Давление, Торр
	Расход, г/с		Расход, г/с		
1	CH ₄	0.01	He	0.75	350
2	C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀	0.11	Ar	3.5	500
3	C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀	0.1	He	0.75	350

На рисунке 8.1 даны электронно-микроскопические изображения образцов №1-3. Из рисунка видно, что хлопьевидные частицы этих образцов отличаются размерами и морфологией. Наибольшая дисперсия размеров характерна для образца №2. Полностью загнуты края у хлопьев образца №1. Наиболее тонкие частицы наблюдаются у образца №3. Известно, что в наибольшей степени агрегация присуща частицам более тонкой фракции, при этом совокупная крупность частиц в составе агрегата может соответствовать наиболее грубой фракции [489].

В приготовленных суспензиях для измерений размеров агрегатов соотношение графеновой пудры и этанола подобрано экспериментально, исходя из соотношения их объемов, так как слишком высокая или низкая концентрация твердых частиц может привести к искажению результатов измерения. Для создания взвеси в жидкой фазе непосредственно перед исследованием смесь обрабатывалась ультразвуком (УЗ) в течение 3-5 сек.

В табл. 8.2 и на рис.8.2 приведены результаты измерений размеров графеновых агрегатов из графеновой пудры, образовавшихся в этаноле. Из таблицы следует, что наименьший превалирующий гидродинамический радиус (2.1 мкм) частиц формируется для образца №3, а средний размер 4 мкм имеют частицы образца №2.



Образец № 1

Образец № 2

Образец № 3

Рисунок 8.1 – СЭМ изображение образцов, синтезированных при конверсии смеси: 1 – CH_4/He , 2 – $\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{Ar}$, 3 – $\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{He}$ (табл.8.1).

Таблица 8.2 – Распределение агрегатов частиц по размерам в этаноле.

№ образца	Температура, °С	Гидродинамический радиус частиц, мкм	Число измеренных прогонов	Радиус частиц, соответствующий максимуму интенсивности пика, мкм	Коэффициент диффузии излучения, Усл.ед.
1	25	2.935	18	2.915	0.1
2	25	4.173	23	4.102	0.1
3	25	2.198	18	1.8779	0.2

Согласно рис.8.2 наиболее узкое и интенсивное распределение частиц соответствует образцу №3, т.е. образец №3 имеет наименьшую дисперсию размеров и наименьший размер по сравнению с образцами №1 и №2.

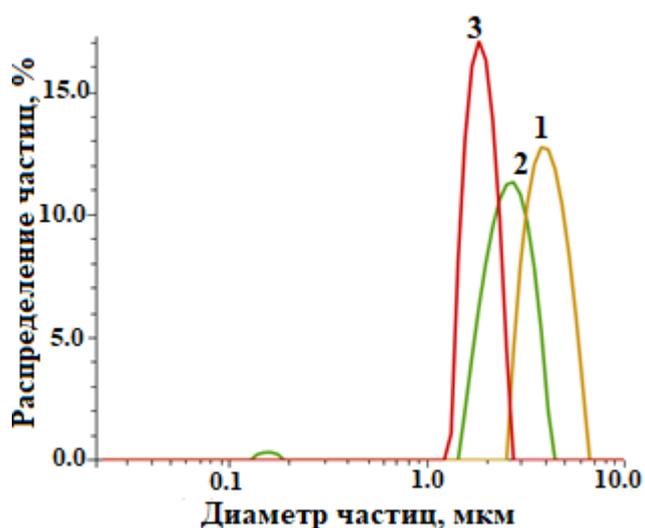


Рисунок 8.2 – Распределение по размерам в этаноле агрегатов из графеновых частиц, синтезированных при конверсии смеси: 1 – CH_4/He , 2 – $\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{Ar}$, 3 – $\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{He}$ (табл.8.1).

Таким образом, размер агрегатов из частиц графена и их распределение по размерам в жидкости коррелирует с условиями синтеза исходных частиц. Поэтому для создания чернильных суспензий использовались графеновые частицы, синтезированные при конверсии смеси C_3H_8 - C_4H_{10}/He , как наиболее соответствующие требованиям печатных технологий.

8.1.2 Создание устойчивых суспензий из графена, УНТ и УНВ с помощью ультразвука

Одна из проблем применения УНС в традиционных и новых технологиях заключается в равномерном распределении наночастиц по макрообъему. Простым способом считается, если использовать вместо порошка дисперсную систему (суспензию) с наноразмерными частицами в качестве твердой дисперсной фазы, что позволяет получить бóльшую суммарную поверхность твердой фазы. Основным требованием к суспензии является устойчивость к разделению системы на твердую и жидкую фазы в течение длительного времени.

Для получения устойчивой суспензии были проведены эксперименты с использованием в качестве жидкой дисперсионной среды воды, этанола и изопропилового спирта, в которую вводилась твердая фаза - УНС, синтезированные при пиролизе углеводородов в гелиевой плазме (разд.4-6). Полученные системы обрабатывались УЗ с частотой 20-44,5 кГц в интервале 30 сек – 60 мин. В табл.8.3 приведен состав суспензий графена, УНТ и УНВ и условия их обработки с помощью УЗ. После УЗО жидкость приобретала черный цвет, который в зависимости от частоты и времени обработки оставался черным или светлел. Вода не была включена в таблицу, так как при разных частотах облучения черные частицы УНС достаточно быстро всплывали на ее поверхность.

На рис 8.3 представлены фотографии 2-х пробирок с суспензиями УНТ в этаноле и изопропиловом спирте. Пробирка с меткой (1) – этанол, с меткой (2) – изопропанол. На фотографии (рис.8.3. (а)) видно, что при введении частиц в этанол, частицы собираются в агрегаты, после 1 мин УЗО при 44.5 кГц раствор приобретает черный цвет (рис.8.3.б). При выдержке суспензии в течение часа при комнатной температуре раствор начинает светлеть (рис.8.3.в). Следовательно, 1 мин недостаточно для УЗ обработки данной суспензии.

Серия экспериментов показала, что черный цвет суспензии длительно сохраняется в этаноле, независимо от соотношения исходных компонентов. Оптимальным режимом для создания устойчивой суспензии является: длительность УЗО 10 - 30 мин (в зависимости от объема), частота 20-22 кГц. В этом случае суспензия не расслаивается до 2-х суток. Полученные результаты использовались при изготовлении электродов суперконденсатора (СК), графеновых чернил и карбидкремниевой керамики.

Таблица 8.3 – Условия ультразвуковой обработки углеродных наноструктур, синтезированных в струе плазмы гелия, для создания устойчивой суспензии

Тип УНС	Этанол	Изопропиловый спирт
Графен	30 сек-60 мин / 20-44.5 кГц	30 сек-60 мин / 20-44.5 кГц
УНТ	30 сек-3 мин / 20- 44.5 кГц	30 сек -3 мин / 44.5 кГц
УНВ	30 сек / 44.5 кГц	30 сек / 44.5 кГц

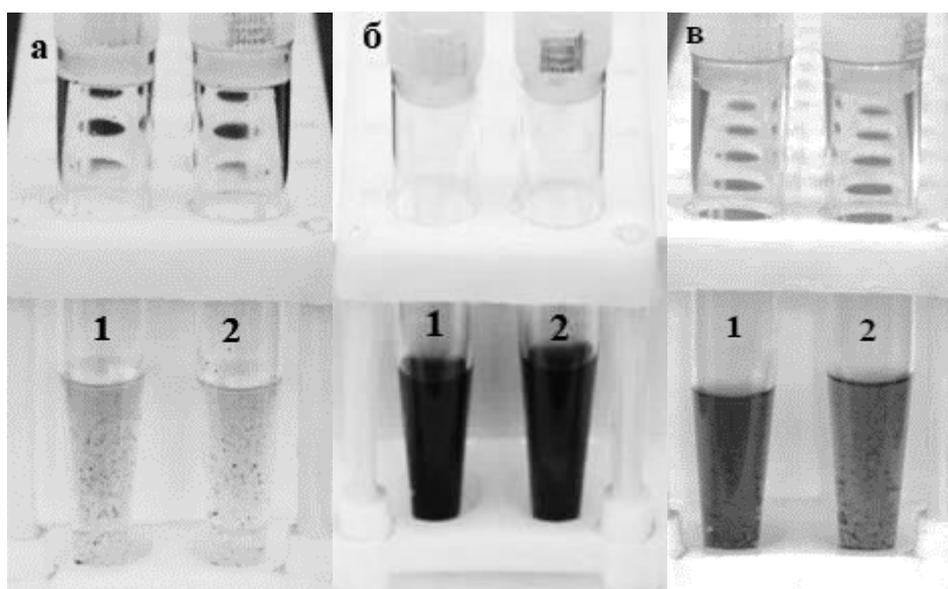


Рисунок 8.3 – Фотографии пробирок с суспензиями из углеродных нанотрубок до УЗО (а), после УЗО на частоте 44.5 кГц в течение 1 мин (б) и через 60 мин после УЗО (в). (1) - этанол, (2) – изопропанол.

8.2 Создание 2D печатью резистивных элементов на гибком носителе

Миниатюризация электроники привела к необходимости создания нового направления - гибкой электроники, основанной на применении материалов, с помощью которых можно ее печатать. Эти материалы являются альтернативой кремнию, электронные свойства которого поставили ряд проблем, препятствующие дальнейшему развитию и масштабированию этого направления. Используемые для печати чернила основаны на применении графена. Печатные графеновые технологии показали возможность создания более быстрых транзисторов и полупроводников, устройств Интернета вещей (IoT), медицинскую индивидуальную технику нового поколения (носимая электроника), гибких телефонов и т.д. [488]. Главная проблема 2D печати на гибких носителях состоит в трудности создания графеновых чернил из монослойных наночастиц, и изготовлении устойчивой графеновой суспензии [487].

Исследования в разд.8.2 продемонстрировали возможность создания агрегативно-устойчивой суспензии из графена, синтезированного в плазме гелия, с использованием УЗО

стандартной частоты 22 кГц. Кроме того, данный мультиграфен в своем составе имеет высокую долю монослоев и слоев с числом слоев до 5 (см. разд.5.1).

8.2.1 Создание чернил на основе мультиграфена

Создание чернил с использованием синтезированного в плазме графена включает следующие этапы: исследование свойств исходных графеновых материалов в жидкости, создание суспензии на их основе, исследование свойств нанесенных слоев, приготовление суспензий с добавкой проводящего полимера, 2D печать слоев на гибком носителе и исследование их свойств.

Для исследования свойств создаваемых слоев был применен комплекс методов.

Спектры комбинационного рассеяния (КРС) регистрировали на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 с 1024-пиксельным LN / CCD-детектором и лазером Ar + 514,5 нм в условиях окружающей среды.

Исследовательский комплекс Solver PRO NT-MDT для атомно-силовой микроскопии (АСМ) использовался для получения изображений АСМ с поверхности пленок и отдельных наночастиц, а также для оценки их толщины. Измерения проводились в контактном и полуконтактном режимах.

Морфология поверхности созданных пленок изучалась с помощью растрового электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-7800F (JEOL Ltd., Akishima, Токио, Япония).

Сопrotивление при комнатной температуре слоев пленок исследовалось с помощью четырехзондового оборудования JANDEL и испытательной установки HM21 (Jandel Engineering Limited, Лимслейд, Великобритания).

Вольт-амперные характеристики измерялись пикоамперметром Keithley (модель 6485) на образцах с двумя контактами, изготовленными из сплава серебра.

8.2.1.1 Свойства исходных графеновых агрегатов

В экспериментах использовались образцы мультиграфена, синтезированные при пиролизе пропан-бутановой смеси в плазме гелия (С-He) и аргона (С-Ar) (табл. 8.1). Анализ изображений (рис.8.1), полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, показал, что частицы С-He являются более тонкими, по сравнению с частицами С-Ar. Аналогичный результат, полученный по технологии DLS, наблюдается и для их агрегатов (табл.8.2). При дальнейшей УЗО размер агрегатов уменьшился. Эти размеры и характерные толщины и размеры агрегатов обоих образцов по данным СЭМ и АСМ приведены в табл. 8.4. Там же для сравнения приведены типичные параметры частиц, полученные из природного очищенного графита путем механического расслоения с использованием лабораторного диспергатора (обозначим эту

суспензию С-М). Из табл 8.4 видно, что использование плазмы гелия позволяет получать наиболее тонкие частицы, даже в сравнении с распространенным методом механического расслоения.

8.2.1.2 Приготовление суспензий для чернил

Для приготовления суспензий исходные графеновые частицы были соединены с раствором в соотношении 10 мг на 50 мл раствора из этилового спирта с водой 0.7:0.3 с добавлением ПАВ (Трилон В, 0.025 мл, 0.05%). После обработки ультразвуком и центрифугирования оставшиеся графеновые агрегаты были нанесены на поверхность кремния. На рис. 8.4 приведены АСМ изображения агрегатов. Из рисунка видно, что агрегаты состоят из хлопьевидных частиц. Латеральные размеры и толщина хлопьев С-He в агрегатах оказались меньше аналогичных параметров, чем у хлопьев С-Ar.

Для получения однородной суспензии было применено многократное УЗО и центрифугирование. Затем при удалении избытка ПАВ дисперсионная среда была полностью заменена на спирт. При последующей фильтрации спиртовой суспензии были отделены крупные частицы с размерами более 400 нм. Капельным способом полученная однородная суспензия была нанесена на подложку SiO₂/Si. После испарения спирта

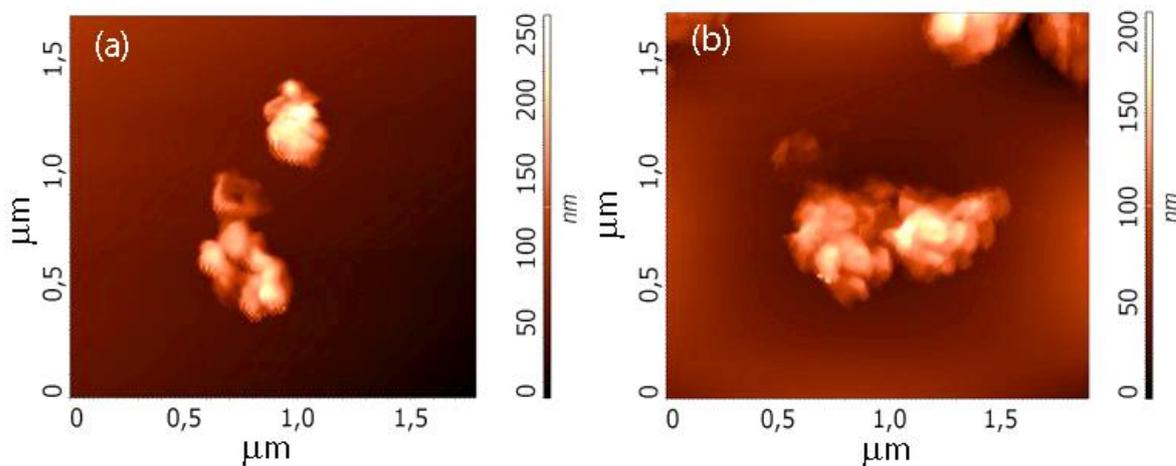


Рисунок 8.4 – АСМ изображения агрегатов мультиграфена в суспензиях (а) С-Ar и (б) С-He.

Таблица 8.4 – Параметры пленок, полученных из суспензий разного типа. Толщина пленок составляла около микрометра. R_S - слоевое сопротивление, R_{SC} - слоевое сопротивление композитной пленки, μ_C - подвижность носителей композитной пленки.

Тип частиц	Толщина, нм	Размер, нм	R_S пленки, кОм/кв	R_{SC} композитной пленки, кОм/кв	μ_C , см ² /Vs
С-Ar	до 10	50-300-800	1500	4 - 10	< 1
С-He	0.4 - 2	50-200	4500	0.4 – 0.8	10 - 90
С-М	4-10	1 – 5 мкм	3 - 5	1 - 2	< 1

образовались пленки из частиц C-Ag и C-He. Спектры комбинационного рассеяния света этих пленок представлены на рис. 8.5. На спектрах КРС присутствует стандартный набор пиков D (1350 см^{-1}), G (1585 см^{-1}) и 2D (2700 см^{-1}), характерный для графена (мультиграфена) [258]. Профиль линии D для пленки C-Ag свидетельствует о том, что образующие ее частицы многослойны (графитоподобны) [259,490,491]. Пленка C-He сформирована из более тонких частиц, так как линия D не имеет явно выраженных крыльев, как для слоя из суспензии C-Ag, а соотношение интенсивностей линий $I_D/I_G > 1$ для пленки C-Ag свидетельствует о более высокой концентрации дефектов в этой пленке по сравнению с C-He, где $I_D/I_G < 1$ [260,492]. Таким образом, свойства графена C-He сохранились и в суспензии.

8.2.1.3 Свойства 2D напечатанных пленок

Для улучшения условий формирования пленки на основе частиц C-He была приготовлена суспензия с добавлением в раствор 1% водного раствора полимера PEDOT:PSS, общим составом 2:1 или 0.05 весовых % в составе пленки. Сопротивление композитной пленки субмикронной толщины составило 600 – 800 Ом/кв, а для пленки толщиной около 200 нм - 1.4 – 2.6 кОм/кв.

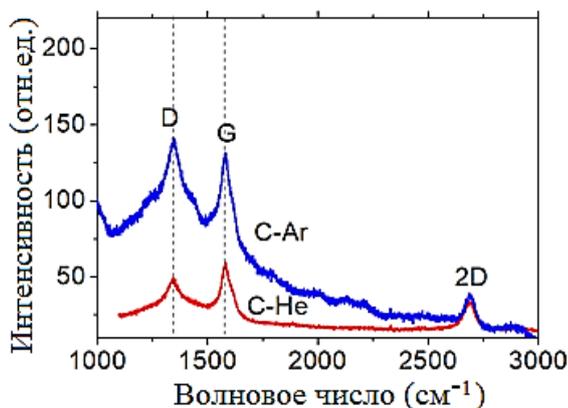


Рисунок 8.5 – Спектры КРС, измеренные для слоев, полученных из суспензий с частицами C-Ag и C-He.

Измерение эффекта Холла (0.42 Тесла, ток 500 мкА) было проведено для пленки толщиной около 5 мкм. Подвижность носителей $\mu = 6 - 90\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ оказалась не хуже, чем у пленок из 1-2 слойных графеновых частиц, полученных при диспергации графита [490].

Из проводящей композитной суспензии C-He:PEDOT:PSS были напечатаны резистивные структуры на двух типах подложек: на бумаге и на полимере - поливинилтерефталат (PET). Вольт-амперные характеристики структур в зависимости от числа напечатанных на бумаге, слоев приведены на рис.8.6а и на полимере PET - на рис.8.6б. Оптические изображения структур (три типа структур, отличающихся толщинами полосок) представлены на вставке к рис. 8.6в. Суммарные данные по сопротивлению структур разных типов на разных подложках в зависимости

от количества напечатанных слоев приведены на рис.8.6в. Оказалось, что сопротивление слоев на PET примерно на 2-2.5 порядка ниже, чем на бумаге.

На рис. 8.6г приведены вольт-амперные характеристики для 6 одинаковых структур для 12 напечатанных слоев.

АСМ изображения 40 напечатанных слоев из композитной суспензии С-Не : PEDOT:PSS на подложке SiO₂/Si представлены на рис.8.7 (а,б). На рис 8.7в представлен профиль этих слоев. Видно, что они пористые и ровные. В целом, механическое тестирование данных слоев, как на бумаге, так и на PET (изгибы напечатанных структур) демонстрирует формирование единого слоя. Деформации напечатанных слоев не приводили к их разрушению.

Исследование зависимостей сопротивления пленок, полученных из частиц С-М и композитных пленок на основе С-Не показало, что при толщине пленок до 100 нм значения сопротивлений не отличаются, но с увеличением толщины сопротивление пленок для С-Не:PEDOT:PSS на PET становится значительно меньше, чем у частиц С-М (рис. 8.7г).

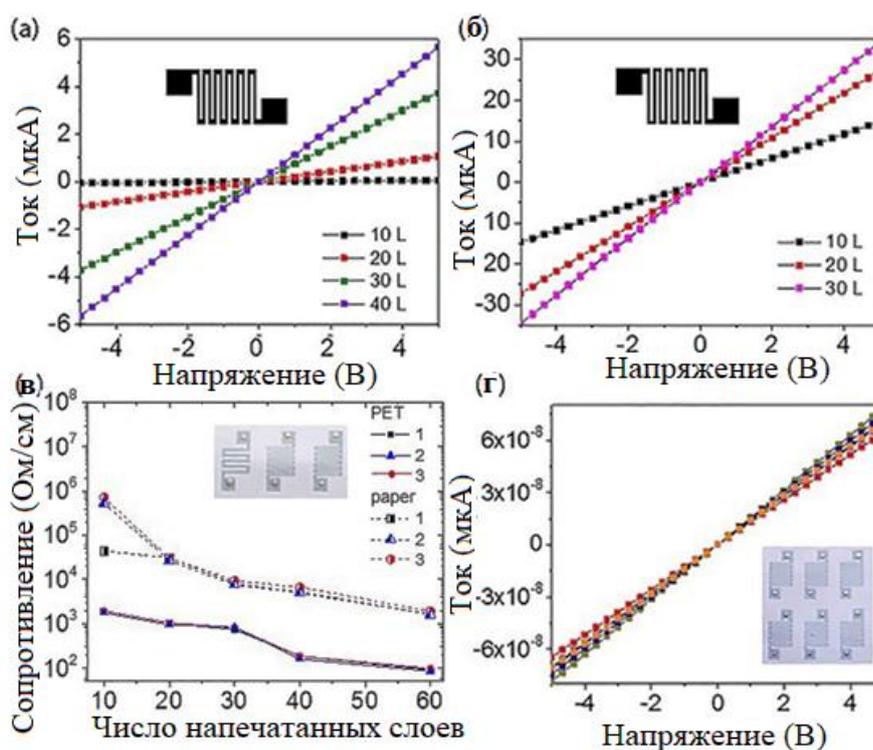


Рисунок 8.6 – (а,б) Вольт-амперные характеристики для структур с разным количеством напечатанных слоев, обозначенных как параметр, на разных подложках: (а) структура 3 на бумаге и (б) структура 2 на PET. (в) Сопротивления структур разных типов на разных подложках в зависимости от количества напечатанных слоев. Вставка – оптические изображения трех типов структур. Размер структур 2 и 3 без контактных площадок составляет 5x5 мм². (г) Вольт-амперные характеристики для шести одинаковых структур (12 слоев напечатанных на бумаге), изображенных на вставке.

На рис. 8.8 показаны вольт-амперные характеристики структур из композитного материала графен: PEDOT: PSS, измеренные при различных радиусах изгиба структуры (рис. 8.8.а), а также их сопротивление в зависимости от деформации (рис. 8.8.б). До радиуса изгиба 1,5 мм при деформации 0,33% В-А характеристики и сопротивление не изменяются. Для сравнения, у пленок, созданных из суспензии С-М, сопротивление увеличилось до 30% при деформации ~ 2%, а при повторных измерениях появилась дисперсия значений сопротивления (10-15%).

Выводы по разделу 8.2.1

Проведены исследования по созданию графеновых чернил для 2D печати резистивных элементов на бумаге и поливинилтерефталате (PET) на основе мультиграфена с морфологией в виде хлопьев. При этом были решены следующие задачи.

1. Разработана устойчивая суспензия на водной основе и с добавкой водной суспензии проводящего полимера поли-3,4-этилендиокситиофена (PEDOT) с полианионом-допантом полистиролсульфонатом (PSS). В качестве дисперсной фазы применен графен, синтезированный при пиролизе пропан-бутановой смеси в гелиевой плазме. Согласно анализа спектра комбинационного рассеяния света и изображений атомно-силового микроскопа созданных пленок на подложке SiO₂/Si полученные графеновые хлопья в условиях гелиевой плазмы в составе суспензий имеют меньшую толщину (2 нм,)

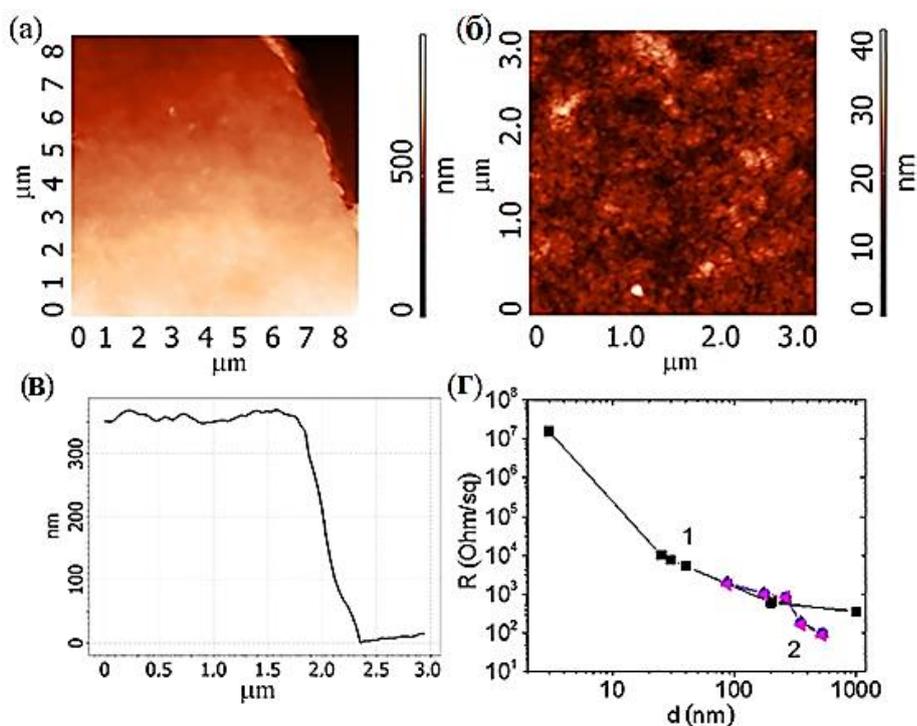


Рисунок 8.7 – (а,б) АСМ-изображения 40 напечатанных слоев на подложке SiO_2 / S , (в) –профиль напечатанных слоев. Сопротивление напечатанного слоя для суспензии из С-М (1) и С-He: PEDOT: PSS (2) в зависимости от толщины напечатанного слоя на PET.

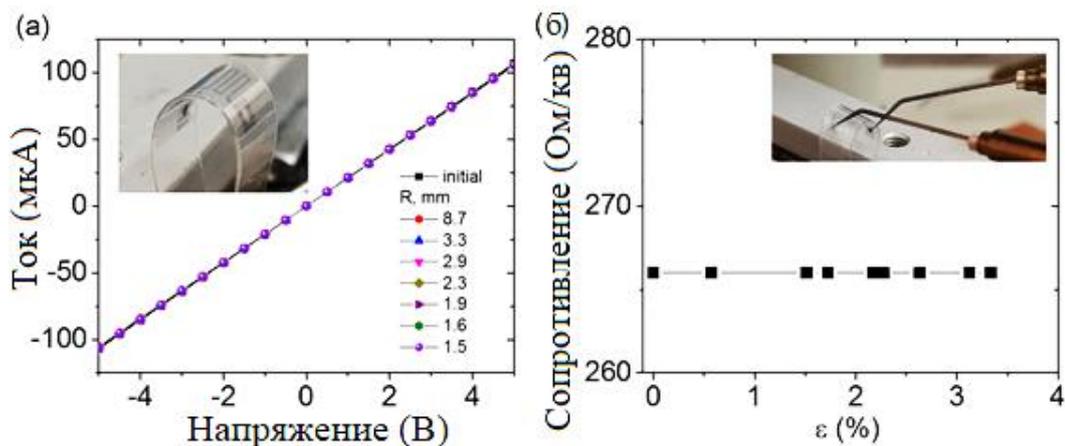


Рисунок 8.8 – (а) Вольт-амперные характеристики напечатанных на PET структур из композита С-He: PEDOT: PSS (40 напечатанных слоев), измеренные при заданном радиусе изгиба структуры (1.5-8.7 мм). (б) Сопротивление структуры в зависимости от деформации растяжения. Вкладыши - фотографии деформируемой напечатанной на PET пленки.

количество слоев (1–5) и низкий уровень дефектов ($I_D/I_G < 1$), по сравнению с этими параметрами в пленках из суспензии с графеном, полученном в аргонной плазме (4–10 нм, $I_D/I_G > 1$).

2. При 2D печати на бумаге пяти слоев из суспензии С-He получена тонкая и практически прозрачная пленка толщиной несколько нанометров с сопротивлением 4.7×10^{11} Ом/кв. Из суспензии С-He с добавкой проводящего полимера PEDOT: PSS напечатаны пленки толщиной до 5 мкм. Подвижность носителей в этих пленках составила $\mu = 6 - 90 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{с})$, что соответствует пленкам из монослойного графена [491].

3. При печати на бумаге и на PET резисторов толщиной $\sim 350-500$ нм (10 - 60 слоев) из композита С-He: PEDOT: PSS образуется пленка с требуемой структурой. Сопротивление пленки, напечатанной на PET, составляло 70–430 Ом / кв, что примерно на 2-2.5 порядка ниже, чем на бумаге.

5. Деформация напечатанных пленок при изгибе PET до 1,5 мм и растяжении на $\sim 3\%$ не повлияли на их сопротивление.

В целом, пленки, созданные из суспензии мультиграфена, синтезированного при пиролизе пропан-бутановой смеси в гелии, превосходят по свойствам напечатанные пленки с частицами из расслоенного графита, и полностью соответствуют современным требованиям, предъявляемым к 2D-напечатанным пленкам на гибком носителе [487].

8.2.2 Создание гетероструктуры графен / нитрид бора

Создание чернил на основе гетероструктуры из двух компонентов синтезированных в плазме графена (G) и нитрида бора (h-BN) аналогично схеме приготовления чернил из одного графена: синтез и исследование свойств h-BN, создание суспензии на его основе и смеси h-BN : G, исследование свойств нанесенных слоев, приготовление суспензий с добавкой проводящего полимера, 2D печать слоев и исследование их свойств.

Гексагональный нитрид бора (h-BN) является широкозонным полупроводником и по отношению к графену его рассматривают как диэлектрик со схожей структурой решетки при рассогласовании решеток порядка 1,5%. При формировании ван-дер-ваальсовой гетероструктуры графен / h-BN увеличивается подвижность графена и облегчается создание устройств с нанометровыми функциональными возможностями [492]. Впервые h-BN был использован в качестве поддерживающей подложки для графена в работе [493], в результате создано устройство на графеновых транзисторах с высокой подвижностью.

Современным направлением исследований в гибкой электронике являются пленочные гетероструктуры, содержащие различный процентный состав графен / h-BN и имеющие различное расположение доменов, что позволяет варьировать оптоэлектронные свойства графена для конкретных применений [494,495].

Кристаллы h-BN получают разными способами: механическое отслаивание, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), термический синтез водного растворителя, отгонку растворителя и т.д. [491]. К недостаткам известных способов можно отнести, ограничения в получении тонких слоев, что необходимо для применения в гибкой электронике [487, 496, 497].

8.2.2.1 Синтез кристаллов h-BN.

Синтез частиц нитрид бора был проведен при пиролизе порошка гексагонального нитрида бора в струе плазмы гелия в интервале давлений от 150 до 710 Торр. Расход порошка составил ~ 2 г/мин. После серии экспериментов было установлено, что пиролиз возможен при давлении 500 и 710 Торр. В первом случае формируются шароподобные структуры (рис.8.9а), а с повышением давления до 710 Торр образуются хлопьевидные структуры однородного размера (рис.8.9б). В дальнейших исследованиях был применен материал, синтезированный при 710 Торр.

8.2.2.2 Характеризация графена и h-BN в суспензии

Для создания суспензий использовались одинаковые объемы сухих порошков G и h-BN из расчета 2 мг / мл. В суспензии на основе графена в качестве дисперсионной среды

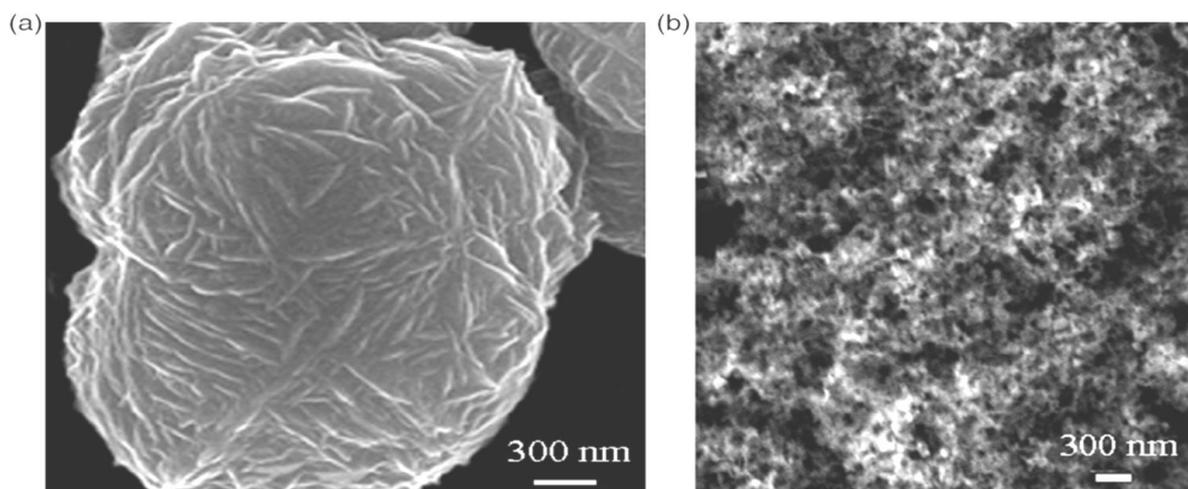


Рисунок 8.9 – Морфология частиц h-BN при пиролизе порошка гексагонального нитрида бора в плазменной струе He при 500 Торр (а) и при 710 Торр (б).

использовался раствор воды с этанолом в соотношении 0.3: 0.7. Суспензия на основе h-BN создавалась с использованием воды и воды с раствором этанола в той же пропорции, что и для графена. После введения порошков в жидкость смесь обрабатывалась ультразвуком в течение 20 минут при относительно низкой энергии (100 Вт). Полученные суспензии были нанесены с разной толщиной на подложку SiO₂ / Si. АСМ-изображения порошков h-BN и G на подложке показаны на рис. 8.10. Из рисунка следует, что размер хлопьев h-BN составляет 40-60 нм при толщине 1-5 монослоев (до 1,5-2 нм). Размер хлопьев мультиграфена составляет 70 - 100 нм с высокой концентрацией 1-4 монослойных чешуек (толщиной до 1,5 нм). Для сравнения: разброс размеров чешуек h-BN, полученных механическим отшелушиванием от компании Sigma-Aldrich, составляет 50-200 нм.

На рис. 8.10 д показаны спектры КРС графена и h-BN в пленке. На спектрах наблюдаются типичные пики для h-BN (пик 1370 см⁻¹ [[493,495]) и графена ([258,259]). Спектр графена демонстрирует, что даже в пленке монослой или 1- 3 слойный кластер сохраняет свои индивидуальные свойства. Отношение для графеновой пленки I_D / I_G <1, что указывает на относительно низкую концентрацию дефектов в хлопьях графена.

Таким образом, исходные хлопья обоих типов обладают высокими структурными характеристиками.

Исследованы изоляционные свойства слоя h- BN. Для этого была создана структура Ag / h-BN / Si (слой h-BN был нанесен на кремний каплями) и для нее измерены вольт-амперные (IV) и вольт-фарадные (CV) характеристики. Согласно полученным результатам плотность ловушек на границе раздела имеет отрицательный заряд [497]. Кривая C-V для структуры Ag / h-BN / Si приведена на вставке к рис. 8.10б.

8.2.2.3 Электрические свойства 2D-напечатанных слоев чернилами из композита h-BN:G:PEDOT:PSS

Для чернил были составлены суспензии из порошков h-BN : G, в которых соотношение компонентов варьровалось в интервале от 1: 1 до 1:20 [497].. Исследования вольт-амперных характеристик композитных пленок показало, что они нелинейны, а зависимость сопротивления от соотношения компонентов проходит через максимум. Видимо, была получена многобарьерная система графеновых квантовых точек в матрице h-BN, в которой напряжение для захвата / испускания носителей из графена уменьшается с увеличением содержания графена в композиции.

На рис 8.11а приведено АСМ изображение напечатанных полос толщиной 200 нм из суспензии состава h-BN : G. = 1:3. Видно, что структура созданного слоя – рыхлая. Но не смотря на рыхлость, сформированные при печати слои имеют достаточно ровные края (вставка на рис. 8.11б оптическое изображение этих полос).

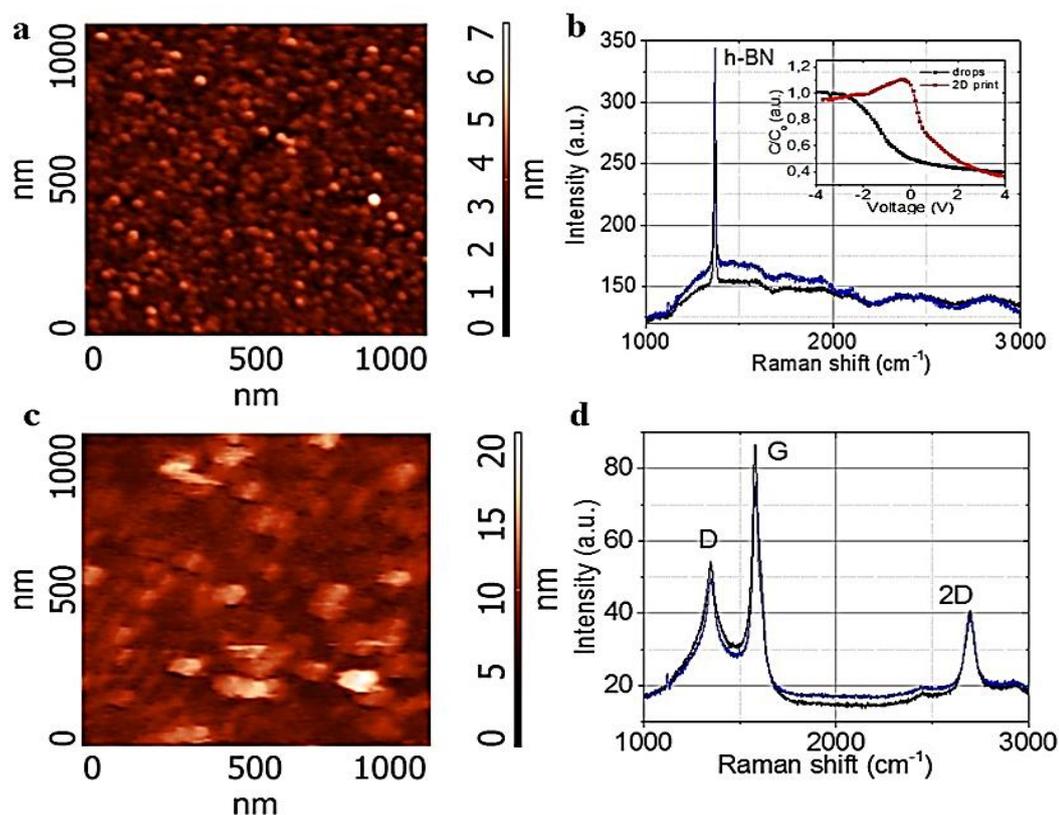


Рисунок 8.10 – АСМ-изображения и спектры комбинационного рассеяния для порошка h-BN (а, б) и графена (в, г). Черные и синие кривые соответствуют разным точкам на поверхности. На вставке к рис. б представлены C-V кривые для напечатанной структуры Ag / h-BN / Si (красная кривая) и структуры, созданной на Si каплями (черная кривая).

Для достижения требуемых печатных характеристик к суспензиям было добавлено 0,1 об. % раствора проводящего полимера, в котором PEDOT: PSS / 1.1 % H₂O. При введении PEDOT:

PSS структура напечатанного слоя при толщине 600-800 нм из h-BN : G. = 1:3 стала более сплошной, и, следовательно, гладкой. (рис. 8.11в). В напечатанной пленке из композита h-BN : G. = 1 : 6 с добавкой полимера (вставка на рис. 8.16 г) контакт между частицами h-BN : G стал значительно меньше, чем в пленке с меньшим содержанием графена (рис . 8. 11 в).

Результаты измерения удельного сопротивления напечатанных слоев h-BN : G приведены на рис. 8.11 г. Слои были напечатаны при разном соотношении h-BN : G (1:1, 1:3 и 1:6), двух толщинах 200 и 1000 нм и добавкой проводящего полимера.. Из рисунка видно, что значение удельного сопротивления композита самое низкое при введении в суспензию полимера PEDOT: PSS (0,5 - 0,8 кОм / кв). Причем полученное значение сопротивления оказалось ниже, чем у напечатанных слоев PEDOT: PSS или графена.

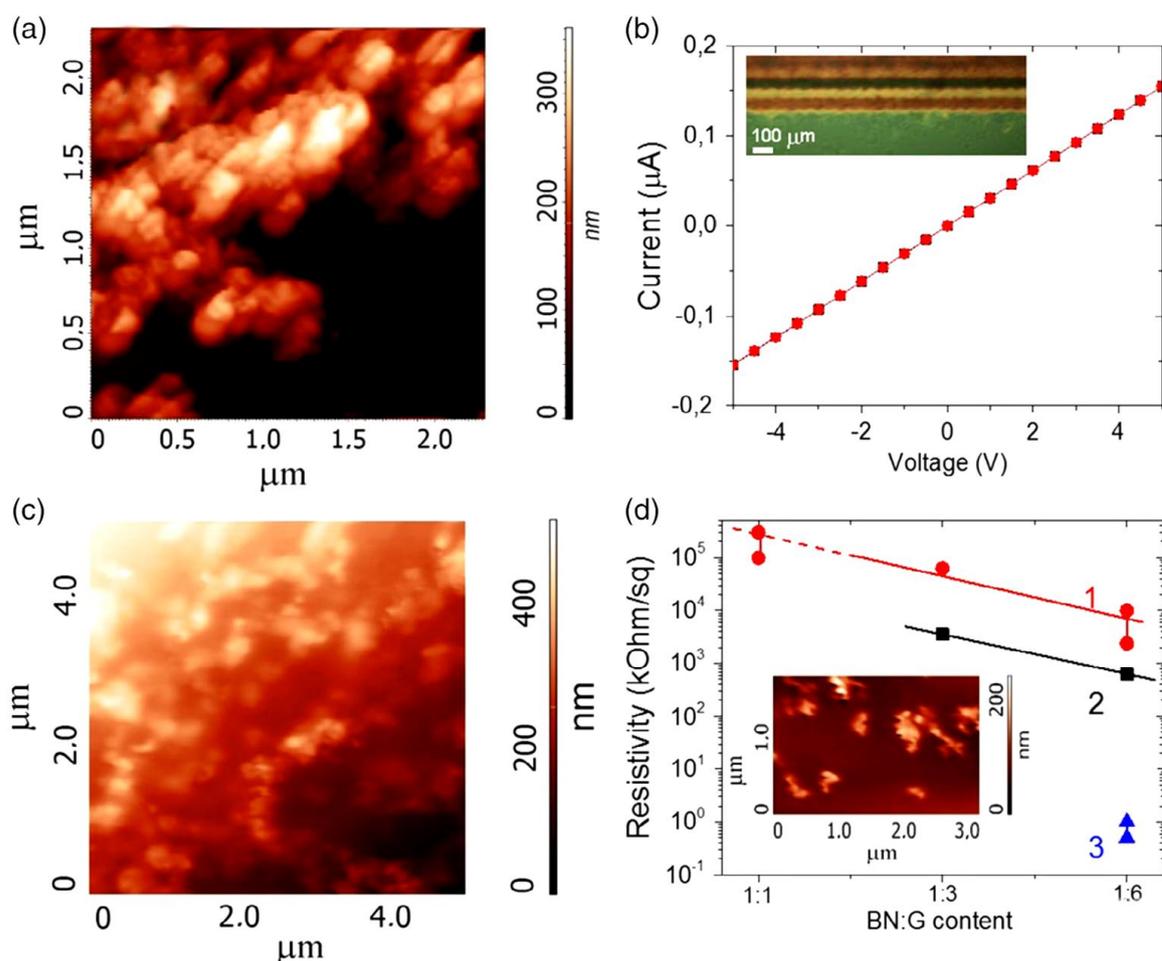


Рисунок 8.11 – а) АСМ-изображение напечатанного слоя толщиной 200 нм. б) вольт-амперная зависимость для слоя с содержанием h-BN: G равным 1: 3. На вставке - оптическое изображение тестовых структур. в) АСМ-изображение слоев, напечатанных с добавкой PEDOT: PSS. г) данные удельного сопротивления для напечатанных слоев разного содержания и разной толщины. Обозначение: 1 - слои толщиной 200 нм, 2 - слои толщиной 1000 нм, 3 - слой с добавкой PEDOT: PSS толщиной 800 нм. На вставке - АСМ-изображение композитных наночастиц h-BN: G с соотношением 1: 6.

Выводы по разделу 8.2.2

1. Синтезирован гексагональный нитрид бора при пиролизе порошка нитрида бора в плазменной струе гелия при 710 Торр. Фаза h-BN была идентифицирована по характерному пику комбинационного рассеивания (D) при 1370 nm^{-1} с полной шириной на полувысоте 25 cm^{-1} . Исследование изоляционных свойств показало, что на поверхности кристалла ловушки для электронов и дырок отсутствуют.

2. Изготовлены и напечатаны капельным способом слои из водных суспензий смеси h-BN – графен (G), в которой использован графен, синтезированный в гелиевой плазме (табл.8.1). Установлено, что в зависимости от содержания G в суспензии формируются структуры с различным расположением более мелких частиц нитрида бора относительно графеновых хлопьев. На КРС спектрах слоевых структур наблюдаются характерные пики графена и нитрида бора. Исследование электрических свойств композитных пленок h-BN – G показало, что их вольт-амперные характеристики нелинейны, а сопротивление созданных слоев проходит через максимум.

3. Установлено, что в композитных пленках образуются многобарьерные наночастицы со встроенными барьерами.

4. Для создания гладкого 2D печатного слоя в суспензию h-BN – G. добавлен проводящий полимер PEDOT: PSS. Удельное сопротивление напечатанного слоя из композита составило $0,5 - 0,8 \text{ kOhm / kv}$.

В целом, разработаны чернила для 2D печати на основе гетероструктуры h-BN – G с регулируемым сопротивлением.

8.3 Исследование свойств гидрофобизированных газодиффузионного слоя на основе N-графена

Кислород из окружающей среды, широко используется в качестве компонента для электрохимических преобразователей, в которых гетерогенный перенос электрона к/от кислорода происходит на поверхности электрода. Одним из основных факторов сдерживающих развитие воздушно-металлических (-водородных) топливных элементов является высокая стоимость активных катализаторов на основе благородных металлов и их сплавов, а также на основе импортных метоксифенил порфиринов кобальта/железа.

Различные углеродсодержащие материалы демонстрируют разную эффективность при их использовании в качестве катализаторов электровосстановления кислорода. Для интенсификации процессов при создании недорогих топливных элементов (ТЭ) активный слой катода гидрофобизируется фторопластом, по поверхности агломератов из этого материала воздух диффундирует к зоне реакции. Было установлено, что активность гидрофобизированных слоев растает с уменьшением их размеров [498].

Цель данного исследования заключается в исследовании возможности создания N-допированного наноструктурированного углеродного катализатора восстановления кислорода, обладающего высокой активностью, устойчивостью к технологическим процессам производства воздушных гидрофобизированных катодов, обеспечивающего создание пористой структуры с оптимальными гидрофильно-гидрофобными свойствами газодиффузионных катодов. Создание такого катализатора обеспечит конкурентоспособность воздушных катодов и воздушно-металлических (-водородных) топливных элементов на их основе. Воздушно-металлические (-водородные) электрохимические генераторы в отличие от традиционных и разрабатываемых источников тока и аккумуляторов характеризуются в 2-10 раз большей удельной энергоемкостью и смогут найти широкое применение, как в военных, так и в гражданских областях использования автономных устройств от средств связи до электромобиля [499].

8.3.1 Изготовление гидрофобизированных газодиффузионных воздушных катодов

Гидрофобизированный газодиффузионный электрод состоит из трех частей: запорного гидрофобизированного слоя, активного слоя и никелевой подложки (токоотвод). Подобная структура электрода позволяет реализовать стабильно развитую трехфазную границу катализатор—электролит—кислород, которая необходима для протекания реакции восстановления кислорода. Активный слой обращен к электролиту и отвечает за катализ реакции восстановления кислорода воздуха. Газодиффузионный слой препятствует проникновению электролита на сторону электрода, обращенную к воздуху и обеспечивает диффузию воздуха к активному слою [500].

Для исследований были изготовлены в условиях лаборатории по аналогии с работой [500] два образца электродов. В одном случае в качестве гидрозапорного слоя и активного слоя использовался N-графен (рис.8.12), а в другом высокодисперсный активированный уголь марки УАФ (ТУ 6-16-2409-80). Подложку из никелевой сетки (площадь электрода 5 см²) с предварительно приваренным токоотводом помещали в пресс-форму и наносили на неё гидрозапорный слой с 35 масс. % фторопласта Ф-4Д [502]. Гидрозапорный слой, приготовленный методом каландрирования [503], помещался в прессформу и затем его прессовали при небольшом давлении. На поверхность спрессованного слоя наносился активный слой (N-графен) и вся конструкция вновь прессовалась при температуре 270 °С и давлении 280 кг/см² с выдержкой 3 мин.

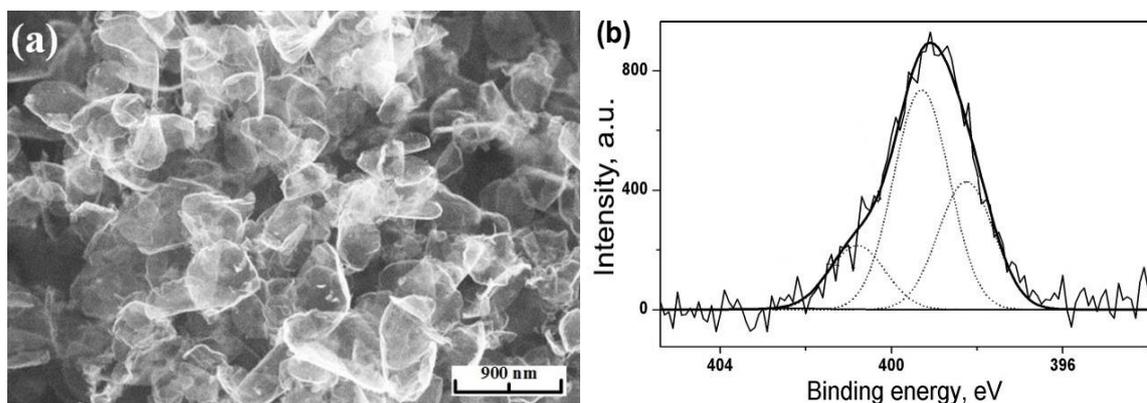


Рисунок 8.12 – СЭМ изображение N-графена и его рентгеновский фото-электронный спектр, показывающий присутствие в нем азота (см.раз. 5).

8.3.2 Электронно-микроскопическое исследование свойств поверхности гидрофобизированных газодиффузионных слоев

Электронномикроскопический анализ поверхности образцов АУФ-фторпласт и графен-фторпласт (G-N₂) проводился на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 по стандартной методике. Объектами исследования являлись препараты в виде фрагментов образцов площадью ~ 15 x 20 мм². Анализ показал, что после горячего прессования тонкие пластины графена в основном сохранили свою округлую и куполообразную форму в виде хлопьев субмикронных диаметров. Хлопья неплотно прилегают друг к другу и объединены гибким каркасом из полимерных волокон толщиной в несколько десятков нанометров и длиной до нескольких микрометров, а также полимерными агрегатами (рис 8.13, левый столбец). В отдельных областях избыток полимера на поверхности образца графен-фторпласт приводит к плотно уложенным под полимерными агрегатами «пачкам» частиц графена.

На более крупнозернистой поверхности фрагмента образца АУФ-фторпласт наблюдаются от субмикронных до нескольких десятков микрометров в поперечнике частицы АУФ с поверхностью, в той или иной степени, покрытой агрегатами из нанометровых полимерных образований (рис 8.13, правый столбец). Между смежными частицами АУФ часто фиксируются соединяющие их полимерные волокна толщиной в несколько десятков нанометров.

8.3.3 Исследование активности гидрофобизированных газодиффузионных воздушных катодов

Активность воздушных катодов характеризовалась бестоковым потенциалом и поляризацией (изменением потенциала с ростом плотности тока). Схема установки для исследования электродов представлена на рис. 8.14. Двухслойный электрод с рабочей поверхностью 7 см² (4) устанавливался в электрохимическую трехэлектродную ячейку (2).

Ячейка заполнялась щелочным электролитом и разогревалась с помощью жидкостного термостата (3). При достижении в ячейке контролируемой термометром (6) температуры 60°C, проводилось измерение электрохимических характеристик электрода в катодной реакции восстановления кислорода воздуха. Для этой цели использовался потенциостат Solatron-1285 (1), управление которым производится с помощью пакета программ CorrWare и CView. Потенциал катода определялся относительно хлорсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl) (5). Ток заданного направления и силы поддерживался потенциостатом. В гальванодинамическом режиме работы потенциостат изменял значение тока, протекающего между катодом и противоэлектродом (7). Скорость изменения тока составляла 0,08 мА/сек. С ростом тока, потенциал катода, сдвигался в сторону отрицательных значений. При достижении потенциала катода ниже -0.6 В процесс прекращался.

Поляризационные кривые катодов с N-графеном и УАФ представлены на рис.8.15. Из рисунка видно, что зависимости расходятся на 50 мВ. Бестоковый потенциал катодов с N-графеном оказывается положительней потенциала катода с катализатором УАФ, что, может быть, связано с большей каталитической активностью N-графена. До плотности тока 100 мА/см² поляризационные кривые накладываются друг на друга, что говорит об их одинаковой активности. С дальнейшим увеличением плотности тока поляризация катода на основе УАФ возрастает вследствие диффузионных затруднений. Отсутствие диффузионных затруднений катодов на основе N-графена при этих плотностях тока свидетельствует о более оптимальном распределении жидкости и газа в пористой структуре активного слоя.

Выводы по разделу 8.3

1. Впервые методом каландрирования получен гидрофобизированный газодиффузионный слой катода из тонких графеновых хлопьев диаметром от ~ 200 до 1000 нм, объединенных сетью из нанометровых фторопластовых волокон. Аналогичной структуры при использовании активированного угля для газодиффузионного слоя по такой же технологии не наблюдалось.

2. Электрохимические характеристики катода ТЭ показали, что бестоковый потенциал катодов с N-графеном в качестве катализатора на 50 мВ положительней потенциала катода с катализатором из УАФ. Уменьшение размера частиц и увеличение шероховатости поверхности из-за нерегулярных тонких зазоров в слоях из графена, приводит к увеличению газопроницаемости (диффузии кислорода), что увеличивает потенциал в сильноточной области поляризационных кривых.

8.4 Исследование влияния синтезированных углеродных нанотрубок и многослойного графена на электрические характеристики суперконденсатора

Суперконденсатор (СК) является перезаряжаемым электрохимическим устройством для создания мощных импульсов энергии. Используются суперконденсаторы в отраслях, где нужна большая мощность на небольшой срок, например, в транспортных системах — это может быть запуск двигателя машин, гибридные электрические транспортные средства, локомотивы и т.п. или в электронных устройствах в качестве источника кратковременного питания. Одним из современных направлений в области СК является создание

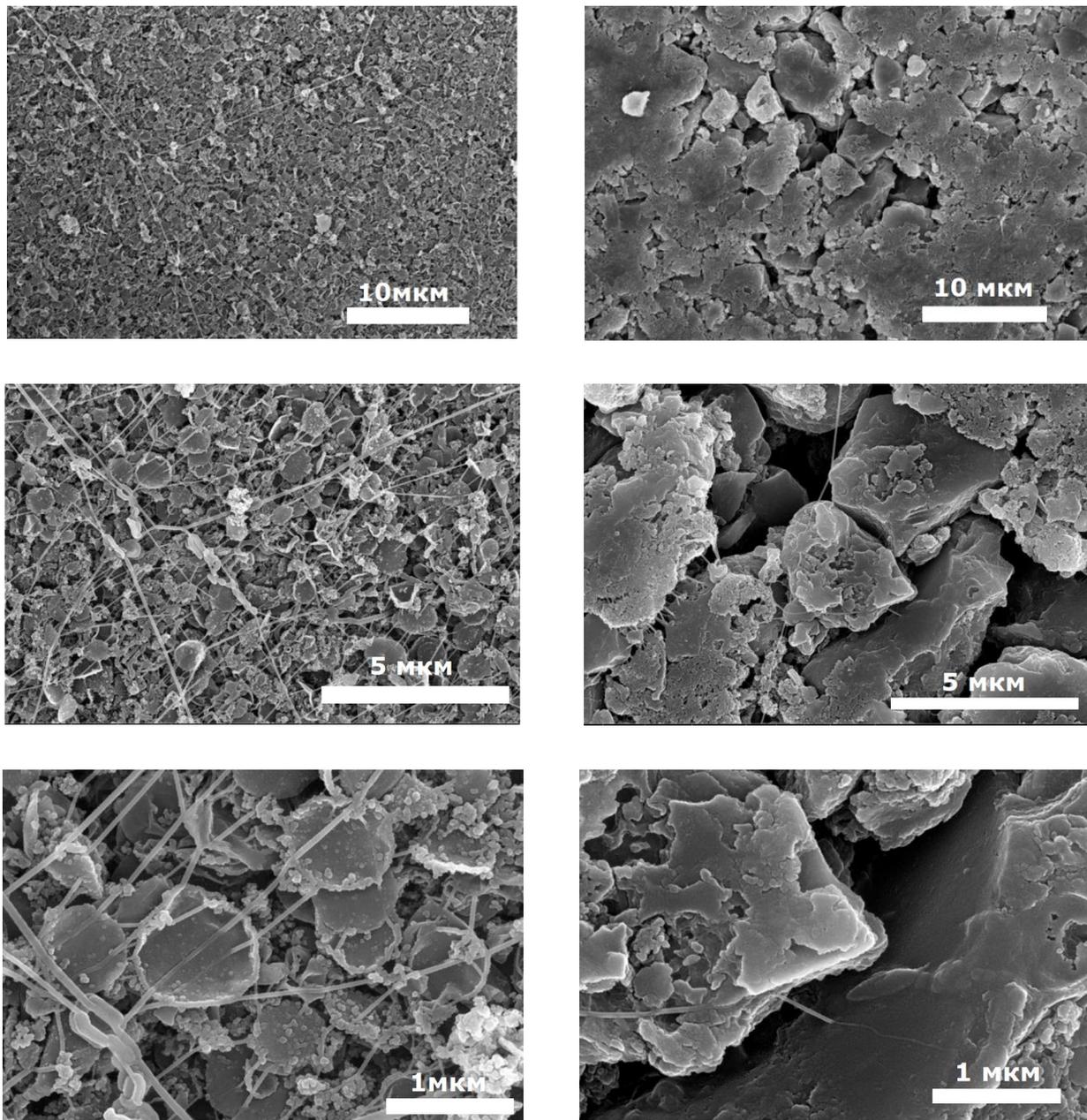


Рисунок 8.13 – Поверхности образцов «N-графен-фторопласт» (левый столбец) и «AU-фторопласт» (правый столбец) с нарастающим увеличением.

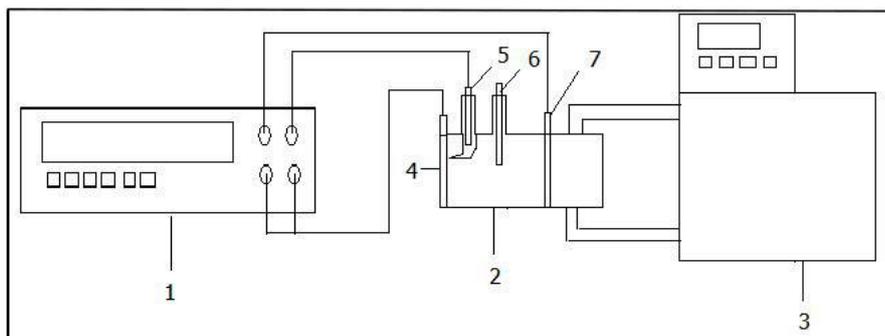


Рисунок 8.14 – Схема измерительной установки: 1 – потенциостат, 2 – электрохимическая ячейка, 3 – термостат, 4 – воздушный катод, 5 – Ag/AgCl электрод сравнения, 6 – термометр, 7 – противозлектрод.

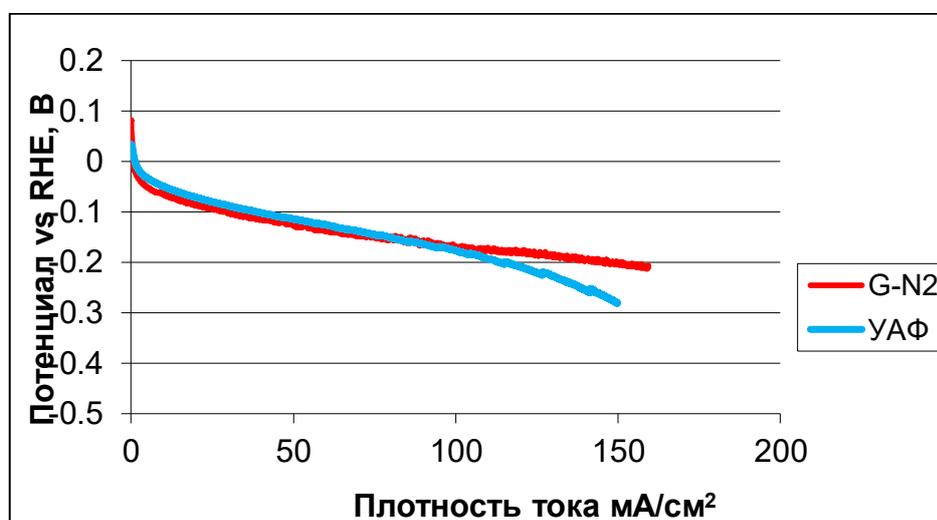


Рисунок 8.15 – Поляризационные кривые (I-V) с двумя типами катализаторов N-графен-фторопласт и АУ-фторопласт.

двойнослойных суперконденсаторов (ДЭС) на поляризуемых электродах с высокой удельной поверхностью [504]. Так как ёмкость ДЭС пропорциональна удельной поверхности, то обычно для изготовления электродов используют углеродные материалы с высокоразвитой поверхностью (от 300 до 2600 м²/г), таких как активированные угли (АУ) или сажи, реже – проводящие полимеры и оксиды металлов [505]. Для создания более эффективных электродов ведутся исследования по применению углеродных нанотрубок [506] или восстановленного оксида графена [507].

8.4.1 Свойства исходных углеродных материалов

Для приготовления электродной массы были применены синтезированные в гелиевой плазме при пиролизе пропан-бутановой смеси углеродные нанотрубки и графен. На рисунках 8.16 и 8.17 представлено изображение этих материалов, полученное с помощью сканирующего

электронного микроскопа. Графен с латеральным размером до 200 нм. Диаметр УНТ составил 20 нм (рис. 8.17.).

Для исследования пористой структуры образцов был применен метод лимитированного испарения (ЛИ), в основе которого лежит модель одномерной диффузии пара [268]. Испарение проводилось с использованием в качестве адсорбата - бензола с критическим диаметром 0.6 нм. Применяя подходы Брукгофа-де Бура, уравнения Доллимора-Хилла, построены кумулятивные и дифференциальные распределения объемов пор V_p по радиусам пор r_p . [269, 270].

Кумулятивные и дифференциальные распределения пор по размерам для графена и УНТ представлены на рис. 8.18 и 8.19, соответственно. Кумулятивные распределения пор по радиусам представляют собой кривые с характерным подъемом в области мезопор. Эти скачки соответствуют десорбции из первичных мезопор. Сопоставляя зависимости, видно что измеренный объем пор для графена (1) превышает объем пор для УНТ (2).

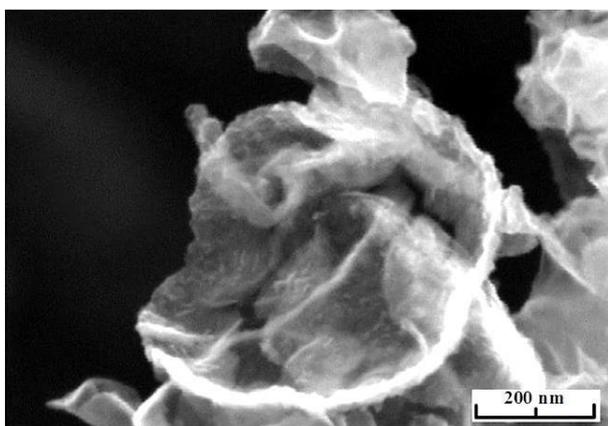


Рисунок 8.16 — Морфология графена, синтезированного в плазме геля

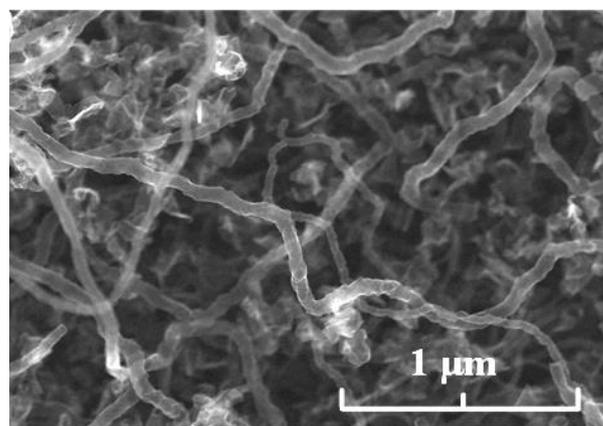


Рисунок 8.17 — Морфология УНТ, синтезированных в плазме геля

8.4.2. Электродный материал из синтезированных УНТ и графена

В электродную массу высокодисперсные углеродные материалы вводились в виде суспензии (твердый углерод - спирт = 0.04 -: 1), предварительно диспергированную ультразвуком при 22 кГц в течение 10 мин (разд.8.2). Состав электродной массы представлен в таблице 8.5. Электродная масса (рис.8.21) для электрода СК (рис.8.22) изготавливалась методом каландрирования [503], который позволяет получить электроды с большими толщинами, обладающими относительно низким сопротивлением и достаточно высокими энергоемкостями. В качестве связующего использовался фторопласт Ф4 [502],

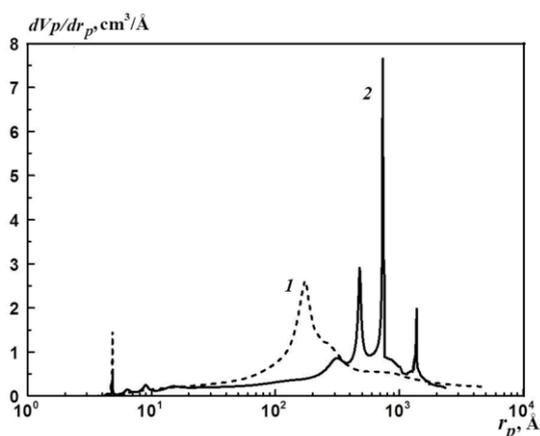


Рисунок 8.18 — Дифференциальное распределение пор по радиусам Кельвина. Графен (1) и УНТ (2).

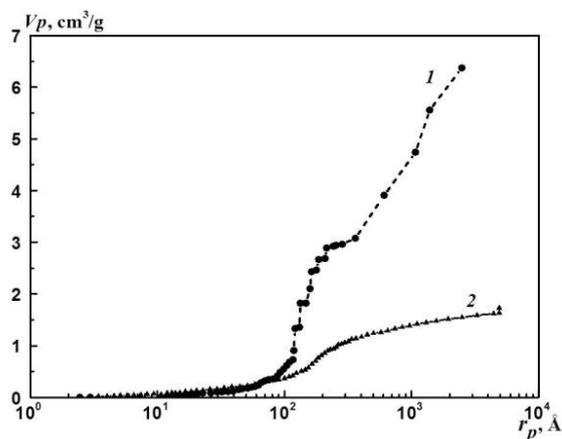


Рисунок 8.19 — Кумулятивное распределение пор по радиусам Кельвина. Адсорбат - бензол. Графен (1) и УНТ (2).

После изготовления электроды высушивались и пропитывались в растворе серной кислоты (плотностью 1,2 г/см³) или органического электролита (1М тетраэтиламмоний тетрафторборат, растворенный в ацетонитриле) под вакуумом до постоянного веса. В качестве межэлектродного сепаратора использовался микропористый полипропилен (Celgard) толщиной 20 мкм. Площадь электродов составляла 4,15 см².

Таблица 8.5 — Состав и параметры электродной массы

Номер образца	Состав электродной массы			Толщина, мкм	Вес, г
1	Углеродные нанотрубки 0.004% р-р -6г	АУ81-950	Фторпласт 8%	120	0.136
2	Графен 0.004% р-р – 6г	АУ81-950	Фторпласт 8%	119	0.139
3	Графен 0.05% р-р – 0.06 г	АУ81-950	Фторпласт 8%	110	0.119

8.4.3 Электрохимические параметры макета ячейки СК с УНТ и графеном

При исследовании электрохимических характеристик основными измеряемыми параметрами являлась величина удельной емкости углеродного материала Cdl (Ф/г), которая пропорциональна энергоёмкости E одной ячейки СК. Суперконденсатор имеет два двойных слоя (по одному на каждом электроде), т.е. состоит из двух последовательных конденсаторов, имеющих емкость двойного электрического слоя. Суммарная емкость СК будет в два раза меньше емкости двойного слоя.



Рисунок 8.20 – Фотография электродной массы с графеном (обр.№2), полученного методом каландрирования.



Рисунок 8.21 – Фотография макета ячейки СК.



Рисунок 8.22 – Подключение макета СК для измерения электрохимических характеристик.

Для электрохимических измерений использовались специально разработанные и изготовленные ячейки и потенциостат PS10 (фирма “Элинс”, Россия). Сборка ячеек СК из электродов осуществлялась следующим образом. Электроды, разделенные пропитанным электролитом сепаратором, прижимались с обеих сторон фольгой. Ячейка герметизировалась полиизобутиленом и зажималась (давлением 10 атм.) между позолоченными пластинами, к которым присоединялись клеммы потенциостата (рис. 8.22). Сопротивление ячейки составляло не более 2,5% от внутреннего сопротивления ДСК и не учитывалось в расчетах его емкости.

Обработка результатов измерений проводилась посредством численного интегрирования методом прямоугольников полученных экспериментальных значений по времени. Определялись запасенная в макете энергия, суммарный протекший заряд, емкость и КПД. Для получения емкостных характеристик СК заряжали до напряжения 2,5В и разряжали с заданными токами, а также циклировали ячейку в режиме заряд-разряд током 5.5 mA/cm^2 , в диапазоне напряжения 0-2,5В и 1,25-2,5В. Удельная (на единицу объема СК) емкость СК определялась на разряде по формуле: $C = I \cdot t / ((U_{\text{нач}} - U_{\text{конеч}}) \cdot l \cdot S)$, где I – ток разряда, t – время разряда, $U_{\text{нач}}$ – начальное напряжение при разряде, $U_{\text{конеч}}$ – конечное напряжение при разряде, l – толщина электрода, S – площадь электрода. Для количественного анализа в качестве сравнительного критерия было выбрано сопротивление.

В табл. 8.6 представлены основные характеристики СК с использованием синтезированных УНТ и графена (строки №№1-3), а строки №№4-5 даны в сравнении с данными для УНТ марки

Tuball (компания OCSiAl). Из табл. 8.6 видно, что при использовании УНТ значения удельной энергии несколько меньше по сравнению с образцами, содержащими графен (рис.8.23): для электродов с УНТ - 125.9 Ф / г, а с добавлением графена - 132–133 Ф / г. При этом наблюдается высокое сопротивление электродов с синтезированными УНТ (табл. 8.6).

Таблица 8.6 — Электрохимические параметры электродных материалов, полученные на макете ДСК

№	Параметры	Удельная Емкость, Ф/см ³	Удельная Емкость, Ф/г	Сопротивле ние на заряде , Ом	Сопротивле ние на заряде, Ом	Удельна я энергоё мкость Вт·ч/кг	Удельна я энергоё мкость Вт·ч/л	КПД E, %	КПД Q, %
1	Разряд, мА 1100	19.81	125.9	138	183	21.32	13.43		
	Разряд, мА 60	20.05	127.35			27.21	17.13		
	Заряд- разряд 0- 2.5В, током 50мА							92.7	99.4
2	Разряд, мА 1100	21.62	133.24	131	165.45	23.02	15		
	Разряд, мА 60	21.43	132.09			28.78	18.7		
	Заряд- разряд 0- 2.5В, током 50мА							93.5	99.1
3	Разряд, мА 1000	19.85	132.1	121	100	26.05	15.66		
	Разряд, мА 55	19.65	130.76			29.41	17.68		
	Заряд- разряд 0- 2.5В, током 50мА							94.5	99
4	Разряд, мА 1000	19.9	132.44	140	180	23.53	15.28		
	Разряд, мА 50	19.7	131.09			28.57	18.52		
	Заряд- разряд 0- 2.5В, током 50мА							96.7	99.3
5	Разряд, мА 1125	20.76	134.66	135	144.9	24.43	15.07		
	Разряд, мА 60	20.72	134.35			29.77	18.36		
	Заряд- разряд 0- 2.5В, током 50мА							97.1	99.3

При увеличении содержания графена с 0.004 до 0.05 масс% значения сопротивления снижаются с 165 до 100 Ом и с 131 до 121 Ом, при этом, практически, не изменяются остальные характеристики СК.

Промышленно выпускаемые УНТ в суспензии с добавкой ПАВ в составе электродов дали несколько выше значения емкости по сравнению с синтезированными УНТ, 134.66 Ф/г против 125.9 Ф/г, но одинаковое значение с графеном.

Таким образом, для повышения эффективности исследуемых ДСК в состав электродной массы введены графен и УНТ, синтезированные с помощью плазмы. Графен с бóльшим объемом пор значительно снижает сопротивление СК по сравнению как с промышленными УНТ, так и с синтезированными.

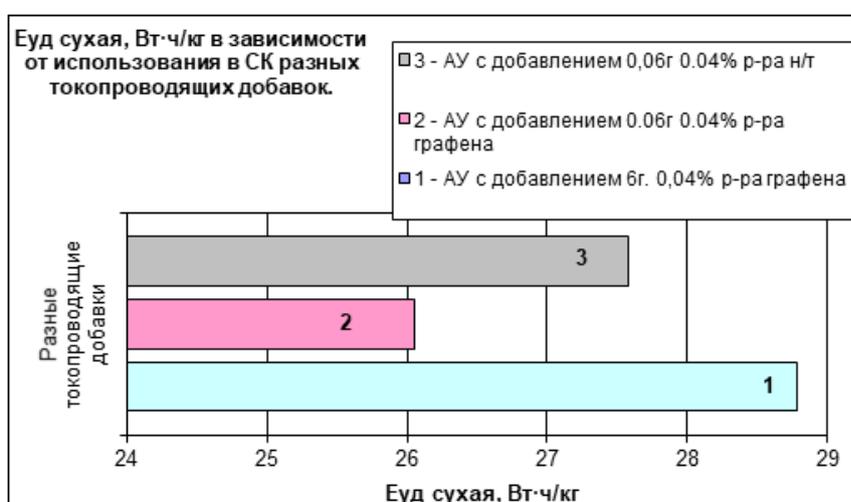


Рисунок 8.23 – Гистограмма влияния добавок УНТ и графена на удельную энергию СК.

Выводы к разделу 8.4

1. Исследованы поверхностные свойства образцов УНТ и графена. Установлено, что они обладают мезопористой структурой, но различным объемом пор.
2. По типовой технологии [502] изготовлены электроды для макета двойнослойного СК с электродной массой из синтезированных УНТ и графена.
3. Исследованы электрические параметры прототипа двухслойного суперконденсатора с неводным электролитом на ацетонитрильной основе. Обнаружено, что с увеличением содержания графена в электроде СК снижается его сопротивление. При этом его значение ниже, чем для промышленно выпускаемым УНТ при равенстве их емкостных характеристик.

8.5 Исследование влияния углеродных нановолокон на синтез и свойства реакционно - связанного карбида кремния

Карбид кремния реакционноспеченный (РКК) - двухфазный конструкционный керамический материал, получаемый методом реакционного спекания. Международное обозначение этого подкласса карбидокремниевых материалов – SiSiC. Микроструктура РКК имеет две характерные особенности - присутствие связанного карбидокремниевго каркаса, обеспечивающего высокие физико – механические показатели материала и свободного, несвязанного кремния. Изделия из РКК предназначаются для ракетно-космической техники, оборонной промышленности (защита личного состава или персонала служб безопасности, а также их транспортных средств и оборудования от повреждения пулями, шрапнелью или другими видами снарядов) [508]. НПФ «Керамика» (Россия)[509] на основе РКК получают конкурентноспособные изделия по следующим направлениям: высококачественные пары трения для торцевых уплотнений насосов, использующихся для перекачки природного газа и агрессивных жидкостей; химически стойкие детали трубопроводов, запорная аппаратура и теплообменники, работающие в агрессивной (кислотной или щелочной среде) в химической промышленности, в перспективных установках газификации угля; высокостойкие нагреватели и печная оснастка для длительной эксплуатации печей сопротивления, работающих на воздухе, в кислородсодержащих и окислительных средах при температурах до 1600 °С, в производстве стекла, керамики, высокостойкие газовые горелки промышленных газовых печей; - стойкие к действию расплавленного алюминия тигли, мешалки и другая технологическая оснастка в металлургии; лопатки газотурбинных установок в газоперекачивающем оборудовании; зеркала фокусировки и отражения лазерных лучей и т.д. Однако керамика имеет существенный недостаток - высокую хрупкость, поэтому ее армирование различными добавками способствует лучшему соединению частиц в процессе прессования и спекания материала [510]. Согласно [511], добавление 0.25 % масс. углеродных нанотрубок в карбидкремниевую керамику приводит к увеличению ее прочности на 30% и более. С этой целью были проведены исследования по модифицированию керамики углеродными нановолокнами (УНВ), синтезированными при пиролизе ацетилена в плазме гелия при давлении 350 Торр. В качестве керамики использовался реакционно-связанный карбид кремния (маркированный ОТМ-927), синтезированный с помощью термопластичного литья на воско-парафиновом связующем из порошка карбида кремния зеленого марки 64 С зернистостью F 500, F1200 производства ОАО «Волжский абразивный завод».

8.5.1 Приготовление шихты для синтеза модифицированной керамики РКК

На рис. 8.24 показана морфология УНВ, использованных для модификации керамики. Особенность ее в том, что в процессе синтеза нуклеация углерода происходила по-спирали в результате образовались жгуты диаметром до 100 нм (рис. 8.24 б).

Смешение порошков керамики с УНВ проводилось в планетарной мельнице Pulvericette 6 в растворе изопропилового спирта с добавлением вспомогательного средства DOLAPIX PC 67 в количестве 2% масс.

Содержание в шихте диспергатора DOLAPIX PC 67 на основе натриевой соли поликарбоновых кислот определялось экспериментально. В качестве связующего для шихты использовалась фенолформальдегидная смола ЛБС-1 в стандартном количестве - 8% масс.

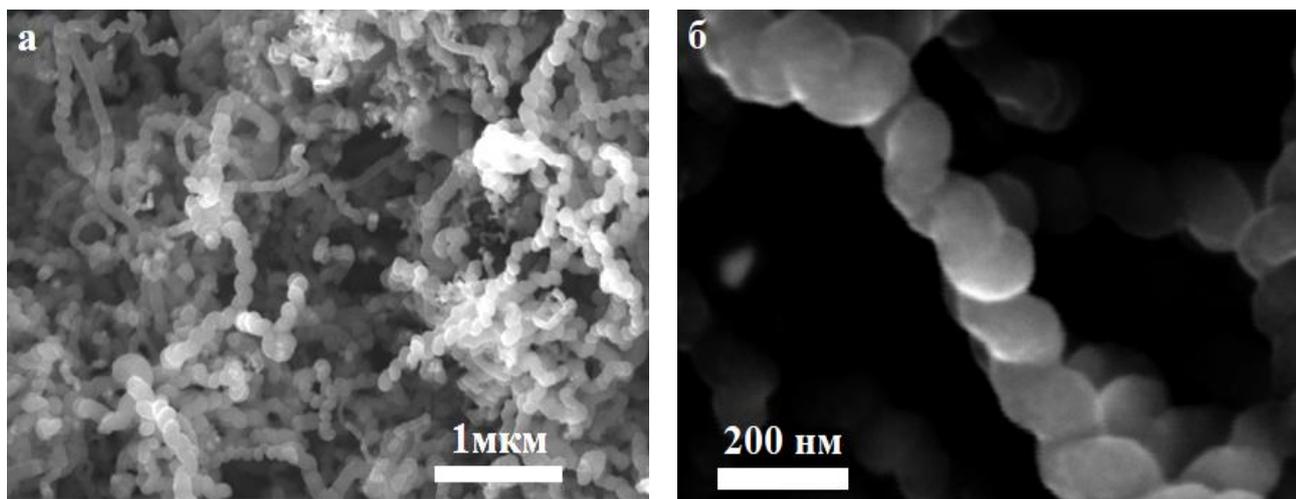


Рисунок 8.24 – СЭМ изображение исходных УНВ для модифицирования керамики. (а) – Совокупность УНВ, (б) – выделенное УНВ.

Для определения оптимального количества модификатора УНВ добавлялись в количестве 0.01; 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 масс % (табл. 8.7). Предельная концентрация определялась по изменению оттенка шихты. Серый цвет приобретала масса при 1.0 масс %.

Таблица 8.7 – Исходный состав шихты.

№ состава	Количественное содержание компонентов шихты, % масс		
	SiC F500	SiC F1200	УНВ
1	60	40	-
2	60	39	1.0
3	60	39.5	0.5
4	60	39.9	0.1
5	60	39.95	0.05
6	60	39.99	0.01

Оптимальным временем гомогенизации порошковой смеси в среде изопропилового спирта (ИПС) в планетарной мельнице составило 12 часов при режиме 150 об/мин.

8.5.2 Синтез РКК керамики, модифицированной УНВ, и исследование ее свойств

Образцы РКК были получены методом полусухого прессования шихты в стальных пресс-формах на прессе марки П-250 под давлением 75 МПа, которое позволяет получать заготовки размером 70×70×10 мм с наибольшей степенью уплотнения. Далее образцы в высокотемпературной вакуумной печи VHT 40/22-GR раскалялись в среде азота, а затем обрабатывались парами кремния в вакууме при температуре 1850°C. После силицирования образцы подвергались обработке на абразивоструйной установке для удаления с поверхности наплывов кремния. Затем полученные образцы исследовались по стандартным методикам НПП «Технология».

Рентгенофазовый анализ проведен на установке ДРОН-6 с использованием комплекса программ PD Win (излучение $\text{CuK}\alpha$, фильтр Ni) по методике ПМ 596.1541-2002. Анализ дифрактограмм показал наличие во всех образцах основной кристаллической фазы – α -SiC (гексагональная, политип 6H), β – SiC (кубическая, политип 3C) и большое количество свободного кремния Si (кубическая).

В таблице 8.8 представлены результаты измерения физико-механических параметров. Одной из основных характеристик керамических материалов является предел прочности при изгибе. Предел прочности при комнатной температуре определен на 3-точечный изгиб. Измерение кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения ($\rho_{\text{каж}}$, П, W) керамических образцов произведены методом гидростатического взвешивания по методике ПМ.596.368-2003. Критический коэффициент интенсивности напряжений и микротвердость основной фазы по шкале Виккерса измерялись методом индентирования при нагрузке 300 г на приборе DuraScan 50.

Для всех составов значения кажущейся плотности находятся на одном уровне ~ 2,86 г/см³. Наибольшие значения предела прочности при статическом изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) при комнатной температуре 345 МПа наблюдаются для образцов с добавкой УНВ в количестве 0,5% масс.

Существенных различий в значениях микротвердости основной фазы (Hv) для всех составов не наблюдается. Все значения находятся в диапазоне 19-23 ГПа.

Максимальные значения критического коэффициента интенсивности напряжений также соответствуют составу с добавкой УНВ в количестве 0,5% масс.

Таблица 8.8 – Свойства материала ОТМ-927 и образцов модифицированных УНВ

№ состава	1	2	3	4	5	6
	ОТМ-927	ОТМ-927	ОТМ-927	ОТМ-927	ОТМ-927	ОТМ-927
Свойства		1%УНВ	0,5% УНВ	0,1% УНВ	0,05%	0,01% УНВ

	УНВ					
Плотность, г/см ³	2,86	2,87	2,86	2,86	2,86	2,86
Открытая пористость, %	0,2-0,3	0,1-0,4	0,1-0,4	0,2-0,6	0,1-0,4	0,1-0,4
Прочность при поперечном изгибе, МПа	290±10	335±10	345±10	330±10	300±10	300±10
Критический коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м ^{1/2}	2,5 – 3,4	2,5 – 3,4	3,5– 4,3	3,0 – 4,0	3,0 – 3,4	2,5 – 3,4
Микротвердость, ГПа	19 - 23	19 - 23	19 - 23	19 - 23	19 - 23	19 - 23

8.5.3 Исследование микроструктуры синтезированной керамики с УНВ

Исследование равномерности распределения УНВ в заготовках образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO 40 XVP и системы рентгеноспектрального микроанализа Quantax 400 (РСМА).

На рис. 8.25 представлены микроструктуры: а - заготовки ОТМ-927 и б - ОТМ-927 с добавкой 1% УНВ. Микроструктура заготовки материала ОТМ-927 представлена четко очерченными крупными зернами обломочной формы размером до 20 мкм и мелкими зернами неопределенной формы до 5 мкм равномерно распределенными между крупными.

На микроструктуре образца ОТМ-927 с 1 масс % УНВ присутствует 3-я фаза аморфного вида, равномерно распределенная по всей поверхности образца и в некоторых местах образующая скопления. При увеличении $\times 10000$ (рис. 8.26) на микроструктуре становятся заметны жгуты УНВ. Проведенный рентгеноспектральный анализ образца подтвердил наличие в аморфной фазе элементарного углерода.

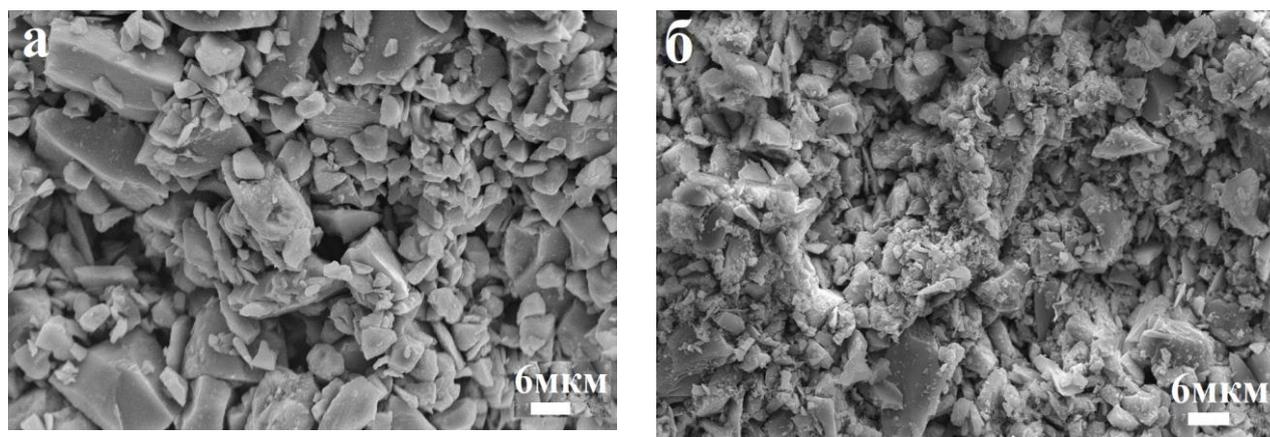


Рисунок 8.25 – Микроструктура скола образцов исходной керамики ОТМ-927 (а) и модифицированной керамики ОТМ-927 +1% УНВ (б).



Рисунок 8.26 – Микроструктура образца ОТМ-927 с добавкой 1масс. % УНВ.

Картограмма элементов поверхности образца и характер их распределения представлены на рис. 8.31 и 8.32. Исследования микроструктуры заготовок показали, что смешение в планетарной мельнице в течении 12 часов позволило равномерно распределить жгуты по структуре материала, но разбить жгуты на отдельные волокна не получилось, вследствие чего отдельные скопления жгутов наблюдаются между зернами карбида кремния.

Выводы по разделу 8.5

1. Синтезирован по технологии реакционно-связанной карбид-кремниевой кервамики композит карбид кремниевой керамики с добавкой УНВ. Для равномерного распределения нановолокон создана суспензия из изопропилового спирта с ПАВ - Dolapix PC 67, оптимальное количество диспергатора составило 2 масс%. Установлено, что оптимальное время для получения однородной суспензии составляет 12 часов при режиме 150 об/мин.

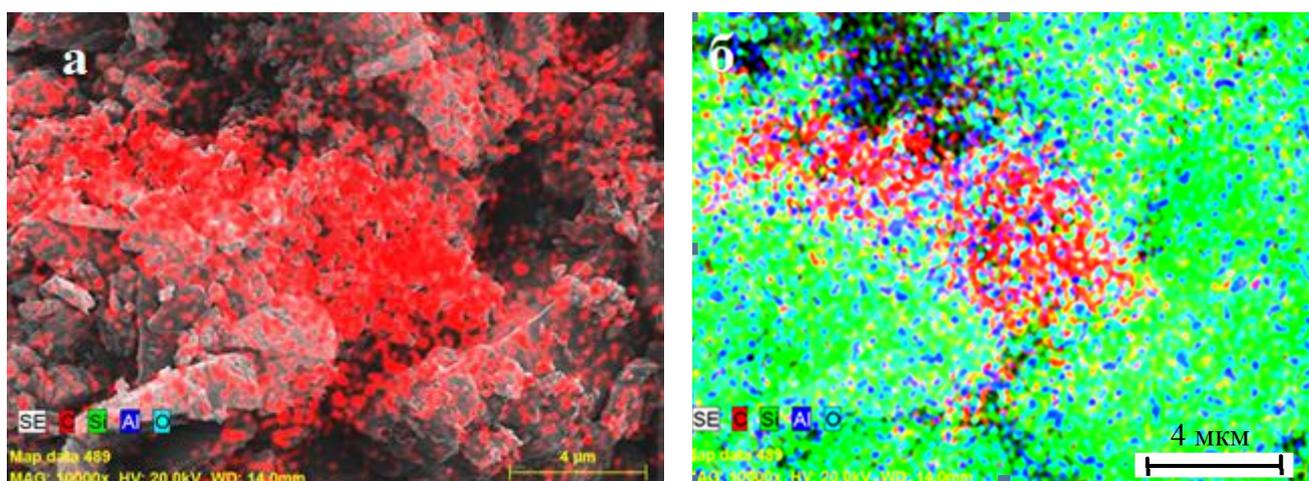


Рисунок 8.27 – Картограмма распределения элементов на поверхности образца ОТМ-927 + 1% УНВ.

2. Установлено, что при содержании УНВ в керамике в интервале 0.01 – 1.0 масс% значения кажущейся плотности находятся на одном уровне $\sim 2.86 \text{ г/см}^3$. При содержании УНВ 0.01 – 0.5 % предел прочности при статическом изгибе увеличивается от 290 до 345 МПа. В данном интервале концентраций УНВ увеличивается также коэффициент трещиностойкости с 2.5 до 3.5 МПа $\text{см}^{1/2}$. При концентрации 1.0 масс. % наблюдается падение этих значений.

В целом, установлена взаимосвязь физико-механических свойств керамических материалов на основе карбида кремния с содержанием модифицирующей добавки.

8.6 Исследование синтеза и свойств керамоматричного композита на основе кубического нитрида бора с добавкой гидрированного графена

Кубический нитрид бора (КНБ) синтезирован для замены искусственного алмаза при обработке твердых и сверхтвердых материалов, содержащих углерод, например, отбеленных чугунов и закаленных сталей. КНБ, полученный при высоком давлении и температуре, по твердости близок к алмазу, а по ряду других характеристик превосходит его. Этот материал значительно более устойчив к высоким температурам и химически инертен как к железу, так и к большинству химических веществ, входящих в состав сталей и сплавов. Такое сочетание свойств обуславливает высокую эффективность применения композитов на основе КНБ в металлообрабатывающей промышленности [512,513]. Инструменты из КНБ используются для обработки марганцовистых сталей, углепластика, силицированного графита, твердых сплавов. Однако нитрид бора (BN) относится к соединениям, обладающими сильными ковалентными связями, что затрудняет массоперенос при спекании без применения активирующих добавок и приложения внешнего давления. Для получения плотной керамики обычно используют метод жидкофазного спекания с применением добавок. Важнейшими условиями такого метода является снижение температуры появления жидкой фазы при условии ее минимальной вязкости и хорошей смачиваемости поверхности частиц BN. Введение добавок для решения технологических вопросов снизило его физико-механические свойства. С целью изменения этого явления в композитную матрицу был введен графеновый материал.

8.6.1 Синтез керамоматричного композита гидрированный графен/нитрид бора

Для исследования была выбрана система BN - Al – TiC, аналогичная типовой массе используемой в серийном производстве режущей керамики 7010M по ТУ 3977004-002-18407570-2014 ООО «Микробор Композит» с высоким содержанием (более 70 масс. %) КНБ. В качестве исходных компонентов были использованы порошки β -BN марки MBR1-3 (Микробор, Россия) и коммерчески доступные нанопорошки алюминия Al и карбида титана TiC. Порошки смешивались в жидкой безводной среде, в присутствии органических пластификаторов.

Графеновые материалы, синтезированные пиролизом ацетилена в струе плазмы аргона (рис. 8.33), предварительно диспергированные с помощью УЗО (разд. 8.2), были введены в количестве 0.05; 0.5 и 1 масс. % в шликер, после того как он был полностью заполнен порошками β -BN, Al и TiC .

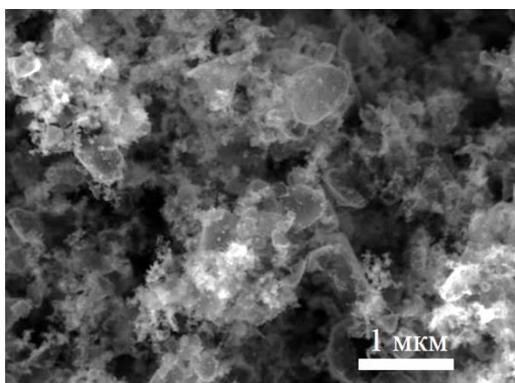


Рисунок 8.33 – Микрофотография образца синтезированного гидрированного графена

Одноосное прессование крупноразмерных цилиндрических заготовок композита размером 42×20 мм было проведено в стальных пресс-формах при давлении 300 МПа на промышленном гидравлическом прессе. Отпрессованные и предварительно высушенные заготовки были помещены в пиррофиллитовый контейнер, предназначенный для спекания в прессах сверхвысокого давления.

Перед проведением эксперимента камеру были градуированы по давлению и температуре. Температуру в камере высокого давления измеряли при помощи термопар: хромель-алюмель (ТХА) и платинородий-платинородий (ТПР). Давление в камере оценивалось по изменению электросопротивления висмута (I-II переход происходит при 25°C и 2,55 ГПа), а также по полиморфному переходу диоксида кремния (кварц – коэсит), для которого переход осуществляется при 1200°C и давлении 3,2 ГПа. Для подтверждения достижения в камере давления выше 5,0 ГПа было проведено несколько экспериментов по синтезу алмаза из графита с металлическим катализатором.

Термобарическая обработка композитов на основе кубического BN осуществлялась при давлении не более 5,5 ГПа и температуре не менее 1450°C на шестипуансонном кубическом прессе с максимальным усилием 6×42000 кН с автоматизированной системой управления и контроля. Вид ячейки представлен на рис.8.34. Спеченные композиты шлифовались по плоскости, а затем разрезались на эрозионном станке на образцы пригодные для дальнейших механических испытаний. Перед испытаниями образцы повторно шлифовались.

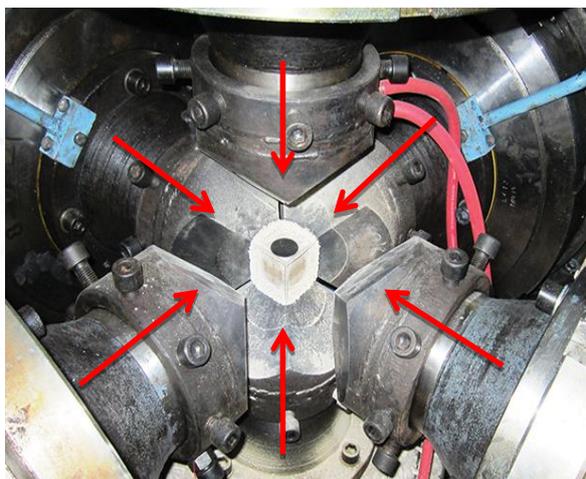
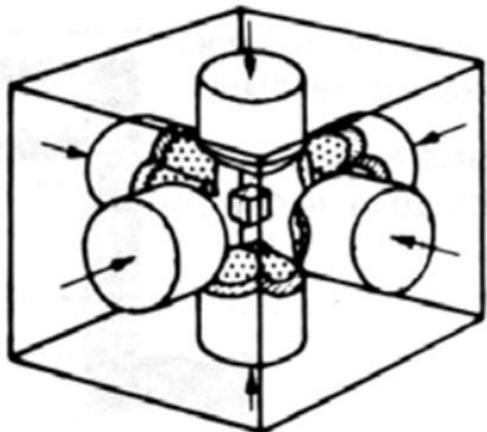


Рисунок 8.34 – Схематичный вид и фотография ячейки шестипуансонного пресса после завершения спекания (в центре рисунка – пирофиллитовый контейнер).

8.6.2 Исследование фазового состава модифицированной керамики

Фазовый состав образцов керамики исследовался методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) по стандартной методике. Рентгеновские дифракционные спектры были получены от базовых поверхностей всех образцов и от срезов, перпендикулярных базовым поверхностям.

Анализ дифрактограмм показал, что материал всех образцов имеет многофазный состав. Ведущей фазой является β -BN, имеющий кубическую кристаллическую структуру. Параметр решетки β -BN в разных образцах лежит в диапазоне от 0,3612 до $0,3616 \pm 0,0001$ нм. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) этой фазы во всех образцах составляет 44 нм, не изменяясь при переходе от базовой поверхности к срезу. Наряду с β -BN во всех образцах зарегистрировано присутствие α -модификации BN в количестве менее 0,5 % об.

Кроме BN в состав всех образцов входят карбид титана, диборид алюминия (или титана) и нитрид алюминия. Диборид титана и диборид алюминия имеют практически одинаковые рентгеновские дифракционные спектры и близкие значения параметров кристаллических решеток. Вследствие этого различить эти фазы по рентгеновским дифракционным спектрам крайне сложно, но с учетом введения в шихту металлического алюминия предпочтение следует отдать дибориду алюминия.

По приблизительной оценке содержание BN составляет примерно 70% об., TiC и диборидной фазы – по 12-15 % об., AlN – примерно 5 % об.

Средний размер ОКР диборидной фазы колеблется в разных образцах от 45 до 54 нм. При этом на срезах размер ОКР либо равен, либо превышает размер ОКР на базовых поверхностях.

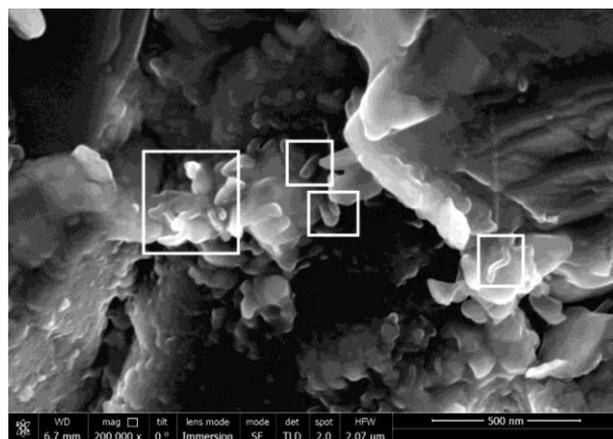
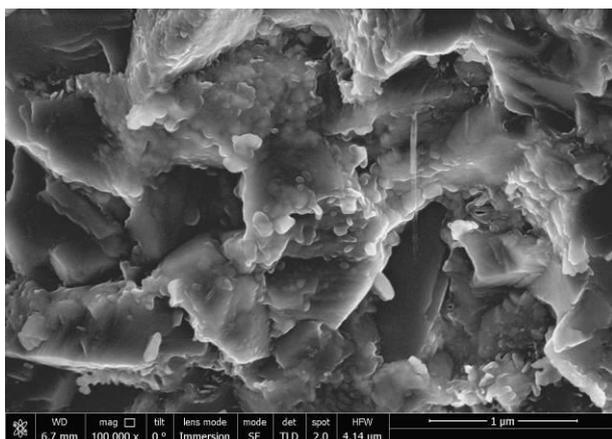
Средний размер ОКР TiC варьируется от 22 до 30 нм. Средний размер ОКР AlN лежит в диапазоне от 17 до 43 нм.

Для получения композита были использованы различные комбинации вводимой концентрации УНС. Добавка УНС не повлияла на значения ОКР керамического материала и, следовательно, не изменила фазовый состав керамики. Очевидно, что УНС равномерно распределяются по всему объему образца.

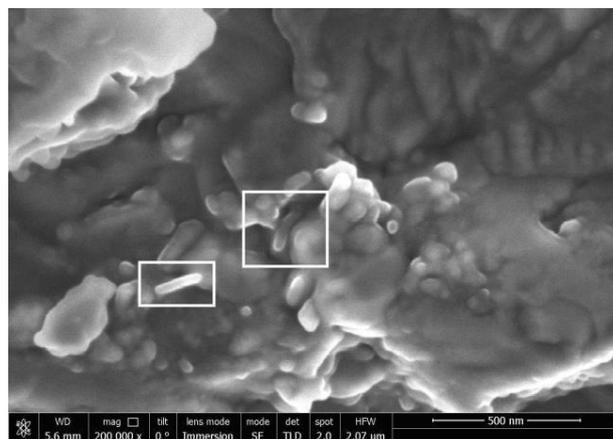
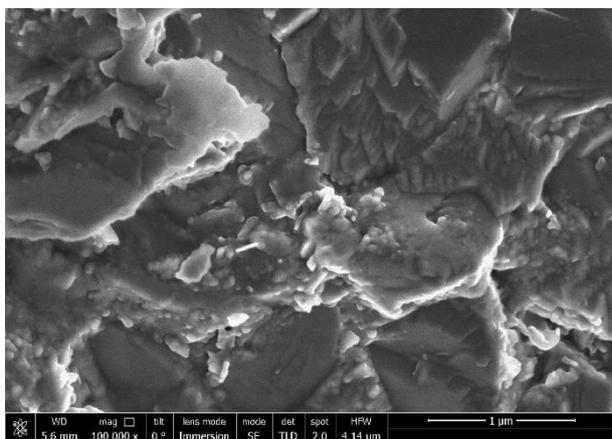
8.6.3 Исследование микроструктуры модифицированной керамики

Анализ микроструктуры изломов образцов керамики проводился на сканирующем электронном микроскопе Nova NanoSem 650.

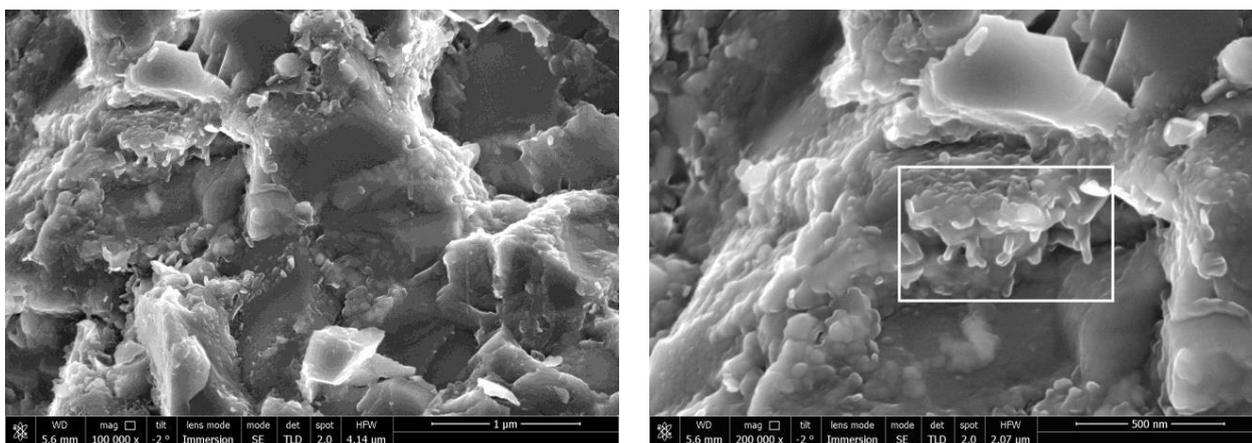
На поверхностях разрушения наблюдаются зёрна VN с характерными размерами порядка 1 – 2,5 мкм и окружающие их оболочки связки, сложенные из более мелких образований на основе Al и Ti с УНС (рис 8.35 а-в). В результате горячего прессования



а



б



В

Рисунок 8.35 – Микрофотографии изломов образцов керамики на основе кубического VN с добавкой УНС в соотношении: а) - 0,05% масс, б) - 0,5% масс, в) - 1% масс. Отдельные образовавшиеся зоны локализации УНС выделены прямоугольниками.

происходит самоармирование матриц материалов УНС, появление областей, содержащих отдельные наноструктуры и их скопления, что приводит к дисперсионному упрочнению керамических материалов. В целом, фактура композитов образцов одинакова при различном содержании добавок УНС.

8.6.4 Свойства модифицированной керамики

Одним из эффективных способов оценки прочностных характеристик материала является испытание на внешнюю нагрузку в виде деформации различного рода: растяжение, сжатие, изгиб. Образцы керамического материала были испытаны на изгиб по стандартной методике.

Определение средней плотности и открытой пористости изделий проводили методом насыщения керосином с предварительным взвешиванием сухих образцов и последующим гидростатическим взвешиванием насыщенных образцов на прецизионных весах. Плотность керосина для расчета измеряли при помощи ареометра. Полученные данные приведены в таблице. Введение графенового материала повышает плотность керамической матрицы композита и не влияет на его пористость.

На полученных балочках определяли предел прочности при трехточечном изгибе при комнатной температуре. Расчет прочности вели по формуле: $3Pl/2bh^2$, где P – нагрузка, l – расстояние между опорами, b – ширина балочки, h – высота балочки.

В табл. 8.11 также приведены показатели средней прочности составов. Измерения проводили на балочках 4.5x4.5x35 мм при нормальных условиях. Керамика, содержащая 0.5 масс% УНС, имеет несколько более высокую прочность, чем составы с 0.05 и 1.0 % масс. По-видимому, такое содержание добавки является оптимальным для рассматриваемого материала.

Таблица 8.11 – Показатели плотности и пористости исследованных составов керамики .

Содержание углеродных наноструктур	Кажущ. плотность, г/см	Открытая пористость, %	Средний предел прочности, МПа
0 %	3.47-3.50	0.5 – 1.5	750-800 [532]
0.05 %	3.491	0.631	730
0.5 %	3.495	0.892	820
1.0 %	3.435	1.535	730

Выводы по разделу 8.6

1. Синтезирован модифицированный керамоматричный композит на основе кубического нитрида бора. Обнаружено, что при горячем прессовании на шестипуансонном кубическом прессе керамической матрицы с добавкой гидрированного графена в концентрациях 0.005; 0.5 и 1.0 масс% давлении 5.5 ГПа и температуре 1450°C в синтезированной керамики образуются углеродные нанотрубки с латеральным размером 20-40 нм.

2. Установлено, что при добавлении 0.5 масс% гидрированного графена наблюдается максимум значения предела прочности синтезированной нитридборной керамики, превышающий на 5 % базовое значение.

8.7 Выводы к Главе 8

1. Проведены исследования по созданию устойчивой суспензии. Размеры агрегатов в жидкости, синтезированных графеновых структур, зависят от условий их синтеза. По данным метода динамического рассеяния света (DLS) наименьшую дисперсию по размерам и наименьший размер имеют агрегаты из графена, синтезированного при пиролизе пропан-бутановой смеси в гелиевой плазме, который в этаноле после ультразвуковой обработки на 22 кГц образует устойчивую суспензию.

2. Впервые показана возможность применения для 2D печатных технологий синтезированного в плазме мультиграфена с хлопьевидной морфологией. Разработан состав суспензий с его использованием в чернилах на водной основе и с добавкой полимера PEDOT: PSS. Исследование механических и электрических свойств напечатанной на подложке PET структуры показало, что свойства слоя стабильны при изгибе до 1,5 мм (деформация растяжения ~ 3%), что обеспечивает перспективность такого материала и конструкций для создания гибких электронных элементов. Пористость напечатанных слоев демонстрирует возможность синтезированного

графена как потенциального компонента для применения в составе резистивных датчиков газов, влажности и т. д.

3. При создании гетероструктуры из синтезированных в плазме графена (G) и гексагонального нитрида бора (h-BN) с помощью 2D печати получен синергетический эффект в архитектуре G / h-BN за счет межфазного взаимодействия компонентов при формировании строительных блоков в составе графеновых чернил на водной основе и с проводящим полимером PEDOT: PSS.

4. Показано, что при использовании в газодиффузионном слое композита из синтезированного N - графена и фторпласта формируется структурированный слой из хлопьев под сеткой полимера, который обеспечивает бестоковый потенциал катодов на 50 мВ положительней потенциала катода с катализатором из активированного угля.

5. Найдены оптимальные концентрации синтезированных углеродных нанотрубок и многослойного графена в электродной массе для электродов суперконденсатора. Обнаружено, что сопротивление суперконденсатора с графеновыми электродами ниже, чем при использовании электродов с углеродными нанотрубками.

6. Показано, что морфология в виде жгутов синтезированных углеродных нановолокон позволяет улучшить физико-механические свойства реакционно связыванной карбид-кремниевой керамики, не изменяя технологию ее синтеза. Разработан способ распределения УНВ в межзеренном пространстве карбида кремния. Продемонстрировано, что при содержании 0.5 масс % УНВ в составе композита предел прочности керамики при поперечном изгибе повышается на 19 %.

7. Обнаружено, что введение гидрированного графена в композитную керамику состава β -BN – Al – TiC, при синтезе спеканием с термобарическим воздействием, повышает средний предел ее прочности на 5 %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Создана уникальная установка для селективного синтеза углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока с расширяющимся анодным каналом и мощностью до 40 кВт. Определены устойчивые режимы работы плазмотрона при варьировании давления в интервале 77-710 Торр, геометрии проточного тракта, рода и расхода плазмообразующего газа, расхода прекурсора углерода в различном агрегатном состоянии (сажа, этанол, пропан, бутан, метан, ацетилен).

2. Измерены спектральные характеристики плазменных струй гелия, аргона и азота атмосферного давления с добавками пропана, бутана, метана, ацетилена и этанола в интервале 220 - 1000 нм на расстоянии до 20 мм от сопла анода плазмотрона. Определена концентрация электронов по уширению линий водорода. Установлены значения колебательной и вращательной температур молекул C₂ ($T_V = T_R \cong 5000$ К). Найдены температуры электронов в осевой области струи из линий C II и температуры электронов в пограничной зоне по линиям C I.

3. Для термодинамического анализа профиля температур и скоростей в плазмохимическом реакторе экспериментальной установки в зависимости от параметров синтеза углеродных наноструктур предложена осесимметричная изобарическая модель течения в одномерном приближении. Установлено влияние геометрии проточного (конического и цилиндрического) тракта на состав газовой фазы. Получен начальный состав газовой фазы для кинетического анализа процессов конверсии углеводородов в плазменных струях плазмотрона постоянного тока.

Исследованы кинетические закономерности превращения метана в азоте и пропан-бутановой смеси в плазменных струях гелия. Предложен механизм образования газовых предшественников. Было показано, что реакции с участием C₂H в области температур 2500 -3500 К приводят к образованию перенасыщенного пара C₂, из которого выпадает твердый осадок.

Газохроматографическим методом определен состав отработанных плазмотроном газов на выходе из реактора. Показано, что при конверсии углеводородов в плазменных струях гелия и аргона, генерируемых плазмотроном постоянного тока, в составе газа практически отсутствуют тяжелые углеводороды. Поэтому они не были включены в схему реакций, что усложнило бы кинетический расчет и анализ ведущих реакций.

4. Синтезированы углеродные нанотрубки при пиролизе сажи при давлении 500 Торр в плазменных струях гелия с использованием катализатора. Найдено оптимальное соотношение компонентов катализатора из Ni, Co и Y₂O₃, при котором получен максимальный выход (13 масс %) наноструктур в сажевом осадке. Изучена морфология синтезированных наноструктур.

Синтезированы многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) без использования катализаторов при давлении 100 -710 Торр в результате конверсии углеводородов в плазменных

струях гелия, аргона и азота. Установлено, что совокупность нитевидных МУНТ образует мезопоры с удельной поверхностью 400 м²/г, В зависимости от условий проведения процесса диаметр МУНТ составляет 20 – 50 нм при длине 1 – 10 мкм.

Показано, что полученные многостенные углеродные нанотрубки в присутствии катализатора более термически устойчивы, чем синтезированные без катализатора.

5. Впервые синтезирован многослойный графен при конверсии углеводородов и этанола в струях гелия, аргона и азота при давлении 100-710 Торр. Определена морфология и геометрия графеновых материалов. Латеральный размер графеновых хлопьев с числом слоев от 1 до 15 составляет 20-2000 нм в зависимости от условий. Установлена их максимальная степень чистоты. Показано, что синтезированные в струях наноструктуры содержат 98 масс % связанного углерода. Установлена максимальная скорость синтеза (50 г/ч) при конверсии пропан-бутановой смеси в струях гелия при давлении 500 Торр. Определена максимальная степень превращения углерода в твердый продукт (10 %). Найдена корреляция между удельной поверхностью графеновых материалов и условиями синтеза. Установлено, что совокупность графеновых хлопьев образует мезопористую структуру.

6. Обнаружены условия для легирования атомами азота многослойного графена в процессе его синтеза при конверсии углеводородов в плазменных струях азота. Определены типы связей C-N в N- графене. Установлено, что максимальное содержание азота составляет 8 ат % преимущественно в пиридиновой конфигурации.

Впервые получен гидрированный графен с образованием графана при конверсии пропан-бутановой смеси, метана или ацетилена в плазменных струях аргона и гелия. Определены структурно-морфологические свойства синтезированных материалов. Установлены условия, при которых достигается максимальное отношение C : H равное 4 : 1.

Найдены условия для синтеза модифицированного графена кислородсодержащими группами при разложении этанола при давлении 350-710 Торр в гелии, аргоне и азоте. Определены химический состав и свойства синтезированных материалов.

Впервые показано, что присутствие атомов водорода, азота или кислорода в структуре многослойного графена повышает его термическую устойчивость.

7. Впервые получен нанокompозит медь / графен при конверсии углеводородов в плазменных струях азота и гелия. Обнаружено, что в результате предельной эрозии анода наибольшее содержание меди в нанокompозите, достигается при добавке ацетилена в плазму азота.

8. Исследован синтез углеродных нановолокон при пиролизе сажи в плазме гелия при 500 Торр в присутствии металлического катализатора. Установлено соотношение сажи и железа, при котором образуются углеродные нановолокна диаметром до 50 нм.

Впервые синтезированы углеродные нановолокна без использования катализатора при

разложении углеводородов и этанола в струях гелия и аргона. Установлена зависимость структурно-морфологических свойств углеродных нановолокон от состава плазмы и давления. Показано, что углеродные волокна диаметром до 20 нм формируются при 350 Торр при конверсии ацетилена и пропан-бутановой смеси. При разложении этанола в струе аргона при давлении 710 Торр образуются волокна диаметром 5 мкм.

Установлено, что процесс окисления синтезированных углеродных нановолокон протекает таким же образом, как и для углеродных нанотрубок.

Впервые синтезированы онионы с удельной поверхностью их совокупности 710 м²/г с помощью плазмотрона постоянного тока.

9. Впервые модифицирована керамика углеродными нановолокнами в виде жгутов и гидрированным графеном. Определено оптимальное содержание углеродных нановолокон (0.5 масс %) и разработан способ их распределения в объеме реакционно связываемой карбид-кремниевой керамики, что обеспечило повышение прочности керамики при поперечном изгибе с 290 до 345 МПа. Установлено оптимальное содержание гидрированного графена (0.5 об %) в керамике на основе кубического нитрида бора, синтезированной спеканием с термобарическим воздействием, повышающее средний предел прочности алмазоподобной керамики на 5%.

10. Для улучшения характеристик суперконденсатора в составе электродной массы были использованы синтезированные в плазменных струях гелия углеродные нанотрубки и мультиграфен. Введение графена в количестве 0.05 масс% снизило сопротивление СК по сравнению с промышленно выпускаемыми УНТ (TUBALL) в 1.82 раз.

Для повышения эффективности гидрофобизированного газодиффузионного слоя катода топливного элемента был применен N- графен. В отличие от газодиффузионного слоя из активированного угля применение N- графена улучшило диффузию реагентов: бестоковый потенциал катода на 50 мВ положительней, чем у катода со слоем из угля. Впервые получено СЭМ изображение гидрофобизированного газодиффузионного слоя из N-графена.

11. Определены свойства мультиграфена для создания 2D печатью резистивных элементов гибкой электроники на бумажном и полимерном носителе. Графен, синтезированный при пиролизе пропан-бутановой смеси в гелиевой плазме, обладает большей подвижностью электронов, чем графен, синтезированный в плазме аргона.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Shavelkina M.B. Ivanov P.P., Amirov R.Kh., Bocharov A.N. Effect of the precursor aggregate state on the synthesis of CNTs in a DC plasma jet // *Diam. Relat. Mater.* 2022. V.123. 108844.
2. Antonova I.V., Shavelkina M.B., Poteryaev D.A., Nebogatikova N.A., Ivanov A.I., Soots R.A., Gutakovskii A.K., Kurkina I.I., Volodin V.A., Katarzhis V.A., Ivanov P.P., Bocharov A. N. Graphene / hexagonal boron nitride composite nanoparticles for 2D printing technologies // *Adv. Eng. Mat.* 2021. V. 24. 2100917.
3. Shavelkina M.B. Ivanov P.P., Bocharov A.N., Amirov R.Kh. Numerical and experimental study of the multichannel nature of the synthesis of carbon nanostructures in DC plasma jets // *Plasma Chem Plasma P.* 2021. V.41. P.171 – 189.
4. Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Амиров Р.Х., Бочаров А.Н. Многоканальность синтеза углеродных наноструктур в низкотемпературной плазме // *Физика плазмы.* 2021. Т.47. №10. С. 928 – 934.
5. Kavyrshin D.I., Shavelkina M.B., Chinnov V.F., Miazin A.S, Spectral study of argon-methane mixture plasma jet generated by a DC plasmatron// *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 2100 (1). 012018.
6. Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Amirov R. Kh., Bocharov A. N., Drachev A. I., Shavelkin M. A. Plasma Pyrolysis of Ethanol for the Production of Carbon Nanostructures // *High Energy Chemistry.* 2021. V. 55. № 6. P.531–536.
7. Antonova I.V., Shavelkina M.B., Ivanov A.I., Soots R.A., Ivanov P.P., Bocharov A.N. Graphene Flakes for Electronic Applications: DC Plasma Jet-Assisted Synthesis // *Nanomaterials.* 2020. V.10. P. 2050.
8. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Кавыршин Д.И., Чиннов В.Ф. Спектроскопическое исследование плазменной струи гелия с добавками углеводородов // *ТВТ.* 2020. Т.58. №3. С. 327 – 335.
9. Шавелкина, М.Б., Иванов П. П., Амиров Р.Х., Бочаров А.Н. Влияние профиля температур на состав конденсированного углерода в плазменной струе // *Журнал структурной химии.* 2020. Т. 61. № 4. С.623–630.
10. Shavelkina M., Ivanov P., Bocharov A., Amirov R. Distinctive features of graphene synthesized in a plasma jet created by a DC plasma torch // *J. Materials.* 2020. V.13. P.1728-18.
11. Shavelkina M.B., Filimonova E.A., Amirov R.Kh. Effect of helium/propane-butane atmosphere on the synthesis of graphene in plasma jet system // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2020. V.29. №2. 025024.

12. Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Бочаров А.Н., Амиров Р.Х. Исследование влияния состава плазмообразующего газа на свойства графена // Химия высоких энергий. 2020. Т.54. №5. С. 411–414.
13. Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Bocharov A.N. Simulation of the equilibrium flow of plasma with the addition of hydrocarbons in the scope of graphene synthesis using a DC plasma torch // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V.1698. 012035.
14. Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Bocharov A.N., Amirov R.Kh. 1D modeling of the equilibrium plasma flow in the scope of direct current plasma torch assisted graphene synthesis // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. V.52. Issue 49. 495202.
15. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Тюфтяев А.С., Драчев А.И., Бородин Т.И. Ассистированный плазмой синтез нанокompозита графен/ медь // Химия высоких энергий. 2019. Т.53. №5. С.380–384.
16. Shavelkina M., Amirov R. Direct synthesis of hydrogenated graphene via hydrocarbon decomposition in plasmas // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2019. V.10. №1. P.102–106.
17. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Kiselev V.I., Katarzhis V.A. Production of carbon nanofibers by plasma jet of helium and hydrocarbons // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V.1238. 012046.
18. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Kavyrshin, D.I., Yusupov, D.I. Plasma jet-assisted synthesis of graphene using a DC plasma torch // Plasma Physics Reports. 2019. V.45. № 2. P.1080–1086.
19. Shavelkina M.B., Kleimenov B.V., Zhuk A.Z., Ilyichev M.V. Gas diffusion layers based on graphene flakes doped with nitrogen // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V.1281. 012072.
20. Shavelkina M., Shkolnikov E., Kochanova S., Sidorova E. Plasma-chemical synthesis of carbon nanotubes and graphene with mesoporous architecture for energy applications // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 693. 012032.
21. Shavelkina M.B., Filimonova E.A., Amirov R.Kh. Methane/nitrogen plasma-assisted synthesis of graphene and carbon nanotubes // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V.51. Issue 29. 294005.
22. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Шаталова Т.Б., Катаржис В.А. Синтез углеродных волокон при разложении ацетилена и пропан-бутановой смеси в струе плазмы // Письма в ЖТФ. 2018. Т.44. Вып.22 . С. 42–47.
23. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Шаталова Т.Б. Синтез гидрированного графена при конверсии ацетилена в струе плазмы гелия // Химия высоких энергий. 2018. Т. 59. № 4. С. 326–330.
24. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Алиханов Н.-Р., Вахитов И.Р., Шаталова Т.Б. Непрерывный синтез гидрированных графенов при использовании термической плазмы // Журнал структурной химии. 2018. Т.59. № 4. С. 807–813.
25. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Bilera I.V. Formation of carbon nanostructures by the plasma jets: synthesis, characterization, application // Materials Today: Proceedings. 2018. V.5. P.25956–25961.

26. Shavelkina M.B., Naumkin A.V., Fedyushin N.A., Pereyaslavtsev A.Y. Plasma engineering of graphene flakes and their features // AIP Conference Proceedings. 2018. V.2041. 020023.
27. Шавелкина М.Б., Билера И.В., Очкань А.Л., Бородина Т.И., Ильичев М.В., Шаталова Т.Б., Колобылина Н.Н. Исследование влияния состава газовой фазы на свойства углеродных наноструктур при их синтезе в объеме плазменной струи // Вестник ДГУ: Естественные науки. 2018. Т. 3. С. 7 – 16.
28. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Richagov A.Y., Shatalova T.B. Electrochemical behavior of the graphene materials synthesized in low temperature plasma // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V.789. 012052.
29. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Shatalova T.B. The effect of reactor geometry on the synthesis of graphene materials in plasma jets // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 857. 012040.
30. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Kanashenko S.L., Naumkin A.V., Vahitov I.R., Gumarov A.I., Yanilkin I.V., Tagirov L.R. One-step synthesis of N-doped graphene in a plasma jet reactor // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 927. 012054.
31. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Katarzhis V.A., Kiselev V.I. Application of low-temperature plasma for the synthesis of hydrogenated graphene (graphane) // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 941. 012042.
32. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Воробьева Н.А., Катаржис В.А. Влияние материала подложек на структуру углеродных наноматериалов при синтезе в плазмоструйном реакторе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. V.8. P. 75–81.
33. Amirov R. Kh., Iskhakov M. E., Shavelkina M. B. Synthesis of high-purity multilayer graphene using plasma jet // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2016. V.7. Issue 1. P. 60 – 64.
34. Shavelkina M.B., Amirov R. Kh., Kelina I. Yu., Golubeva N. A. Preparation and properties of a composite SiC with addition of multi-walled carbon nanotubes synthesized in the plasma jet // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 774. 012189.
35. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Бородина Т.И., Киселев В.И., Шаталова Т.Б., Рабаданов К.С. Образование наноструктур в результате гомогенной нуклеации углерода, получаемого в термической плазме при атмосферном давлении // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2016. Т. 59. №. 8. С. 27–33.
36. Акопов Ф.А., Андрианов М.А., Амиров Р.Х., Бородина Т.И., Боровкова Л.Б., Вальяно Г.Е., Долгобородов А.Ю., Ткаченко В.В., Шавелкина М.Б. Композиционная керамика на основе кубического нитрида бора и углеродных наноструктур // Новые огнеупоры. 2016. №.9. С.39–43.
37. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Katarzhis V.A., Kiselev V.I. Application of DC plasma torche for synthesis of carbon nanostructured materials // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V.748. 012021.

38. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шаталова Т.Б., Словоохотов Ю.Л. Синтез углеродных нанотрубок с использованием плазмотрона постоянного тока // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2015. Т.58. №.7. С.23–28.
39. Amirov R. Kh., Atamanuk I.N., Vorobieva N.A., Isakaev E. Kh., Shavelkina M. B., Shkolnikov E.I. Synthesis of graphene-like materials by pyrolysis of hydrocarbons in thermal plasma and their properties // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 653. 012161.
40. Amirov R., Shavelkina M., Alihanov N., Shkolnikov E., Tyuftyaev A., Vorob'eva N Direct Synthesis of Porous Multilayer Graphene Materials Using Thermal Plasma at Low Pressure // J. Nanomaterials. 2015. V. 2015. P. 1– 6. ID 724508.
41. Amirov R.Kh., Isakaev E.Kh., Shavelkina M.B., Shatalova T.B. Synthesis of carbon nanotubes by high current divergent anode-channel plasma torch // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 550. 012023.
42. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Юсупов Д.И., Шаталова Т.Б., Эмиров Р.М. Плазмоструйный синтез углеродных наноструктур и устройство для его реализации // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.- матем. науки. 2014. Т. 156. С. 112–119.
43. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б. Синтез углеродных нанотрубок в плазмоструйном реакторе в присутствии катализаторов // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2. №. 3. С. 217–223.

Патенты:

44. Патент на изобретение № 2738818, Российская Федерация, МПК С01В 32/184, С01В 2204/20, В82В 3/0033, В82У 40/00. Сухой синтез графена из жидких реагентов: № 2019129642: заявл. 20.09.2019: опубл. 17.12.2020 Бюл. № 35 / М. Б. Шавелкина, Р. Х. Амиров, М.В. Ильичев, Н.О. Спектор. С. 9 .
45. Патент на изобретение № 2717069, Российская Федерация, МПК С01В 32/184, В82В 3/00, В82У 40/00. Способ прямого синтеза азотированных графеновых пластин: № 2019120091: заявл. 27.06.2019: опубл. 17.03.2020 Бюл. № 8/ М. Б. Шавелкина, Р. Х. Амиров, А.С. Тюфтяев, Н.О. Спектор. С. 9.
46. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018666404 17.12.2018 г. Программа управления установкой для синтеза углеродных наноматериалов на основе модуля ОВЕН «МВ110-8А» и измерительной платы Л-КАРД «L-780М» (УСУН) / В. М. Ильичев, В. И. Калинин М. Б. Шавелкина, Д. И. Юсупов.
47. Патент на полезную модель № 175915, Российская Федерация, МПК С01В 32/184. Устройство для гидрирования графена при его синтезе: № 2017130087/05: заявл. 25.08.2017: опубл. 22.12.2017 / В. М. Ильичев, М. Б. Шавелкина, Д. И. Юсупов. С. 9.

48. Патент на изобретение № 2571150, Российская Федерация. МПК C01B 31/02. Способ получения углеродных нанотрубок: № 2014102133/05: заявл. 24.01.2014: опубл. 20.12.2015 / Р. Х. Амиров, М. Э.-Х. Исакаев, М. Б. Шавелкина, В.И. Киселев. С. 7.
49. Патент на полезную модель № 155457, Российская Федерация, МПК C01B 31/00. Устройство для получения углеродных нанотрубок из сажи: № 2013158297/05 заявл. 27.12.2013: опубл. 15.10.2015 / Р. Х. Амиров, М. Э.-Х. Исакаев, М. Б. Шавелкина, В.А. Лещук, В. И. Киселев. С. 7.
50. Патент на изобретение № 2556926, Российская Федерация, МПК B82B 3/00. Способ непрерывного получения графенов: № 2014121846/05: заявл. 30.05.2014: опубл. 20.07.2015 / Р. Х. Амиров, М. Б. Шавелкина, В. И. Киселев, В. А. Катаржис, Д. И. Юсупов. С. 8.

Тезисы докладов:

51. Шавелкина М.Б., Антонова И.В., Иванов П.П., Соотс Р.А., Амиров Р.Х. Плазмоструйный синтез гексагонального нитрида бора для гибкой электроники // VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии – ЛаПлаз-2022», МИФИ, Москва 23 – 26 марта 2021 года. Сборник научных трудов. – М.: НИЯУ МИФИ, 2022. С 175.
52. Шавелкина М.Б., Кавыршин Д.И. Оптическая спектроскопия эрозионных плазменных струй плазмотрона постоянного тока в области нуклеации нанокompозита медь / графен // XLIX Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. Звенигород 15-19 марта 2022 года. Сборник тезисов докладов. – Москва: Научно-технологический центр "ПЛАЗМАИОФАН", 2022. С.168.
53. Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Амиров Р.Х. Исследование влияния кислорода на нуклеацию углеродных наноструктур при пиролизе этанола в плазмотроне постоянного тока // II Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур». GDP-NANO 2021. г. Казань 1-4 декабря 2021 г. Сборник трудов. – Казань: Бук, 2021. С.47-50.
54. Antonova I.V., Shavelkina M.B., Poteryaev D.A., Nebogatikova N.A., Kurkina I.I., Katarzhis V.A. Graphene / hexagonal boron nitride composite nanoparticles for 2d printed heterostructures / International Conference on Low-dimensional materials: theory, modeling, experiment (LDM2021). Dubna, 12-17 July 2021. P.21.
55. Кавыршин Д.И., Шавелкина М.Б., Чиннов В.Ф., Мязин А.С. Особенности пространственного распределения параметров плазмы аргона при пиролизе в ней углеводородов для синтеза углеродных наноструктур // 20th International Workshop on Magneto-Plasma Aerodynamics Moscow, Russia, May 25-27. 2021.
56. Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Амиров Р.Х. Термодинамический анализ пиролиза этанола при синтезе углеродных наноструктур в плазменных струях постоянного тока: влияние типа плазмообразующего газа // VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной

- плазмохимии (ISTAPC-2018). Иваново, Россия. сентября 2021 г. Сборник трудов. Пленарные доклады. – Иваново: ИХТУ, 2021. С.12.
57. Антонова И.В., Шавелкина М.Б., Иванов А.И., Соотс Р.А., Иванов П.П. Композиты PEDOT:PSS : графен, синтезированный в плазменных струях, для электронных применений // VII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2021: Сборник научных трудов. Ч.1. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. С 175-176.
58. Шавелкина, М.Б., Иванов П.П., Кавыршин Д.И., Амиров Р.Х., Бочаров А.Н., Шавелкин М.А. Многоканальность синтеза углеродных наноструктур в низкотемпературной плазме // XLVIII Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. Звенигород 15-19 марта 2021 г Сборник тезисов докладов. – Москва: Научно-технологический центр "ПЛАЗМАИОФАН", 2021. С. 172.
59. Шавелкина, М.Б., Иванов П.П., Бочаров А.Н., Вальяно Г.Е. Исследование влияния плазмообразующего газа на синтез графена на основе одномерного термодинамического моделирования // 12-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 2020, г. Москва, г. Троицк, 27–28 октября 2020 г. Сборник тезисов докладов – Москва, Троицк: ФГБНУ ТИСНУМ. 2020. С.213.
60. Shavelkina, M.B., Ivanov P.P., Bocharov A.N. Simulation of the equilibrium flow of helium plasma with the addition of hydrocarbons in the scope of graphene synthesis using a DC plasma torch // 19th International Workshop on Magneto–Plasma Aerodynamics Moscow, Russia, September 15– 17, 2020
61. Филимонова Е.А., Амиров Р.Х., Шавелкина М.Б. Кинетический механизм образования предшественников графена в газовой фазе в струе плазмы // X Всероссийская (с международным участием) конференция "Физика низкотемпературной плазмы" (ФНТП – 2020) г. Казань, Татарстан, Россия, 9–13 ноября 2020 г. Сборник статей. – Казань: КФУ, 2020. С.236.
62. Кавыршин, Д.И., Шавелкина М.Б. Излучательные свойства плазменной струи азота с добавкой пропан-бутановой смеси при синтезе n-графена // X Всероссийская (с международным участием) конференция "Физика низкотемпературной плазмы" (ФНТП – 2020) г. Казань, Татарстан, Россия, 9-13 ноября 2020 г. Сборник статей. – Казань: КФУ, 2020. С.109.
63. Шавелкина, М.Б., Тюфтяев А.С. Ассистированный плазмой синтез нанокompозита медь / графен // Открытая школа-конференция стран СНГ. Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2020» (УМЗНМ - 2020). г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия 5–9 октября 2020 г. Сборник трудов. – Уфа: РИЦ БашГУ 2020. С. 111.
64. Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Амиров Р.Х., Бочаров А.Н. Исследование влияния азота на изменение состава пропан-бутан/ гелиевой плазмы вдоль оси квазиодномерной струи // XLVII Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому

- термоядерному синтезу. Звенигород, Московской обл. Россия 16–20 марта 2020 г. Сборник тезисов докладов. – Москва: Научно-технологический центр "ПЛАЗМАИОФАН", 2020. С. 192.
65. Шавелкина М.Б., Клейменов Б.В., Вальяно Г.Е., Амиров Р.Х. Графен для электрохимической энергетики: электронная микроскопия композита N-графен–полимер // VI Международная конференция «Плазменные, лазерные исследования и технологии». Москва, Россия. 11–14 февраля 2020 года. Сборник научных трудов, ч. 1. – Москва: НИЯУ «МИФИ», 2020. С. 313.
66. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Колобылина Н.Н., Шаталова Т.Б. Синтез в плазменных струях: от углеродных волокон до квантовых точек // XLVI Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. Звенигород, Московской обл. Россия 18-22 марта 2019 г. Сборник тезисов докладов. – Москва: Научно-технологический центр "ПЛАЗМАИОФАН", 2019. С. 213.
67. Shavelkina M.B., Shkolnikov E.I., Kochanova S.A., Amirov R.H. Supercondensator based synthesized in plasma jets carbon nanomaterials // V Международная конференция «Плазменные, лазерные исследования и технологии». Москва, Россия. 12–15 февраля 2019 г. Сборник научных трудов, ч. 1. – Москва: НИЯУ «МИФИ», 2019. С. 191– 192.
68. Amirov R., Shavelkina M. Porosity of Graphene Synthesized Using Direct Current Plasma Torch // International Conference on Energy, Materials and Nanotechnology. EMN Dubrovnik Meeting 2019. Dubrovnik. Croatia. October 21 to 25, 2019. Abstracts. 2019. P. 21– 22.
69. Amirov R., Shavelkina M. Plasma Jet Assisted Synthesis and Doping of Carbon Nanostructures // International Conference on Energy, Materials and Nanotechnology. EMN Rome Meeting 2019. Rome. Italy. May 13 - 19, 2019. Abstracts. 2019. P.61– 62.
70. Шавелкина М.Б., Клейменов Б.В., Жук А.З., Амиров Р.Х., Сапков И., Шаталова Т.Б., Юсупов Д.И. Влияние структуры N-графена на свойства газодиффузионных электродов // 14-ая Международная конференция «Пленки и покрытия – 2019», Санкт-Петербург, Россия. 14-16 мая 2019. Сборник тезисов – Санкт-Петербург: ЛЭТИ, 2019. С.60– 62.
71. Даниленко А.М., Макотченко В.Г., Асанов И.П., Шавелкина М.Б. Поведение материалов на основе графена во фторидных средах // Третья Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» Новосибирск, Россия. 5-9 августа 2019 г. Сборник тезисов докладов. – Новосибирск: ИНХ. А. В. Николаева СО РАН, 2019. С. 23.
72. Shavelkina M.B., Amirov R.H., Borodina T.I., Fedyushin N.A., Yusupov D.I. Graphene synthesis by plasma jet with ethanol // 14 th International Conference Advanced Carbon NanoStructures, ACNS'2019, St Petersburg. Russia. July 01 – 05, 2019. Book of Abstracts. 2019. P. 224.
73. Shavelkina M.B., Shkolnikov E.I., Sidorova E.V. Plasma-chemical synthesis of mesoporous carbon nanotubes and graphene // III Международная научно-практическая конференция "Графен и

- родственные структуры: синтез, производство и применение" (GRS-2019) г. Тамбов, Россия. 13-15 ноября 2019 г. Тезисы докладов. – Тамбов: ТГТУ. 2019. С.196–197.
74. Amirov R., Shavelkina M., Filimonova E., Kavyrshin D. Large Scale Noncatalyst Synthesis of Graphene, N-doped graphene and Graphane Using Decomposition of Hydrocarbons in Plasma Jet // BIT's 8th Annual Congress of Nano Science and Technology-2018. Potsdam, Germany. October 24 – 26, 2018. Abstract book. 2018. P.85.
75. Amirov R.Kh., Shavelkina M.B., Kavyrshin D.I., Sargsyan M.A. Determination of parameters of helium plasma jet with hydrocarbon admixtures by methods of emission spectroscopy // IX International Conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-9). Minsk, Belarus. September 17 – 21, 2018. Book of abstracts. 2018. P.44.
76. Shavelkina M.B., Naumkin A.V., Fedyushin N.A., Pereyaslavtsev A.Y. Plasma engineering of graphene flakes and their features // «Сильно коррелированные двумерные системам: от теории к практике» г. Якутск, Россия. 18-23 июня 2018 г. – Якутск: СВФУ имени М.К. Аммосова, 2018. С. 59.
77. Amirov R. Kh., Shavelkina M. B., Filimonova E. A. Large scale production of carbon nanotubes and graphene using nitrogen plasma jet system: synthesis, characterization and gas phase kinetics // International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. Tomsk, Russia, September 16-22, 2018. Book of Abstracts. 2018. P. 429.
78. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Тюфтяев А.С. Особенность модифицирования конструкционных материалов углеродными нанотрубками и графеном, синтезированными в струе термической плазмы // XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15). Москва, Россия. 15-17 октября 2018 г. Сборник тезисов доклада. – Москва: ОИВТ РАН, 2018. С. 138.
79. Амиров Р.Х., Шавелкина М.Б., Кавыршин Д.И., Чиннов В.Ф. Спектроскопическое исследование состава струи плазмы азота при конверсии в ней углеводов // XI конференция "Современные средства диагностики плазмы и их применение" (МДРА 2018). 13 - 15 ноября 2018 г. Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. – Москва: НИЯУ МИФИ, 2018. С. 24–27.
80. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Бородин Т.И., Драчев А.И. Синтез легированного медью графена в плазменных струях // IX Всероссийская (с международным участием) научно-техническая конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий», Казань, Россия. 5 - 8 ноября. 2018 г. Сборник статей. – Казань: КФУ, 2018. С.305.
81. Шавелкина М.Б., Филимонова Е.А., Амиров Р.Х., Бочаров А.Н. Синтез углеродных наноструктур в струе азотной плазмы: эксперимент и моделирование // VIII Международный

- симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC-2018). Иваново, Россия. 10-15 сентября 2018 г. Сборник трудов. Пленарные доклады. – Иваново: ИХТУ, 2018. С.19.
82. Shavelkina M.B., Filimonova E.A., Amirov R.Kh., Ivanov P.P. Nitrogen plasma-assisted synthesis of carbon nanostructures // 17th International Workshop on Magneto-Plasma Aerodynamics. Moscow, Russia, April 17-19, 2018. Book of Abstracts. – Moscow: ИИТ RAS. 2018. P. 161–165.
83. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х. Получение углеродных наноструктур в плазменных струях: синтез, характеристика, применение // Одиннадцатая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» г. Москва, г. Троицк, Россия. 29 мая—1 июня 2018 г. Сборник тезисов докладов – Москва, Троицк: ФГБНУ ТИСНУМ. 2018. С.528.
84. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Билера И.В., Шаталова Т.Б., Очкань А.Л., Бородина Т.И. Исследование корреляции между параметрами плазменной струи и структурно-морфологическими свойствами углеродных наноматериалов при их синтезе. // Материалы X Всероссийской Конференции по физической электронике (ФЭ- 2018) Махачкала 24 – 27 октября 2018 г. С.172–175.
85. Shavelkina M.B., Amirov R.H., Katarzis V.A., Kicelev V.I. Application of low temperature plasma for the synthesis of hydrogenated graphene (graphane) // III Международная конференция «Плазменные, лазерные исследования и технологии». Москва, Россия. 24-27 января 2017 г. Сборник научных трудов. – Москва: НИЯУ МИФИ, 2017. С. 260.
86. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б.. Получение углеродных наноструктур в плазмоструйном реакторе: синтез, характеристика, применение // Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы». Казань, Россия. 5-9 июня 2017 г. Сборник тезисов. – Казань: КФУ. 2017. С. 31.
87. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Канашенко С.Л., Наумкин А.Н., Вахитов И.Р., Гумаров А.И., Янилкин И.В., Тагиров Л.Р. Синтез N-допированных графенов в плазмоструйном реакторе // Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы». Казань, Россия. 5-9 июня 2017 г. Сборник тезисов. – Казань: КФУ. 2017. С. 253.
88. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Рычагов А.Ю., Шаталова Т.Б. Особенности электрохимического поведения графеновых материалов, полученных в низкотемпературной плазме // VII Всероссийская (с Международным участием) конференция «Низкотемпературная плазмы в процессах нанесения функциональных покрытий» 6-11 ноября 2016г. Сборник статей. – Казань: КФУ. 2017. С.280–283.
89. Амиров Р.Х., Канашенко С.Л., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б. Синтез графенов в плазмоструйном реакторе // XLIV Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. Звенигород, Россия 18-22 марта 2017 г.

- Сборник тезисов докладов. – Москва: Научно-технологический центр "ПЛАЗМАИОФАН", 2017. С.255.
90. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Rabadanov K.Sh., Shatalova T.B., Sychev G.A. Doping graphene by hydrogen at its synthesis in the plasma jet reactor // XXXII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter., Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia. March 1-6, 2017. Book of Abstracts. – Moscow: ИИТ RAS. 2017. С.363.
 91. Shavelkina M.B. Amirov R.H., Ivanov P.P., Filimonova E.A. Conversion of hydrocarbons in the plasma jet to produce carbon nanostructures // 16th International Workshop on Magneto-Plasma Aerodynamics Moscow, Russia, April 5-7, 2017. Book of Abstracts. – Moscow: ИИТ RAS, 2017. P. 92-94.
 92. Amirov R., Shavelkina M. Continuous and Catalyst Free Synthesis of Carbon Nanotubes and Graphene in Plasma Jets // International Conference on Energy, Materials and Nanotechnology. EMN Lyon Meeting. Lyon, France. August 8 to 12, 2017. Abstracts. – 2017. P. 63–65.
 93. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Катаржис В.А., Киселев В.И., Саргсян М.Э. Влияние параметров плазменной струи на морфологию синтезируемых графеновых материалов // Международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики. Москва, Россия. 9-10 октября 2017. Тезисы докладов. – Москва: НИУ «МЭИ», 2017. С. 234–236.
 94. Nechaev Yu.S., Shavelkina M.B. On the hydrogen interactions with graphite and graphene structures // International Conference Advanced Carbon NanoStructures, ACNS'2017, St Petersburg, Russia. July 03 -07, 2017. Book of abstracts. – St Petersburg: Ioffe Institute, 2017. P. 215.
 95. Shavelkina M., Amirov R., Naumkin A. Modification of graphene at the synthesis in plasma jets // III Международная конференция по актуальным проблемам физики поверхности и наноструктур (ICMPSN2017). Ярославль, Россия. 9-11 октября 2017. Тезисы докладов. – Ярославль: ЯрГУ. 2017. С. 7.
 96. Amirov R., Isakaev E., Shavelkina M. Direct synthesis of hydrogenated graphene using decomposition of hydrocarbons in plasma jet // Proceedings of the XXXIII International conference on phenomena in ionized gases. Estoril, Portugal. 9-14 July 2017. 2017. P.171.
 97. Amirov R., Isakaev E., Shavelkina M. Preparation of Carbon Nanostructures Using Plasma Jet: Synthesis, Characterization and Applications // BITs 6th Annual World Congress of Nanoscience & Technology-2016. October 26-28, 2016. Singapore. 2017. P.182.
 98. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Катаржис В.А., Саргсян М.А. Применение плазмотрона с расширяющимся разрядным каналом анодом для синтеза графенов и углеродных нанотрубок // Газоразрядная плазма и ее применение. XII Международная конференция посв. 100-летию со дня рождения академика М.Ф. Жукова. 5-7 сентября 2017 г., Новосибирск. Россия, Тезисы докладов. – Новосибирск: ИТ СО РАН.2017. С.145.

99. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Алиханов М.-Р., Вахитов И.Р., Шаталова Т.Б. Непрерывный синтез гидрированных графенов при использовании термической плазмы // Сборник тезисов докладов Второй российской конференции «Графен: Молекула и 2D Кристалл» Новосибирск, 7-11 августа 2017 года, Сборник тезисов докладов. – Новосибирск: ИНХ. А. В. Николаева СО РАН, 2017. С.28.
100. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Шаталова Т.Б. Роль геометрии реактора в синтезе графеновых материалов с помощью плазмотрона постоянного тока // 13-ая Международная конференция «Пленки и покрытия -2017». 18 – 20 апреля 2017, Санкт-Петербург, Россия. Сборник тезисов – Санкт-Петербург: ЛЭТИ, 2017. С.264–267.
101. Амиров Р.Х., Воробьева Н.А., Киселев В.И., Саргсян М.А., Шавелкина М.Б. О возможности плазмоструйной функционализации углеродных наноматериалов // XLIII Международная конференция по физике плазмы и УТС. Звенигород 8-12 февраля 2016 г. Сборник тезисов докладов. – Москва: Научно-технологический центр "ПЛАЗМАИОФАН", 2016. С.292.
102. Алиханов Н.М.-Р., Амиров Р.Х., Исхаков М.Э., Катаржис В.А., Сычев Г.А., Шавелкина М.Б. Исследование спектров комбинационного рассеяния графенов, полученных с использованием плазменной струи // Материалы IX Всероссийской конференции по физической электронике (ФЭ-2016). Махачкала, Россия. 19-22 октября 2016г. – Махачкала: ДГУ.2016. С.182-186.
103. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б. Особенности синтеза гидрированного графена в термической плазме // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы математики, информатики и современной науки: теория и практика актуальных исследований», посвященной 80-летию профессора Магомедова К. М., Махачкала, Россия Сборник материалов. – Махачкала: ДГТУ, 2016. С. 326–329.
104. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Катаржис В.А., Келина И.Ю., Голубева Н.А. Модифицирование реакционносвязанного карбида кремния углеродными наноматериалами // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (ФНМ - 2016). Суздаль, Россия. 3-7 октября 2016г. Сборник материалов. – Москва: ИМЕТ РАН. 2016. С.207.
105. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Исхаков М.Э., Долгобородов А.Ю., Акопов Ф.А. Конструкционный керамоматричный композит на основе нитрида бора, армированный углеродными наноматериалами // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (ФНМ - 2016) Сборник материалов, Суздаль. 3-7 октября 2016г. Сборник материалов. – Москва: ИМЕТ РАН. 2016. С.206.

106. Амиров Р.Х., Киселев В.И., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б. Роль гомогенной нуклеации паров углерода при синтезе графена в плазмоструйном реакторе // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи 22-25 ноября 2016 г. Москва, ИМЕТ РАН. Сборник материалов. – Москва: ИМЕТ РАН. 2016, С.45.
107. Амиров Р.Х., Наумкин А.В., Шавелкина М.Б. Функционализация графена водородом при его синтезе в плазмоструйном реакторе // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи 22-25 ноября 2016 г. Москва, ИМЕТ РАН. Сборник материалов. – Москва: ИМЕТ РАН. 2016, С.372.
108. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Бородина Т.И., Киселев В.И., Рабаданов К.И., Шаталова Т.Б. Образование наноструктур в результате гомогенной нуклеации углерода, получаемого в термической плазме при атмосферном давлении // Десятая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк, Россия. 6—9 июня 2016. Сборник тезисов докладов. – Москва, Троицк: ФГБНУ ТИСНУМ. 2016. С. 497-499.
109. Акопов Ф.А. Андрианов М.А., Шавелкина М.Б., Бородина Т.И., Вальяно Г.Е., Боровкова Л.Б., Амиров Р.Х., Ткаченко В.В. Композиционная керамика на основе кубического нитрида бора // Международная конференция огнеупорщиков и металлургов. Москва, Россия. 7-8 апреля 2016 г. Тезисы. – Москва: МИСиС, Новые огнеупоры. 2016. №3. С.47.
110. Amirov R., Isakaev E., Shavelkina M. Preparation of Carbon Nanostructures Using Plasma Jet: Synthesis, Characterization and Applications // BITs 6th Annual World Congress of Nanoscience & Technology-2016. October 26-28, 2016. Singapore. P.182.
111. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Катаржис В.А., Киселев В.И. Применение электродуговых плазмотронов постоянного тока для синтеза углеродных наноструктур // II Международная конференция «Плазменные, лазерные исследования и технологии» ЛаПлаз-2016, Москва 25-27 января 2016 г. Сборник научных трудов. – Москва: НИЯУ «МИФИ», 2016. С.53.
112. Amirov R.Kh., Iskhakov M.E., Shavelkina M.B. Synthesis of high- purity multilayer graphenes using plasma jet // International Conference Advanced Carbon NanoStructures, ACNS'2015. Petersburg, Russia. June 29- 03 July 2015. Book of abstracts. – Petersburg: Ioffe Institute, 2015. P. 212.
113. Amirov R.H., Shavelkina M.B., Tyufyayev A.S. Large-scale direct synthesis of carbon nanostructures by low pressure thermal plasma jet // International Conference Advanced Carbon NanoStructures, ACNS'2015, St Petersburg June 29- July 03, 2015. Book of abstracts. P.213
114. Amirov R., Atamanyuk I., Vorob'eva N., Isakaev E., Shavelkina M., Shkolnikov E. Large-Scale Synthesis of Graphene Materials Using Hydrocarbons in a Thermal Plasma Jet // Proceedings 22nd International Symposium on Plasma Chemistry July 5-10, 2015; Antwerp, Belgium, PI-1-1. 2015. P.1-2.

115. Amirov R., Shavelkina M., Ishakov M., Shkolnikov E., Tyuftyaev A., Vorob'eva N. Synthesis of Multi-Layer Graphene Sheets Using a Decomposition of Hydrocarbons in DC Plasma Torch // ANM2015. 1th International Conference on Garphene Technology. Aveiro, Portugal. 20-22 July 2015. Abstracts. – 2015. P. 8.
116. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Shkolnikov E. I., Isakaev E.H., Vorobieva N.A., Atamanyuk I.N. Synthesis of graphene materials by pyrolysis of hydrocarbons in thermal plasma and their properties // XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia. March 1-6, 2015. Book of Abstracts. – Moscow: ИИТ РАН, 2015. P. 247.
117. Амиров Р.Х., Воробьева Н.А., Катаржис В.А., Шавелкина М.Б. Влияние материала подложек на структуру углеродных наноматериалов при синтезе в плазмоструйном реакторе // 12-ая Международная конференция «Пленки и покрытия – 2015», Санкт-Петербург, Россия. 19 – 22 мая 2015 г. Сборник тезисов. – Санкт-Петербург: ЛЭТИ. 2015. С. 254–256.
118. Амиров Р.Х., Катаржис В.А., Тюфтяев А.С., Шавелкина М.Б. Плазмоструйный синтез углеродных нанотрубок и нановолокон и их характеристикация // Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии». 27-29 мая 2015 г. Витебск, Беларусь. Сборник Материалов – Витебск: ВГТУ. 2015. С.247–249.
119. Amirov R.Kh., Shavelkina M.B., Vorobeva N.A., Alihanov N.M. Large-scale synthesis of advanced carbon nanostructures using a thermal plasma torch // Proceedings of the Joint Int. VIII Symposium “Combustion & Plasmochemistry” and Scientific & Technical Conference “Energy Efficiency - 2015”. Almaty, Kazakhstan. – Almaty: Al-Farabi Kazakh National University 2015. P.206-209.
120. Amirov R.Kh., Shavelkina M.B., Alihanov N. Synthesis of multi-layer graphene sheets and carbon nanotubes using a plasma torch / R. Kh. Amirov, M. B. Shavelkina, N. Alihanov // VIII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-8). September 14-18, 2015. Minsk, Belarus. Contributed papers. – Minsk: Institute of Physics of NAS of Belarus, 2015. V II.P. 609-612.
121. Амиров Р.Х., Атаманюк И.Н., Воробьева Н.А., Тюфтяев А.С., Шавелкина М.Б. Плазмоструйный синтез графеновых материалов и их свойства. // Первая российская конференция «Графен: Молекула и 2D Кристалл» Новосибирск, 8-12 сентября 2015 года, Тезисы докладов. – Новосибирск: ИТ СО РАН, 2015. С.177.
122. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б. Синтез углеродных нанотрубок в плазмоструйном реакторе в присутствии катализаторов // XLI Международная конференция (Звенигородская) по физике плазмы и УТС. Звенигород, Россия. 10-14 февраля 2014. Сборник тезисов докладов. – Москва: ИОФ РАН, 2014. С. 251.

123. Amirov R.H., Isakaev E.Kh., Shavelkina M.B., Shatalova T.B. Synthesis of carbon nanotubes by high current divergent anode-channel plasma torch // High Tech. Plasma Process, Toulouse, France. 3-8 September 2014. Abstracts. 2014. P.124.
124. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б., Словоохотов Ю.Л. Синтез углеродных наноматериалов при использовании плазмотрона с расширяющимся каналом выходного электрода // Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП-2014). Казань, Россия. 20-23 мая 2014. Сборник материалов. – Казань: КФУ, 2014. С. 244.
125. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б., Словоохотов Ю.Л. Получение углеродных наноструктур при использовании плазмотрона постоянного тока // VII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Плес, Россия. 3-7 сентября 2014. Сборник трудов. – Иваново: ИГХТУ, 2014. С. 225.
126. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б., Словоохотов Ю.Л. Синтез углеродных нанотрубок с использованием плазмотрона постоянного тока // Девятая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк, Россия. 5—8 ноября 2014. Сборник тезисов докладов. – Москва, Троицк: ФГБНУ ТИСНУМ. 2014. С. 481–486.
127. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Катаржис В.А., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б. Синтез графенов при пиролизе пропан-бутановой смеси в плазмоструйном реакторе // VIII Всероссийская конференция по физической электронике (ФЭ-2014). Махачкала, Россия. 20 – 22 ноября 2014. В сб.: Материалы Всероссийской конференции «Физическая электроника». – Махачкала: ДГУ. 2014. С. 481–486.
128. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Киселев В.И., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б.. Синтез углеродных нанотрубок при пиролизе сажи в присутствии катализаторов в плазмоструйном реакторе // I Всероссийская конференция «Современные проблемы физики плазмы и физической электроники», Махачкала, Россия. 20 – 23 октября 2013 г. В сб.: Материалы I Всероссийской конференции «Современные проблемы физики плазмы и физической электроники». – Махачкала: ДГУ. 2013. С. 264 –268.

В журналах:

129. Nechaev Yu.S., Makotchenko V.G., Shavelkina M.B., Nechaev M.Yu., Veziroglu A., Veziroglu T.N. Comparing of hydrogen on-board storage by the largest car companies, Relevance to prospects for more efficient technologies // Open Journal of Energy Efficiency. 2017. V. 6. P.73-79.
130. Амиров Р.Х., Атаманюк И.Н., Тюфтяев А.С. Шавелкина М.Б., Школьников Е.И. Синтез углеродных наноструктур в плазмоструйном реакторе // РЭНСИТ. 2015. Т.7. № 2. С.174-179.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roco M.C. International strategy for nanotechnology research // J. Nanoparticle Res. 2001. V.3. № 5–6. P.353.
2. Нанотехнологии как ключевой фактор нового технологического уклада в экономике. / Под ред. С.Ю. Глазьева, В.В. Харитоновна. М.: «Тривант», 2009. 304 С.
3. Воробьев А.Е., Кочофа Г.А., Малюков В.П., Лысенкова З.В., Капитонова И.Л., Мартин Зарума Торес, Каукенова А.С., Синченко А.В., Чекушина Е.В., Нарожный И.М., Ибрагимов Р. Становление современного рынка наноиндустрии // Вестник РУДН. Серия Инженерные исследования. 2015. № 1. С.129–137.
4. Давыдов А.А. В преддверии nanoобщества // Социологические исследования. 2007. №3. С.119.
5. Анохин Р.Н. Нанотехнологии в системе национальных приоритетов инновационного развития // Вестник НГУ. Серия: Социально-экономические науки. 2012. Т.12. Вып.4.
6. Хульман А. Экономическое развитие нанотехнологий: обзор индикаторов // Форсайт. 2009. № 1. Вып.9. С.3.
7. Фельдблюм В.Ш. «Нано» в широком аспекте: нанообъекты, нанотехнологии, nanoобществ. – Электронное издание. Ярославль - Барнаул : Б. и., 2017. 257 С.
8. Беликов Д.В., Бобринецкий И.И. Развитие рынка углеродных наноматериалов // Инноватика и экспертиза. 2016. Вып. 3 (18). С. 94.
9. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. Физика низкоразмерных систем. Под ред. В.И. Ильина и А.Я. Шика. – СПб.: Наука, 2001.160 С.
10. Елецкий А.В. Теплофизические свойства наноразмерных объектов: систематизация и оценка достоверности данных // ТВТ. 2012. Т. 50. С. 524.
11. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V.354. P.56–58.
12. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes // New York: Academic. 1996. P.965.
13. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. Physics of carbon nanotubes // Carbon. 1995. V. 33. P. 883–891.
14. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // УФН. 1997. Т.167. С.977.
15. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2000. Т 69. С.41.
16. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т.70. С.934.
17. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. 2002. Т.172. С. 401.

18. Раков Э. Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // *Успехи химии*. 2007. Т.76. С.3.
19. Carbon materials for advanced technologies. / Edited by Burchell T.D. Elsevier Science & Technology, Oxford. UK.: 540 P.
20. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. – М.: Издательский дом «Спектр». 2013. 152 С.
21. Томилин О.Б., Станкевич И.В., Мурюмин Е.Е., Лесин С.А., Сыркина Н.П. Призматические модификации одностенных углеродных нанотрубок и их электронные свойства: регулярная адсорбция атомов фтора на графеновых поверхностях нанотрубок // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53. Вып. 1. С.187–193.
22. Ebbesen T.W., Hiura H. Graphene in 3-dimensions: Towards graphite origami // *Advanced Materials*. 1995. Т.7. С. 582–586.
23. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. V.306. P. 666–669.
24. Novoselov K.S., Jiang D., Booth T., Khotkevich V.V., Morozov S.M., Geim A.K. Two-dimensional atomic crystals // *Proc. Nat. Acad. Sci*. 2005. V. 102. № 30. P. 10451.
25. Wu J., Pisula W., Mullen K. Graphenes as Potential Material for Electronics // *Chem. Rev*. 2007. V. 107. P.718–747.
26. Shin H.J., Choi W.M., Choi D., Han G.H., Yoon S.-M., Park H.-K., Kim S.-W, Jin Y.W., Lee S.Y., Kim J.M., Choi J.-Y., Lee Y.H. Control of electronic structure of graphene by various dopants and their effects on a nanogenerator // *J. Am. Chem. Soc*. 2010. V.132 (44). P.15603–15609.
27. Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // *УФН*. 2011. Т.181. № 2. С.233.
28. Ивановский А.Л. Графеновые и графеноподобные материалы // *Успехи химии*. 2012. Т.81. № 7. С.571–605.
29. Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for graphene // *Nature*. 2012. V. 490. № 7419. P. 192–200.
30. Lu H., Li S.D. Two-dimensional carbon allotropes from graphene to graphyne // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. P. 3677.
31. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноструктуры углерода. – М.: Ленанд, 2014. 112 С.
32. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А. Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения // *Успехи химии*. 2014. Т.83. С.251.

33. Tiwari S.K., Sahoo S., Wang N., Huczko A. Graphene research and their outputs: Status and prospect // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2020. V.5. Issue 1. P.10–29.
34. Берёзкин В.И. Углерод: замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. Санкт-Петербург : АртЭго, 2013. 450 С.
35. Ganesh P., Kent P.R.C., Mochalin V. Formation, characterization, and dynamics of onion-like carbon structures for electrical energy storage from nanodiamonds using reactive force fields // *Journal of Applied Physics*. 2011. V.110. №.7. P.18.
36. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // *Успехи химии*. 2007. Т.76. № 5. С. 474.
37. Ковтун Г.П., Веревкин А.А. Наноматериалы: технологии и материаловедение: Обзор. – Харьков: НИЦ ХФТИ, 2010. 73 С.
38. Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Козлов В.В. Перспективные материалы на основе углерода // *Вестник ВолГУ. Серия 10*. 2010. Вып. 4. С. 63.
39. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.:Изд-во МГУ, 2003. 288 С.
40. *Nanostructured Multifunctional Materials: Synthesis, Characterization, Applications and Computational Simulation* / Edited by Esteban A. Franceschini. CRC Press. 2021. 322 С.
41. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / Пер. с англ. Под ред. Л.А. Чернозатонского. – М.: Техносфера, 2003. 336 С.
42. *Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications*. / Eds. A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. Bristol: Institute of Physics Publishing. 1998. 596 С.
43. Levchenko I., Ostrikov K. Nanostructures of various dimensionalities from plasma and neutral fluxes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V.40. № 8. P. 2308.
44. Ostrikov K., Murphy A.B. Plasma-aided nanofabrication: Where is the cutting edge? // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V.40. P.2223–2241.
45. Gonzalez-Aguilar, J.; Moreno, M.; Fulcheri, L. Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V.40. P.2361–2374.
46. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л. К обоснованию плазмохимического способа получения углеродных наноструктур в потоке ВЧ-плазмотрона. Электронный ресурс www.chemphys.edu.ru/pdf/2008-09-01-033.pdf
47. Гусев А.И., Рампель. А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000. 224 С.
48. Разина Г.Н. Переработка углеродсодержащих веществ в низкотемпературной плазме: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. 88 С.
49. Fridman A. *Plasma Chemistry*. New York : Cambridge University Press, 2008. 981P.
50. Vollath D. Plasma synthesis of nanopowders // *J. Nanoparticle Res.* 2008. V.10. P.39–57.

51. Phillips J., Luhrs C.C., Richard M. Review: engineering particles using the aerosol-through-plasma method // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2009. V.37. P.726–739.
52. Guo J., Fan X., Dolbec R., Xue S., Jurewicz J., Boulos M. Development of Nanopowder Synthesis Using Induction Plasma // *Plasma Science and Technology*. 2010. V.12. № 2. P.188–199.
53. Shigeta M., Murphy A.B. Thermal plasmas for nanofabrication // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. №17. P.174025 -16.
54. Лебедев Ю.А. Введение в плазмохимию. Мат. 9 Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново: ИГХТУ. 1999. С. 6–17.
55. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. – М.: Наука. 1975. 304 С.
56. Химия плазмы. / Под ред. Л.С.Полака и Ю.А.Лебедева. – Новосибирск: Наука, 1991. 328 С.
57. Низкотемпературная плазма: Т. 17: Электродуговые генераторы термической плазмы / Отв. ред. М. Ф. Жуков; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, ин-т теплофизики. – Новосибирск: Наука, 1999. 712 С.
58. Коротеев А.С., Миронов В.М., Свирчук Ю.С. Плазмотроны: конструкции, характеристики, расчет. – М.: Машиностроение, 1993. 296 С.
59. WestinghousePlasmaCorp. [Электронный ресурс] — plasma-torches-by-westinghouse-plasma-corporation.pdf
60. Туманов Ю. Н. Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов: экология, электроснабжение, качество. – Москва: Физматлит, 2013. 806 С.
61. Дресвин С.В., Бобров А.А., Лелевкин В.М., Лысов Г.В., Паскалов Г.З., Сорокин Л.М. ВЧ- и СВЧ-плазмотроны // *Низкотемпературная плазма*; Т. 6. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. 319 С.
62. Батенин В.М., Климовский И.И., Лысов Г.В., Троицкий В.Н. СВЧ-генераторы плазмы. Физика, техника, применение. – М.: Энергоатомиздат, 1988. 224 С.
63. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М: Машиностроение, 2008. 320 С.
64. Iijima S., Chihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter // *Nature*. 1993. V.363. P. 603 – 605.
65. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // *Nature*. 1993. V.363. P.605 – 607.
66. Iijima S., Ajayan P.M., Chihashi T. Growth model for carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V 69. P.3100–3105.

67. Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adamc V., Kizek R. Methods for carbon nanotubes synthesis—review // *J. Mater. Chem.* 2011. V.21. P.15872–15884.
68. Neyts E.C., Ostrikov K., Sunkara M.K., Bogaerts A. Plasma catalysis: synergistic effects at the nanoscale // *Chem. Rev.* 2015. V.115. №24. P.13408–13446.
69. Zhong G.F., Iwasaki T., Honda K., Furukawa Y., Ohdomari I., Kawarada H. Very High Yield Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by Point-Arc Microwave Plasma CVD // *Chem. Vap. Depos.* 2005. V. 11. № 3. P.127–130.
70. Choi Y. C., Shin Y. M., Lee Y. H., Lee B. S., Park G.-S., Choi W. B., Lee N. S., Kim J. M. Controlling The Diameter, Growth Rate, And Density Of Vertically Aligned Carbon Nanotubes Synthesized By Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V.76. P.2367–2369.
71. Caughman J.B.O., Baylor L.R., Guillorn M.A., Merkulov V.I., Lowndes D.H. Growth of vertically aligned carbon nanofibers by low-pressure inductively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V.83. P.1207.
72. Hirata T., Satake N., Jeong G.H., Kato T., Hatakeyama R., Motomiya K., Tohji K. Magnetron-type radio-frequency plasma control yielding vertically well-aligned carbon nanotube growth // *Applied Physics Letters*. 2003. V.83. № 6. P.1119–1121.
73. Satake N., Jeong G.H., Hirata T., Hatakeyama R., Ishida H., Tohji K., Motomiya K. Production of carbon nanotubes by controlling radio-frequency glow discharge with reactive gases // *Phys. B: Condens. Matter*. 2002. V. 323(1-4). P.290–292.
74. Jeong G.H., Satake N., Kato T., Hirata T., Hatakeyama R., Tohji K. Time evolution of nucleation and vertical growth of carbon nanotubes during plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Japanese journal of applied physics*. 2003. V.42 (11A). L1340.
75. Xu S., Huang S.Y., Levchenko I., Zhou H.P., Wei D.Y., Xiao S.Q., Xu L., Yan W., Ostrikov K. Highly Efficient Silicon Nanoarray Solar Cells by a Single-Step Plasma-Based Process // *Adv. Energy Mater.* 2011. V.1(3). P.373–376.
76. Qingwen L., Hao Y., Yan C., Jin Z., Zhongfan L. A scalable CVD synthesis of highpurity single-walled carbon nanotubes with porous MgO as support material // *J. Mater. Chem.* 2002. V.12. № 4. P.1179–1183.
77. [Электронный ресурс]: <https://raymor.com/nanotech/plasma-technology/>
78. Smiljanic O., Stansfield B.L., Dodelet J.P., Serventi A., Desilets S. Gas-phase synthesis of SWNT by an atmospheric pressure plasma jet // *Chem Phys Lett.* 2002. V.356. P.189–193.
79. Gruenberger T.M., Gonzalez-Aguilar J., Fabry F., Fulcheri F., Grivei E., Probst N., Flamant G., Okuno H., Charlier J.-C. Production of Carbon Nanotubes and Other Nanostructures Via

- Continuous 3-Phase AC Plasma Processing // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2007. V.12 (3). P.571–581.
80. Charlier J., Fabry F., Flamant G., Fulcheri L., Gonzalez J., Grivei E., Gruenberger T., Okuno H., Probst N. Carbon nanostructures and process for the production of carbon-based nanotubes, nanofibres and nanostructures US 2007/0183959 A1 2007.
 81. Pacheco M., Sotelo J.P., Valdivia M., Bernal L., Valdivia-Barrientos R., Huczko A., Cruz A., López-Callejas R. Synthesis of carbon nanostructures by using thermal plasma torch Synthesis of carbon nanostructures by using thermal plasma torch // Braz. J. Phys. 2004. V.34(4b). P.1684–1688.
 82. Harbec D., Meunier J.-L., Guo L., Gauvin R., Mallah El.N. Carbon nanotubes from the dissociation of C_2Cl_4 using a dc thermal plasma torch // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V.37. 2121.
 83. Choi S.I., Nam J.S., Kim J.I., Hwang T.H., Seo J.H., Hong S.H. Continuous process of carbon nanotubes synthesis by decomposition of methane using an arc-jet plasma // Thin Solid Films. 2006. V. 506–507. P. 244–249.
 84. 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. P. 2375–2387.
 85. Baldissarelli V.Z., de B. Benetol L.O., Cassini F.A., de Souza I.G., Debacher N.A. Plasma-Assisted Production of Carbon Black and Carbon Nanotubes from Methane by Thermal Plasma Reform // J. Braz. Chem. Soc. 2014. V.25. №1. P.126–132.
 86. Bystrzejewski M., Huczko A., Lange H., Płotczyk W., Stankiewicz R., Pichler T., Gemming T., Rummeli M.H. A continuous synthesis of carbon nanotubes by dc thermal plasma jet // Appl. Phys. A. 2008. V.91. P.223–228.
 87. Ohishi T., Yoshihara Y., Fukumasa O. // Surf. Coat. Technol. 2008. V.202. P.5329.
 88. Denysenko I.B., Xu S., Long J.D., Rutkevych P.P., Azarenkov N.A., Ostrikov K. Inductively coupled Ar / CH_4 / H_2 plasmas for low-temperature deposition of ordered carbon nanostructures // Journal of Applied Physics. 2004. V.95 (5). P.2713–2724.
 89. Shashurin A., Keidar M. Synthesis of 2D materials in arc plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V.48. 314007.
 90. Wu Y.H., Yu T., Shen Z.X. Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications // J. Appl. Phys. 2010. V.108. 071301.
 91. Wang C., Song M., Chen X., Li D., Xia W. Synthesis of few-layer graphene flakes by magnetically rotating arc plasma: effects of input power and feedstock injection position // J. Appl. Phys. A. 2020. V.126. Article ID:210.
 92. Boulos M.I. Thermal plasma processing // IEEE Trans. Plasma Sci. 1991. V.19. P.1078–1089.

93. Li J., Shashurin A., Keidar M. Correlation Between Formation of the Plasma Jet and Synthesis of Graphene in Arc Discharge // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2011. V.39. P.2366.
94. Keidar M., Shashurin A., Li J., Volotskova O., Kundrapu M., Zhuang T. Arc Plasma Synthesis of Carbon Nanostructures: Where Is the Frontier? // *J. of Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. Article ID: 174006.
95. Volotskova O., Levchenko I., Shashurin A., Raitses Y., Ostrikov K., Keidar M. Single-Step Synthesis and Magnetic Separation of Graphene and Carbon Nanotubes in Arc Discharge Plasmas // *Nanoscale*. 2010. V.2. P.2281–2285.
96. Wang Z., Li N., Shi Z., Gu Z. Low-cost and large-scale synthesis of graphene nanosheets by arc discharge in air // *Nanotechnology*. 2010. V.21. 175602.
97. Levchenko I., Cvelbar U., Keidar M. Graphene Flakes in Arc Plasma: Conditions for the Fast Single-Layer Growth // *Graphene*. 2016. V.5. № 2. P.81–89.
98. Levchenko I., Volotskova O., Shashurin A., Raitses Y., Ostrikov K., Keidar M. The Large-Scale Production of Graphene Flakes Using Magnetically-Enhanced Arc Discharge between Carbon Electrodes // *Carbon*. 2010. V.48. P.4570–4574.
99. Wu Z.S., Ren W., Gao L., Zhao J., Chen Z., Liu B., Tang D., Yu B., Jiang C., Cheng H.-M. Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation // *ACS Nano*. 2009. V.3 (2). P.411–417.
100. Subrahmanyam K.S., Panchakarla L.S., Govindaraj A., Rao C.N.R. Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V.113. №11. P.4257–4259.
101. Gershman S., Raitses Y. Unstable Behavior of Anodic Arc Discharge for Synthesis of Nanomaterials // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V.49. 345201.
102. Vekselman V., Khrabry A., Kaganovich I., Stratton B., Selinsky R.S., Raitses Y. Quantitative imaging of carbon dimer precursor for nanomaterial synthesis in the carbon arc // *Plasma Sources Science and Technology*. 2018. V.27 (2). 025008.
103. Kundrapu M., Keidar M. Numerical simulation of carbon arc discharge for nanoparticle synthesis // *Phys. Plasmas*. 2012. V.19. 073510.
104. Bo Z., Mao S., Han Z. J., Cen K., Chen J., Ostrikov K. Emerging energy and environmental applications of vertically-oriented graphenes // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V.44. P.2108–2121.
105. Dato A. Graphene Synthesized in Atmospheric Plasmas—A Review // *J. Mater. Res.* 2019. V.34. P.214–230.
106. Dato A., Frenklach M. Substrate-Free Microwave Synthesis of Graphene: Experimental Conditions and Hydrocarbon Precursors // *New J. Phys.* 2010. V.12. 125013.

107. Dato A., Lee Z., Jeon K.J., Erni R., Radmilovic V., Richardson T.J., Frenklach M. Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase // *Chem Commun (Camb)*. 2009. V. 40. P. 6095–7.
108. Dato A., Radmilovic V., Lee Z., Phillips J., Frenklach M. Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets // *Nano Lett.* 2008. V.8(7). P.2012–6.
109. Tatarova E., Henriques J., Luhrs C., Dias A., Phillips J., Abrashev M., Ferreira C. Microwave Plasma Based Single Step Method for Free Standing Graphene Synthesis at Atmospheric Conditions // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V.103. 134101.
110. Tatarova E., Dias A., Henriques J., do Rego A.B., Ferraria A., Abrashev M., Luhrs C.C., Phillips J., Dias F., Ferreira C. Microwave Plasmas Applied for the Synthesis of Free Standing Graphene Sheets // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2014. V.47. 385501.
111. Bundaleska N., Tsyganov D., Dias A., Felizardo E., Henriques J., Dias F.M., Abrashev M., Kisoovski J., Tatarova E. Microwave plasma enabled synthesis of free standing carbon nanostructures at atmospheric pressure conditions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V.20(20). P. 13810–13824.
112. Singh M., Sengupta A., Zeller K., Skoptsov G., Vander Wal Randy L. Effect of hydrogen concentration on graphene synthesis using microwave-driven plasma-mediated methane cracking // *Carbon*. 2019. V.143. P.802–813.
113. Melero C., Rincón R., Muñoz J., Zhang G., Sun S., Perez A., Royuela O., González-Gago C., Calzada M. Scalable Graphene Production from Ethanol Decomposition by Microwave Argon Plasma Torch // *Plasma Phys. Control. Fusion*. 2017. V. 60. 014009.
114. Rincón R., Melero C., Jiménez M., Calzada M. Synthesis of Multi-Layer Graphene and Multi-Wall Carbon Nanotubes from Direct Decomposition of Ethanol by Microwave Plasma without Using Metal Catalysts // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V.24. 032005.
115. Pristavita R., Mendoza-Gonzalez N.-Y., Meunier J.-L., Berk D. Carbon Blacks Produced by Thermal Plasma: The Influence of the Reactor Geometry on the Product Morphology // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2010. V.30. P. 267–279.
116. Pristavita R., Mendoza-Gonzalez N.-Y., Meunier J.-L., Berk D. Carbon Nanoparticle Production by Inductively Coupled Thermal Plasmas: Controlling the Thermal History of Particle Nucleation // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2011. V.31. P.851–866.
117. Pristavita R., Meunier J.-L., Berk D. Carbon Nano-Flakes Produced by an Inductively Coupled Thermal Plasma System for Catalyst Applications // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2011. V.31. P. 393–403.
118. Meunier J.-L., Mendoza-Gonzalez N.-Y., Pristavita R., Binny D., Berk D. Two-Dimensional Geometry Control of Graphene Nanoflakes Produced by Thermal Plasma for Catalyst Applications // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2014. V.34. P.505–521.

119. Mohanta A., Lanfant B., Leparoux M. Induction Plasma Synthesis of Graphene Nano-Flakes with in Situ Investigation of Ar–H₂–CH₄ Plasma by Optical Emission Spectroscopy // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2019. V.39. P.1161–1179.
120. Mohanta A., Lanfant B., Asfaha M., Leparoux M. Methane Dissociation Process in Inductively Coupled Ar/H₂/Ch₄ Plasma for Graphene Nano-Flakes Production // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V.110. 093109.
121. Zhang H., Cao T., Cheng Y. Preparation of Few-Layer Graphene Nanosheets by Radio-Frequency Induction Thermal Plasma // *Carbon.* 2015. V.86. P.38–45.
122. Fronczak M., Fazekas P., Károly Z., Hamankiewicz B., Bystrzejewski M. Continuous and catalyst free synthesis of graphene sheets in thermal plasma jet // *Chemical Engineering Journal.* 2017. V.322. P.385–396.
123. Kim K.S., Hong S.H., Lee K.-S., Ju W.T. Continuous Synthesis of Nanostructured Sheetlike Carbons by Thermal Plasma Decomposition of Methane // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2007. V.35. P. 434–443.
124. Kim J., Heo S.B., Gu G.H., Suh J.S. Fabrication of graphene flakes composed of multi-layer graphene sheets using a thermal plasma jet system // *Nanotechnology.* 2010. V.21. 095601 (6pp).
125. Lee M.W., Kim H.-Y., Yoon H., Kim J., Suh J.S. Fabrication of Dispersible Graphene Flakes Using Thermal Plasma Jet and Their Thin Films for Solar Cells // *Carbon.* 2016. V.106. P. 48–55.
126. Lange H., Labeledz O., Tylska I., Huczko A., Bystrzejewski M. Experimental tests for carbon nanomaterial synthesis using dc plasma jet // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2014. V.550. 012025.
127. Keith E. Whitener, Jr.: Hydrogenated graphene: A user's guide // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2018. V. 36(5). 05G401-16.
128. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science.* 2009. V.323. Issue 5914. P.610–613.
129. Savchenko A. Transforming Graphene // *Science.* 2009. V.323. P589–560.
130. Wojtaszek M., Tombros N., Caretta A., van Loosdrecht P.H.M., van Wees B.J. A road to hydrogenating graphene by a reactive ion etching plasma // *J. Appl. Phys.* 2011. V.110. 063715.
131. Luo Z., Yu T., Kim K.-J., Ni Z., You Y., Lim S., Shen Z., Wang S., Lin J. Thickness-dependent reversible hydrogenation of graphene layers // *ACS Nano.* 2009. V.3. P.1781–1788.
132. Luo Z., Yu T., Ni Z., Lim S., Hu H., Shang J., Liu L., Shen Z., Lin J. Electronic structures and structural evolution of hydrogenated graphene probed by Raman spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V.115. P.1422–1427.

133. Eng A.Y., Sofer Z., Šimek P., Kosina J., Pumera M. Highly hydrogenated graphene through microwave exfoliation of graphite oxide in hydrogen plasma: towards electrochemical applications // *Chemistry*. 2013. V.19(46). P.15583-92.
134. Abdelkader A.M., Patten H. V., Li Z., Chen Y., Kinloch I.A. Electrochemical exfoliation of graphite in quaternary ammonium-based deep eutectic solvents: a route for the mass production of graphene // *Nanoscale*. 2015. V. 7(26). P.11386-92.
135. Jankovský O., Libánská A., Bouša D., Sedmidubský D., Matějková S., Sofer Z. Partially Hydrogenated Graphene Materials Exhibit High Electrocatalytic Activities Related to Unintentional Doping with Metallic Impurities // *Chemistry*. 2016. V. 22(25). P. 8627-34.
136. Wang H., Maiyalagan T., Wang X. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications // *ACS Catalysis*. 2012. V. 2(5). P. 781–794.
137. Bigras G. R., Glad X., Vandsburger L., Charpin C., Levesque P., Martel R., Stafford L. Low-damage nitrogen incorporation in graphene films by nitrogen plasma treatment: Effect of airborne contaminants // *Carbon*. 2019. V.18. P. 31224-7.
138. Pels J. R., Kapteijn F., Moulijn J. A., Zhu Q., Thomas K. M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis // *Carbon*. 1995. V.33(11). P. 1641–1653.
139. Kato T., Jiao L., Wang X., Wang H., Li X., Zhang L., Hatakeyama R., Dai H. // *Small*. 2011. V.7. P. 574.
140. Bertóti I., Mohai M., László K. Surface modification of graphene and graphite by nitrogen plasma: Determination of chemical state alterations and assignments by quantitative X-ray photoelectron spectroscopy // *Carbon*. 2015. V.84. P.185–196.
141. Lin Y.C., Lin C.Y., Chiu P.W. Controllable graphene N-doping with ammonia plasma // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V.96. 133110.
142. Dey A., Chronos A., Braithwaite N.St.J., Ram P.G., Krishnamurthy S. Plasma engineering of graphene // *Applied Physics Reviews*. 2016. V.3(2). P. 021301-19.
143. Jafri R. I., Rajalakshmi N., Ramaprabhu S. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell // *J. Mater. Chem.* 2010. V.20. P.7114–7117.
144. Wang Y., Shao Y., Matson Dean W., Li J., Lin Y. Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing // *ACS Nano*. 2010. V. 4(4). P.1790–1798.
145. Zeng J.-J., Lin Y.-J. Tuning the work function of graphene by nitrogen plasma treatment with different radio-frequency powers // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104(23). P. 233103.

146. Rybin M., Pereyaslavtsev A., Vasilieva T., Myasnikov V., Sokolov I., Pavlova A., Obraztsova E., Khomich A., Ralchenko V. Efficient nitrogen doping of graphene by plasma treatment // *Carbon*. 2016. V.96. P.196–202.
147. Li N., Wang Z.Y., Zhao K. K., Shi Z.J., Gu Z.N., Xu S.K. Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method // *Carbon*. 2010. V. 48. P.255–259.
148. Panchakarla L.S., Subrahmanyam K.S., Saha S.K., Govindaraj A., Krishnamurthy H.R., Waghmare U.V., Rao C.N.R. Synthesis, structure, and properties of boron- and nitrogendoped graphene // *Adv. Mater.* 2009. V.21. P.4726–4730.
149. Dias A., Bundaleski N., Tatarova E., Dias F.M., Abrashev M., Cvelbar U., Teodoro O.M.N.D., Henriques J. Production of N-graphene by microwave N_2 -Ar plasma // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V.49. 05530.
150. Bundaleska N., Dias A., Bundaleski N., Felizardo E., Henriques J., Tsyganov D., Abrashev M., Valcheva E., Kissovski J., Ferraria A.M., Botelho do Rego A.M., Almeida A., Zavašnik J., Cvelbar U., Teodoro O.M.N.D, Strunskus Th., Tatarova E. Prospects for microwave plasma synthesized N-graphene in secondary electron emission mitigation applications // *Sci Rep.* 2020. V.10. P.13013.
151. Tatarova E., Dias A., Henriques J., Abrashev M., Bundaleska N., Kovacevic E., Bundaleski N., Cvelbar U., Valcheva E., Arnaudov B., Botelho do Rego A. M., Ferraria A. M., Berndt J., Felizardo E., Teodoro O. M. N. D., Strunskus Th., Alves L.L., Gonçalves B. Towards large-scale in free-standing graphene and N-graphene sheets // *Sci. Rep.* 2017. V.7. P.10175.
152. Kumar A., Voevodin A.A., Paul R., Altfeder I., Zemlyanov D., Zakharov D.N., Fisher T.S., Nitrogen-doped graphene by microwave plasma chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*. 2013. V.528. P. 269.
153. Deng D., Pan X., Yu L., Cui Y., Jiang Y., Qi J., Li W.-X., Fu Q., Ma X., Xue Q., Sun G., Bao X. Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis // *J. Mater. Chem.* 2011. V.23(5). P.1188–1193.
154. Tsyganov D., Bundaleska N., Dias A., Henriques J., Felizardo E., Abrashev M., Kissovski J., Botelho do Rego A.M., Ferraria A.M., Tatarova E. Microwave plasma-based direct synthesis of free-standing N-graphene // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22(8). P. 4772–4787.
155. Jiříčková A., Lojka M., Sedmidubský D., Jankovský O. AIP Conference Proceedings [AIP Publishing THERMOPHYSICS 2019: 24th International Meeting of Thermophysics and 20th Conference REFRA - Smolenice, Slovakia (22–24 October 2019)] THERMOPHYSICS 2019: 24th International Meeting of Thermophysics and 20th Conference REFRA - Fast synthesis of highly-oxidized graphene oxide by two-step oxidation process. 2019. 2170. 020005.
156. Yan J.-A., Xian L., Chou M.Y. Structural and Electronic Properties of Oxidized Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V.103(8). 086802.

157. Бабаев А.А., Зобов М.Е., Корнилов Д.Ю., Ткачев С.В., Теруков Е.И., Левицкий В.С. Оптические и электрические свойства оксида графена // Оптика и спектроскопия. 2018. Т.125. №6. С.820–824.
158. Naghdi S., Rhee K.Y., Kim M.T., Jaleh B., Park S.J. Atmospheric chemical vapor deposition of graphene on molybdenum foil at different growth temperatures // Carbon Lett. 2016. V.18. P.37–42.
159. Alam K., Jo Y.Y., Park C.-K. Hoonsung Cho Synthesis of Graphene Oxide Using Atmospheric Plasma for Prospective Biological Applications International // Journal of Nanomedicine. 2020. V.15. P.5813–5824.
160. Cheng H.E., Wang Y.Y., Wu P.C., Huang C.H. Preparation of large-area graphene oxide sheets with a high density of carboxyl groups using O₂/H₂ low-damage plasma // Surf. Coat. Technol. 2016. V.303. P.170–175.
161. Huang C.H., Su C.Y., Lai C.S., Li Y.C., Samukawa S. Ultra-low-damage radical treatment for the highly controllable oxidation of large-scale graphene sheets // Carbon. 2014. V.73. P.244–251.
162. Ostovari F., Abdi Y., Ghasemi F. Controllable formation of graphene and graphene oxide sheets using photo-catalytic reduction and oxygen plasma treatment // EPJ Applied Physics. 2012. V.60. 30401.
163. Choi K., Lim J., Rani J.R., Yoon H.S., Oh J., Hong T., Ha T., Park B.C., Sim K.I., Jun S.C., Kim J.H. Terahertz and optical study of monolayer graphene processed by plasma oxidation // Appl. Phys.Lett. 2013. V.102. 131901.
164. Lee B.J., Jeong G.H. Plasma oxidation of thermally grown graphenes and their characterization // Vacuum. 2013. V.87. P.200–204.
165. Felten A., Eckmann A., Pireaux J.J., Krupke R., Casiraghi C. Controlled modification of mono- and bilayer graphene in O₂, H₂ and CF₄ plasmas // Nanotechnology. 2013.V.24. P.355705 (8pp).
166. Tsyganov D., Bundaleska N., Tatarova E., Dias A., Henriques J., Rego A., Ferraria A., Abrashev M.V., Dias F.M., Luhrs C.C., Phillips J. On the plasma-based growth of ‘flowing’ graphene sheets at atmospheric pressure conditions // Plasma Sources Sci. Technol. 2016.V.25. 015013.
167. Bacsa W.S., de Heer W.A., Ugarte D, Chatelain A. Raman spectroscopy of closed-shell carbon particles // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 211. P.346–352.
168. de Heer W.A., Ugarte D. Carbon onions produced by heat treatment of carbon soot and their relation to the 217.5 nm interstellar absorption feature // Chem. Phys. Lett. 1993. V.207. Issues 4–6. P.480–486.
169. Obraztsova E.D., Fujii M, Hayashi S., Kuznetsov V.L., Butenko Yu.V., Chuvilin A.L. Raman identification of onion-like carbon // Carbon. 1998. V.36. №5–6. P.821–826.
170. Wang X., Xu B., Liu X., Jia H., Hideki I. The Raman spectrum of nano-structured onion-like fullerenes // Phys. B: Condens. Matter. 2005. V.357. P.277–281.

171. Анчуков К.Е., Залогин Г.Н., Красильников А.В., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А. Синтез углеродных луковичных наноструктур из метана в плазменном потоке индукционного плазмотрона // Письма в ЖТФ. 2015. Т.41. № 21. С.30–36.
172. Cabioch T., Rivière J.P., Delafond J. A New Technique for Fullerene Onion Formation // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 4787–4792.
173. Kuznetsov V.L., Malkov I.Yu., Chuvilin A.L. Effect of Explosion Conditions on the Structure of Detonation Soots: Ultradisperse Diamonds and Onion Carbon // Carbon. 1994. V. 32. P. 873–882.
174. Sano N., Wang H., Alexandrou I. Synthesis of Carbon Onions in Water // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P.2783–2788.
175. Chen X.H., Deng, F.M., Wang J.X., Yang H., Wu G.T., Zhang X.B., Peng J., Li W.Z. New Method of Carbon Onion Growth by Radio-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // Chem. Phys. Lett. 2001. V.336. P.201–204.
176. Zou Q., Li Y.G., Lv B., Wang M.Z., Zou L.H., Zhao Y.C. Transformation of onion-like carbon from nanodiamond by annealing // Inorg Mater. 2010. V.46. P.127–131.
177. Gubarevich A.V., Kitamura J., Usuba S. Onion Like Carbon Deposition by Plasma Spraying of Nanodiamonds // Carbon. 2003. V.41. P.2601–2606.
178. Gubarevich A.V., Kitamura J., Usuba S., Yokoi H. Onion-like carbon deposition by plasma spraying of nanodiamonds // Carbon. 2003. V.41. Issue 13. P.2601–2606
179. Santhosh N.M., Filipič G., Tatarova E., Baranov O., Kondo H., Sekine M., Hori M., Ostrikov K., Cvelbar U. Oriented Carbon Nanostructures by Plasma Processing: Recent Advances and Future Challenges // Micromachines. 2018. V.9. P.565–32.
180. Zheng J., Tan Q., Chen H., Wu A., Li X., Yan J., Dai J., Zhou J. Synthesis of vertical graphene nanowalls by cracking n-dodecane using RF inductively-coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition // Plasma Sci. Technol. 2020. V.22. 025504.
181. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаборатор. знаний. 2010. 365 С.
182. Cho H.J., Kondo H., Ishikawa K., Sekine M., Hiramatsu M., Hori M. Density Control of Carbon Nanowalls Grown by CH₄/H₂ plasma and Their Electrical Properties // Carbon. 2014. V.68. P.380–388.
183. Kannan P., Eichhorn S.J., Young R.J. Deformation of isolated single-wall carbon nanotubes in electrospun polymer nanofibres // Nanotechnology. 2007. V.18. № 23. 235707.
184. Miaudet P., Badaire S., Maugey M., Derré A., Pichot V., Launois P., Poulin P., Zakri C. Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment // Nano Lett. 2005. V.5. №11. P.2212–2215.

185. Das R., Shahnavaz Z., Ali Md. E., Islam M.M., Abd Hamid S.B. Can We Optimize Arc Discharge and Laser Ablation for Well-Controlled Carbon Nanotube Synthesis? // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V.11. P.510.
186. Апресян Л.А., Власов Д.В., Власова Т.В., Конов В.И., Климанов А.А., Терехов С.В. Синтез углеродных нановолокон и нанотрубок в реакторе с активированным водородом // *ЖТФ.* 2006. Т.76. Вып.12. С.92–97.
187. Ng L.W.T., Hu G., Howe R.C.T., Zhu X., Yang Z., Jones C.G., Hasan T. *Printing of Graphene and Related 2D Materials: Technology, Formulation and Applications (eBook).* Springer International Publishing AG part of Springer Nature. 2019. 219 С.
188. Jakus A., Secor E.B., Rutz A., Jordan S.W., Hersam M.C., Shah R.N. Three-Dimensional Printing of High-Content Graphene Scaffolds for Electronic and Biomedical Applications // *ACS Nano.* 2015. V.9(4). P.4636–4648.
189. Tagliaferri S., Panagiotopoulos A., Mattevi C. Direct ink writing of energy materials // *Mater. Adv.* 2021. V.2. P.540–563.
190. Fulcheri L., Fabry F., Takali S., Rohani V. Three-phase AC arc plasma systems: a review // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V.35 (4). P.565–585.
191. Bundaleska N., Henriques J., Abrashev M., Botelho do Rego A.M., Ferraria A.M., Almeida A., Dias M.F., Valcheva E., Arnaudov B., Upadhyay K.K., Montemor M.F., Tatarova E. Large-scale synthesis of freestanding N-doped graphene using microwave plasma // *Sci. Rep.* 2018. V.8(1). P.12595.
192. Wang Q., Wang X., Chai Z., Hu W. Low-temperature plasma synthesis of carbon nanotubes and graphene based materials and their fuel cell applications // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V.42. P.8821–8834.
193. Баддур Р.Ф., Тимминс Р.С. Использование плазмы в химических процессах, Пер. с англ. под ред. Л.С. Полака. – М.: Мир, 1970. 256 С.
194. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме, под ред. Л. С. Полака, М.: Наука, 1965. 254 С.
195. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме — Новосибирск: Наука, 2006. 226 С.
196. Rollier J.-D., Petitpas G., Gonzalez-Aguilar J., Darmon A., Fulcheri L., Metkemeijer R. Thermodynamics and Kinetics Analysis of Gasoline Reforming Assisted by Arc Discharge // *Energy Fuels*, 2008. V.22(3). P.1888–1893.
197. Лихолобов В.А. Молекулярные аспекты образования углеродных наноструктур в газовой фазе // *Перспективы получения и применения углеродных материалов и композитов: Материалы научного семинара, посвященного 45-летию Всесоюзного научно-*

исследовательского Института технического углерода МНХП СССР и памяти организатора Суrowикина Виталия Федоровича (Омск, 19-20 мая 2014г.) / ИППУ СО РАН - Омск: из-во ОмГТУ, 2014. С.9.

198. Moisala A., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes- a review // *J. Condens. Matter Phys.* 2003. V.15(3). P.3011–3035.
199. Krestinin A.V. Polyynes Model of Soot Formation Process// 27th Symp.(Int) on Combustion. The Combustion Institute. Pittsburg. 1998. P.1557–1563.
200. Frenklach M., Wang H. in H. Bockhorn (Ed.), *Soot formation in Combustion — Mechanisms and Models*, New-York.: Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, 1994. P.165.
201. Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.В., Колесова О.И., Стесик Л.Н. К вопросу о механизме образования сажевых частиц // *Кинетика и катализ.* 2000. Т.41. №1. С.102–111.
202. Krestinin A.V. Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis // *Combust. Flame*, 2000. V.120. P.513–524.
203. Крестинин А.В. О механизме образования сажи из ацетилена // *Химическая физика.* 1994. Т.13. №1. С.121–131.
204. Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V.4. P.2028–2037.
205. Крестинин А.В. Кинетическая модель сажеобразования из ацетилена в разбавленных смесях при температуре выше 1600 К // *Химическая физика.* 1987. Т.6. №3. С.342–349.
206. Власов П.А. Кинетика образования кластеров и микрогетерогенных частиц конденсированной фазы в ударных волнах. Автореф. дисс., д.ф.- мат. наук М.: ИХФ РАН им. Н.Н.Семёнова. 2004. 52 С.
207. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья. – М.: Химия, 1987. 240 С.
208. Савельев А.М. Образование ультрадисперсных заряженных и нейтральных аэрозолей в элементах проточного тракта и выхлопной струе турбореактивного двигателя. Автореф. дисс. к.т.н., М.: ФГУП «ЦИАМ им.П.И.Баранова». 2010. 26 С.
209. Luo Z., Wang F., Xu J., Liu J., Hong R. Thermodynamic Simulation and Experimental Investigation of Plasma Preparation of Nanosized Carbon Using Propane // *J. Nanomater.* 2019. Article ID 9189525.
210. Wang F., Sun D.L., Hong R.Y., Kumar M.R. Preparation of carbon nanoparticles by plasma arc discharge under fluidized dynamic equilibrium // *J. Nanoparticle Res.* 2016. V.18(6). P.148.
211. Alinejad Y., Shahverdi A., Faucheux N., Soucy G. Synthesis of single-walled carbon nanotubes using induction thermal plasma technology with different catalysts: thermodynamic and

- experimental studies 12th High-Tech Plasma Processes Conference (HTPP-12) // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V.406. 012019.
212. Sun D.L., Wang F., Hong R.Y., Xie C.R. Preparation of carbon black via arc discharge plasma enhanced by thermal pyrolysis // *Diam.Relat.Mater.* 2016. V.61. P.21–31.
213. Penkova A.V., Acquah S.F., Piotrovskiy L.B., Markelov D.A., Semisalova A.S., Kroto H.W., Fullerene derivatives as nano-additives in polymer composites // *Russ. Chem. Rev.* 2017. V.86 (6). P.530–566.
214. Исакаев Э.Х., Синкевич О.А. Шунтирование тока и вызванные им изменения напряжения в канале плазматронов с самоустанавливающейся длиной электрической дуги // *ТВТ.* 2003. Т.41(3). P.334–341.
215. Ahmad I., Yazdani B., Zhu Y. Recent Advances on Carbon Nanotubes and Graphene Reinforced Ceramics Nanocomposites // *Nanomaterials.* 2015. V.5. P. 90 –114.
216. Hidalgo-Manrique P., Lei X., Xu R., Zhou M., Kinloch I.A., Young R.J. Copper/graphene composites: a review // *J. Mater. Sci.* 2019. V.54. P.12236–12289.
217. Das T., Sharma B.K., Katiyar A.K., Ahn J.-H. Graphene-based flexible and wearable electronics // *J. Semicond.* 2018. V.39. 011007.
218. Башкатов В.А., Исакаев Э.Х., Крешин М.Б., Ченчиков А.М., Шелков Е.М., Шпильрайн Э.Э.. Электродуговой плазматрон. А.с. №814250 СССР МКИ НО 5В 7/22. 1979.
219. Исакаев Э.Х., Григорьянц Р.Р., Спектор Н.О., Тюфтяев А.С. Влияние угла раскрытия канала выходного электрода на характеристики плазматрона // *ТВТ.* 1994. Т.32. №4. С.627–635.
220. Исакаев Э.Х., Тюфтяев А.С. Влияние геометрии сопла на характеристики дуги в плазматроне при резке материалов // *Сварочное производство.* 1994. № 2. С.23.
221. Белевцев А.А., Исакаев Э.Х., Маркин А.В и др. Анализ метрологических возможностей сильноточной дуги в плазматронах с расширяющимся каналом // *ТВТ.* 2000. Т. 38. №5. С. 693.
222. Исакаев Э.Х. Разработка генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода и некоторые его применения. Дисс. докт. техн. наук. М.: ОИВТ РАН, 2002. 84 С.
223. Иванов П.П., Исакаев Э.Х., Карпухин А.В. и др. Плазматрон с расширяющимся каналом выходного электрода // 1-я конференция по инновационной деятельности НТИЦ ЭПУ ОИВТ РАН. М.: ОИВТ РАН, 11-12 апреля 2005. С.51.
224. Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Тюфтяев А.С., Чиннов В.Ф. Исследование генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода и некоторые его применения // *ТВТ.* 2010. Т.48. №1. С.105 –134.

225. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018666404 17.12.2018г. Программа управления установкой для синтеза углеродных наноматериалов на основе модуля ОВЕН «МВ110-8А» и измерительной платы Л-КАРД «L-780М» (УСУН) / В. М. Ильичев, В. И. Калинин М. Б. Шавелкина, Д. И. Юсупов.
226. Сурис А.Л. Плазмохимические процессы и аппараты М.: Химия, 1989. 304 С.
227. Туманов Ю.Н. Современное состояние развития плазменных процессов в технике, технологии и металлургии // Химия плазмы. Вып. 13 / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1986. С.163.
228. Medlin J., Wong H.-W., Jackson R. Fluid Mechanical Description of Fluidized Beds. Convective Instabilities in Bounded Beds // *Ind.Eng.Chem.Fundam.* 1974. V.13 (3). P.247–259.
229. Коровина Н.В., Кудряшова О.Б., Антонникова А.А., Ворожцов Б.И. Распыление жидкости при импульсном воздействии // *Известия вузов. Физика.* 2013. № 9/3(56). С.169–172.
230. Ni G., Zhao P., Cheng C., Song Y., Toyoda H., Meng Y Characterization of a steam plasma jet at atmospheric pressure // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2012. V.21. №1. 015009.
231. Методы исследования плазмы. Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. –М.: Мир, 1971. С.552.
232. Griem H.R. Principles of plasma spectroscopy // Cambridge University Press. 2005. Т. 2. С.388.
233. Kelleher D.E. Stark Broadening of Visible Neutral helium Lines in a Plasma // *JQSRT.* 1981. V.25. P. 191.
234. Konjevic N., Wiese W. Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1990. V.19. №6. P.1307–1385.
235. Пархоменко В.Д., Полак Л.С., Сорока П.И, Цыбулев П.Н, Мельников В.И., Гуськов А.Ф. Процессы и аппараты плазмохимической технологии. Киев: “Вища школа”, 1979. 256 С.
236. Мержанов А.Г., Китаин М.М., Гольдшлегер У.И., Штейнберг А.С. Термодинамический анализ взаимодействия окислов железа с метан-кислородной смесью. Доклады АН СССР. 1977. Т.237. №2. С.391–394.
237. Мика В.И., Семенов А.М. Расчет состава и термодинамических свойств диссоциирующих газов методом исходных атомов // *ТВТ.* 1977. Т.15. №2. С.268–276.
238. Байбуз В.Ф., Зицерман В.Ю., Голубушкин Л.М., Чернов Ю.Г. Химическое равновесие в неидеальных системах. М.: Институт высоких температур АН СССР, 1986. 227 С.
239. Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. Simulation of equilibrium states of thermodynamic systems using IVTANTERMO for Windows // *High Temp.* 2000. V.38. P.191–6.
240. Boulos M.I., Fauchais P., Pfender E. The Plasma State. In: *Thermal Plasmas.* Springer, Boston, MA. 1994. С.472.
241. Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Мордынский В.Б., Тюфтяев А.С., Хачатурова А.Г. // *Физика и химия обработки материалов.* 2013. Т.2. С.25.

242. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. Кинетика углеродных кластеров в дуговом разряде от атомов к фуллеренам // ЖТФ. 2002. Т.72. Вып. 5. С.121–129.
243. де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика, пер. с англ.- М.: Мир. 1964. гл. 3, Р.2.
244. Scott C.D. Chemical Models for Simulating Single-Walled Nanotube Production in Arc Vaporization and Laser Ablation Processes // J.Nanosci. Nanotechnol. 2004. V.4. P.368–376.
245. Esfarjani S.A., Dworkin S.B., Mostaghimi J., Kim K.S., Kingston C.T., Simard B., Soucy G. Detailed Numerical Simulation of Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis in a Radio-Frequency Induction Thermal Plasma System // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V.406. 012011.
246. Esfarjani S.A. A modeling framework for the synthesis of carbon nanotubes by RF plasma technology, PhD thesis, University of Toronto. 2013.
247. Zhelezniak M.B., Filimonova E.A. Simulation of gas-phase chemical reactor for removal of toxic impurities, based on the use of pulsed streamer discharge: part 1 High Temp. 1998. V.36. P.352–7.
248. Filimonova E.A. Discharge effect on the negative temperature coefficient behaviour and multistage ignition in C₃H₈-air mixture // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V.48. 015201 –16.
249. Filimonova E.A. Amirov R.H., Kim H.T., Park I.H. Comparative modelling of NO_x and SO₂ removal from pollutant gases by using pulsed corona and silent discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V.33. P.1716–27.
250. Filimonova E.A. Discharge effect on the negative temperature coefficient behaviour and multistage ignition in C₃H₈-air mixture // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V.48. 015201.
251. Коршунов А.В. Особенности дисперсного состава и морфологии частиц электровзрывных порошков металлов // Химия. 2002. Т.320. № 3. С.9–16.
252. Novoselov K.S., Geim A.K., van der Berg D., Dubonos S.V., Maan J.C. Domain wall propagation on nanometer scale: coercivity of a single pinning center // IEEE Trans. Magn. 2002. V.38. P. 2583–2585.
253. Wunderlich J., Ravelosona D., Chappert C., Cayssol F., Mathet V., Ferre J., Jamet J.F., Thiaville A. Influence of geometry on domain wall propagation in a mesoscopic wire // IEEE Trans. Magn. 2001. V.37. P.2104–2107.
254. Manoj Kumar Shukla, Kamal Sharma Microstructure and Elemental Investigation of Graphene/ CNT Epoxy Composite International // Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE) 2019. V.8. Issue 4. P.108–111.
255. Branca C., Frusteri F., Magazù V., Mangione A. Characterization of Carbon Nanotubes by TEM and Infrared Spectroscopy // J. Phys. Chem. B. V.108(11). P.3469–3473.
256. Brown S.D.M., Jorio A., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Observation of the D-band feature in the Raman spectra of carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2001. V.64. 073403.

257. Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2010. V.368. P.5355-5377.
258. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* 2000. V.61. P.14095.
259. Ferrari A.C., Robertson J. (eds) Raman spectroscopy in carbons: from nanotubes to diamond. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2004. V.362. P.2269–2565.
260. Ferreira E.H.M., Moutinho M.V.O., Stavale F., Lucchese M.M., Capaz R.B., Achete C.A., Jorio, A. Evolution of the Raman spectra from single, few and many layers graphene with increasing disorder // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 2010. V.82(12). P.125429 – 9.
261. Pang L.S.K., Saxeby J.D., Chatfield S.P. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles // *J Phys Chem.* 1993. V.97. P.6941–2.
262. Trucano P., Chen R., Structure of graphite by neutron-diffraction // *Nature.* 1975. V. 258. P. 136–137.
263. Богданов С.П. Рентгеноструктурный анализ углеродистых материалов: методические указания. - СПб.: СПбГТИ, 2013. 26 С.
264. E. Fuente, J. A. Menéndez, M. A. Díez, D. Suárez, M. A. Montes-Morán Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V.107. Issue 26. P. 6350–6359.
265. Susi T., Pichler T., Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms // *J. Nanotechnol.* 2015. V.6. P.177–192.
266. Kudashov A.G., Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Asanov L.P., Shubin Yu.V., Yudanov N.F., Yudanov L.I., Danilovich V.S., Abrosimov, O. G. Influence of Ni–Co Catalyst Composition on Nitrogen Content in Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V.108. P.9048–9053.
267. Azizighannad S., Stepwise S.M. Reduction of Graphene Oxide (GO) and Its Effects on Chemical and Colloidal Properties // *Sci Rep.* 2018. V.8. P.10083.
268. Школьников Е.И., Вервикишко (Виткина) Д.Е. Особенности нанопористой структуры углеродных материалов. Метод Лимитированного Испарения // *ТВТ.* 2010. Т.48. №6. С.854–861.
269. Школьников Е.И., Волков В.В. Получение изотерм десорбции паров без измерения давления // *Доклады Академии Наук.* 2001. Т.378. № 4. С.507–510.
270. Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В. Способ анализа пористой структуры. RU Patent 2141642. 1998.
271. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие.– М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 132 С.

272. Krupka J.A. Contactless methods of conductivity and sheet resistance measurement for semiconductors, conductors and superconductors // *Meas. Sci. Technol.* 2013. V.24(6). 062001.
273. Вольфкович Ю.М., Рычагов А.Ю., Сосенкин В.Е., Крестинин А.В. Силовой электрохимический суперконденсатор на основе углеродных нанотрубок // *Электрохим. энергетика.* 2008. Т.8. № 2. С.106.
274. Cheng Q., Tang J., Ma J., Zhang H., Shinya N., Qin L.-C. Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V.13. P.17615–17624.
275. Jonkers J., van de Sandle M., Sola A., Gamero A., van der Mullen J. On the differences between ionizing helium and argon plasmas at atmospheric pressure // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003. V.12. P.30–38.
276. Sobel'man I.I. *An Introduction to the Theory of Atomic Spectra.* Pergamon. Physics Today 1974. V.27(6). P.51.
277. NIST Chemical Kinetics Database Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data Version 2017.07 (<http://kinetics.nist.gov/kinetics>)
278. Isakaev E.K., Chinnov V.F., Kavyrshin D. I., Sargsyan M.A. Nonequilibrium state of highly ionized helium plasma at atmospheric pressure // *High Temp.* 2013. V.51. Issue 2. P.141–146.
279. Очкин В.Н. *Спектроскопия низкотемпературной плазмы* Изд. 2-е, испр. и доп. - Москва: Физматлит. 2010. 590 С.
280. Ochkin V.N. *Spectroscopy of low temperature plasma.* Weinheim: Wiley-VCH. 2009.
281. Suemitsu H., Kazunori I. et al. Behaviour of allowed and forbidden components of the He 4472 \AA line in Z-pinch plasmas // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1990. V.23. P.1129–1137.
282. Biberman L.M., Vorob'ev V.S., Yakubov I.T. *Kinetics of Nonequilibrium Low-Temperature Plasmas.* Berlin: Springer-Verlag.1987.
283. Левко Д.С., Цымбалюк А.Н. Анализ возможности создания ультрафиолетовых излучателей на молекулах этанола // *Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39. Вып. 5. С. 88–94.
284. Генерал А.А., Шуайбов А.К., Кельман В.А., Жменяк Ю.В. Эмиссионные характеристики газоразрядной плазмы на основе паров этанола // *Письма в ЖТФ.* 2014. Т. 40. Вып. 11. С.67–72.
285. Miotka R., Jasiskia M., Mizeraczyka J. Optical Emission Spectroscopy of Microwave (915 MHz) Plasma in Atmospheric Pressure Nitrogen with Addition of Ethanol Vapour // *Acta Phys. Pol. A.* 2014. V.125 (6). P. 1329.
286. Rueangjitt N., Sreethawong T., Chavadej S., Sekiguchi H. // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2011. V.31. P. 517–534.

287. Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Y.M., Krinichnaya E.P., Kuyunko N.S., Efimov O.N., Obratsova E.D., Schur D.V., Maehlen J.P., Yartys V.A. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi_2 catalysts. // *Carbon*. 2003. V.41. №7. P.1357–1364.
288. Lehman J.H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K.E., Meunier V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes // *Carbon*. 2011. V. 49. № 8. P.2581–2602.
289. Филатов С.А., Долгих М.Н., Кучинский Г.С., Ахремкова Г.С., Гункевич А.А., Кумейша Н.А. Термические методы анализа углеродных наноматериалов // VI Minsk International Heat and Mass Transfer Forum MIF-2008, Minsk, May 19-23. 2008.
290. Хабибулина И.А., Ситников Н.Н., Казаков В.А. Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. № 8. С.34–39.
291. Тарасов Б.П., Мурадян В.Е., Володин А.А. Синтез, свойства и примеры использования углеродных наноматериалов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2011. №7. С.1237–1248.
292. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. Справочник по свойствам и применению. – М. 1963.
293. Косолапова Т. Я. Карбиды– М., Металлургия. 1968. 300 С.
294. Тугоплавкие материалы в машиностроении. – Справочник. /Под ред. А. Т. Туманова и К. И. Портного. – М.: Машиностроение, 1967. 392 С.
295. Особо тугоплавкие элементы и соединения. Тугоплавкие карбиды, [Сборник], под ред. Г. В. Самсонова К. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1970. 276 С.
296. Ebbesen T.W., Hiura H., Fujita J., Ochiai Y., Matsui S., Tanigaki K. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett*. 1993. V. 209. №1–2. P. 83–90.
297. Ковальская Е.А., Картель Н.Т., Приходько Г.П., Семенцов Ю.И. Физико-химические основы методов очистки углеродных нанотрубок (обзор) // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2012. Т.3. № 1. С. 20–44.
298. Maruyama S, Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S., Kohno M. Low-temperature synthesis of high-purity single walled carbon nanotubes from alcohol // *Chem. Phys. Lett*. 2002. V.360. P.229–34.
299. Inoue Sh., Nakajima T., Kikuchi Y. Synthesis of single-wall carbon nanotubes from alcohol using Fe/Co, Mo/Co, Rh/Pd catalysts // *Chem. Phys. Lett*. 2005. V.406. P.184–7.
300. Слинченко Н.И., Удовицкий В.Г., Кропотов А.Ю. Технологические аспекты создания электронных устройств на основе углеродных нанотрубок. 1. Методы очистки углеродных нанотрубок // *РН*. 2010. № 1. С.3–14.

301. Lin Y.C., Lin J.H. Purity-controllable growth of bamboolike multi-walled CNTs over copper-based catalysts // *Cat. Communications*. 2013. V. 34. P.41–44.
302. Krishna V.M., Abilarassu A., Somanathan T., Gokulakrishnan N. Effective synthesis of well graphitized high yield bamboo-like MWCNTs on copper loaded -alumina nanoparticles // *Diam. Relat. Mater.* 2014. V.50. P.20–25.
303. Xue B., Liu R., Huang W-Z., Zheng Y-F., Xu Z-D. Growth and characterization of bamboo-like multiwalled carbon nanotubes over Cu/Al₂O₃ catalyst // *J. Mater. Sci.* 2009. V.44. P.4040–46.
304. Золотаренко Ал.Д., Рогозинская А.А., Помыткин А.П., Лавренко В.А. Исследование термостойкости Ме—С – нанокмпозитов // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2012. Т. 10. № 4. С.8058–11.
305. Pang L.S.K., Saxby J.D., Chatfield S.P. Thermogravimetric Analysis of Carbon Nanotubes and Nanoparticles // *J. Phys. Chem.* 1993. V.97. №27. P.6941–6942.
306. Sing S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure Appli.Chem.* 1985. V.57. P.603–619.
307. Kumal R.R., Gharpure A., Viswanathan V., Mantri A., Skoptsov G., Vander Wal R. Microwave Plasma Formation of Nanographene and Graphitic Carbon Black // *C- Journal Carbon Research*. 2020. V. 6 (4). P.70.
308. Lin C-R., Liao W-H., Wei D-H., Chang C-K., Fang W-C., Chen C-L., Dong C-L., Chen J-L., Guo J. Improvement on the synthesis technique of ultrananocrystalline diamond films by using microwave plasma jet chemical vapor deposition // *J. Cryst. Growth*. 2011. V.326(1). P.212–217.
309. Gohiera A., Ewels C.P., Minea T.M., Djouadi M.A. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size // *Carbon*. 2008. V.46. P.1331.
310. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие. – М.: Логос, 2006. 376 С.
311. Hoecker C., Smail F., Pick M., Boies A. The influence of carbon source and catalyst nanoparticles on CVD synthesis of CNT aerogel // *Chem.Eng. J.* 2017. V.314. P.388–395.
312. Simon F., Kukovecz Á., Kramberger C., Pfeiffer R., Hasi F., Kuzmany H., Kataura H. Diameter selective reaction processes of single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2005. V.71.165439.
313. Zhao X., Ando Y., Qin L.-C., Kataura H., Maniwa Y., Saito R. Characteristic Raman spectra of multiwalled carbon nanotubes // *Phys. B: Condens. Matter*. 2002. V.323(1-4). P. 265–266.
314. Кудашов А.Г., Окотруб А.В., Юданов Н.Ф., Романенко А.И., Булушева Л.Г., Абросимов А.Г., Чувилин А.Л., Пажетов Е.М., Боронин А.И. Газофазный синтез азотосодержащих углеродных нанотруб и их электронные свойства // *ФТТ*. 2002. Т.44. Вып. 4. С.626–629.

315. Scardamaglia M., Bittencourt C. Metal-free catalysis based on nitrogen-doped carbon nanomaterials: a photoelectron spectroscopy point of view // *J. Nanotechnol.* 2018. V.9. P.2015–2031.
316. Terrones M. XVth International Winterschool on electronic properties of novel materials. n Kirchberg, Tyrol, Austria. 2001. P. 63.
317. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Пер. с англ.; Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир.1987. 600 С.
318. Abd-Elsalam K.A., Vasil'kov A.Yu., Said-Galiev E.E., Rubina M.S., Khokhlov A.R., Naumkin A.V., Shtykova E.V., Alghuthaymi M.A. Bimetallic blends and chitosan nanocomposites: novel antifungal agents against cotton seedling damping-off // *Eur. J. Plant. Pathol.* 2017. DOI 10.1007/s10658-017-1349-8
319. Ai, G., Yan, H., Qiu, T., & Liu, C. Activating flotation of chalcopyrite using CuSO₄ and H₂O₂ from the cyanide tailings // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2018. V.54(2). P.578–589.
320. Liu Q.X., Fang Y. New technique of synthesizing single-walled carbon nanotubes from ethanol using fluidized-bed over Fe-Mo/MgO catalyst // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2006. V.64. N.2. P.296–300.
321. Maruyama T., Kondo H., Ghosh R., Kozawa A., Naritsuka S., Izumi Y., Okazaki T., Iijima S. Single-walled carbon nanotube synthesis using Pt catalysts under low ethanol pressure via cold-wall chemical vapor deposition in high vacuum // *Carbon.* 2016. V.96. P.6–13.
322. Zhong G.F., Iwasaki T., Honda K., Furukawa Y., Ohdomari I., Kawarada H. Very High Yield Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by Point-Arc Microwave Plasma CVD // *Chem. Vap. Depos.* 2005. V.11. №3. P.127–130.
323. Hu W-C., Lin T-H. Ethanol flame synthesis of carbon nanotubes in deficient oxygen environments // *Nanotechnology.* 2016. V.27(16).165602.
324. Жерлицын А.Г., Косицын В.С., Кобец А.С., Постников П.С., Трусова М.Е., Шиян В.П. Получение углеродных нанотрубок из природного газа // *Вестник науки Сибири.* 2012. № 3 (4). С.30–36.
325. Богданов С.П. Рентгеноструктурный анализ углеродистых материалов: методические указания.– СПб.: СПб ГТИ, 2013. 26 С.
326. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. – М.: Издательский дом «Спектр», 2013. 152 С.
327. Kasuya D., Yudasaka M., Takahashi K., Kokai F., Iijima S. Selective Production of Single-Wall Carbon Nanohorn Aggregates and Their Formation Mechanism // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V.106(19). P.4947–4951.

328. Yudasaka M., Kasuya Y., Kokai F., Takahashi K., Takizawa M., Bandow S., Iijima S. Causes of different catalytic activities of metals in formation of single-wall carbon nanotubes // *Appl. Phys. A*. 2002. V.14. P.377–385.
329. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. О возможности роста углеродных нанотрубок из углеродных кластеров // *ЖТФ*. 2005. Т.75. Вып.11. С.112–119.
330. Jang L.-W., Shim J., Son D.I., Cho H., Zhang L., Zhang J., Menghini M., Locquet J.-P., Seo J.W. Simultaneous growth of threedimensional carbon nanotubes and ultrathin graphite networks on copper // *Sci. Rep.* 2019. V.9. P.12344.
331. Kwiatkowska M., Pełech R., Jędrzejewska A., Moszyński D., Pełech I. Different Approaches to Oxygen Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Their Effect on Mechanical and Thermal Properties of Polyamide 12 Based Composites // *Polymers*. 2020. V.12(2). P.308–328.
332. Farivar F., Yap P.L., Karunagaran R.U., Losic D. Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters // *C- Journal Carbon Research*. 2021. V.7. P.41.
333. Amiri A., Shanbedi M., Ahmadi G., Eshghi H., Kazi S.N., Chew B.T., Savari M., Zubir, M.N.M. Mass production of highly-porous graphene for high-performance supercapacitors // *Sci. Rep.* 2016. V.6(1). 32686-11.
334. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V.97. 187401.
335. Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P.238–242.
336. Заварицкая Т.Н., Мельник Н.Н., Пудонин Ф.А., Шерстнев И.А. Многослойная графеновая структура углерода в короткопериодных сверхрешетках // *Письма в ЖЭТФ*. Т.103. Вып. 5. С.385 – 388.
337. Qiu X., Bouchiat V., Colombet D., Ayela F. Liquid-phase exfoliation of graphite into graphene nanosheets in a hydrocavitating ‘lab-on-a-chip’ // *RSC Advances*. 2019. V.9(6). P. 3232–3238.
338. Singh M., Sengupta A., Zeller K., Skoptsov G., Vander Wal R. Effect of Hydrogen Concentration on Graphene Synthesis Using Microwave-driven Plasma-mediated Methane Cracking [https://www.sciencedirect.com > article > pii](https://www.sciencedirect.com/article/pii). 2019.
339. Shtein M., Pri-Bar I., Varenik M., Regev O. Characterization of Graphene-Nanoplatelets Structure via Thermogravimetry // *Anal. Chem.* 2015. V.87(8). P.4076–4080.
340. Cazzanelli E., De Luca O., Vuono D., Policicchio A., Castriota M., Desiderio G., De Santo P.M., Aloise A., Fasanella A., Rugiero T., Agostino, R. G. Characterization of graphene grown on copper

- foil by chemical vapor deposition (CVD) at ambient pressure conditions // *J. Raman Spectrosc.* 2018. V.49(6). P.1006–1014.
341. Z.Q. Li, C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon // *Carbon.* 2007. V.45. P.1686–1695.
342. Technical specification ISO/TS 80004-13 First edition 2017-09 Nanotechnologies – Vocabulary – Part 13: Graphene and related twodimensional (2D) materials.
343. Barzola-Quiquia J., Ballestar A., Dusari S., Esquinazi P. Experimental Study of the Intrinsic and Extrinsic Transport Properties of Graphite and Multigraphene Samples // *Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications.* 2011. P.115–140.
344. Лебедев А.А., Котоусова И.С., Лаврентьев А.В., Лебедев С.П., Дементьев П.А., Петров В.Н., Смирнов А.Н., Титков А.Н. Исследование пленок мультиграфена, получаемых на поверхности SiC методом сублимации // *ФТТ.* 2010. Т. 52. Вып. 4. С. 779–805.
345. Чернозатонский Л.Д., Сорокин П.Б., Артюх А.А. Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения // *Успехи химии.* 2014. Т.83 (3). С.251–279.
346. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-ое изд. – М. 1984. 306 С.
347. Skrypnuk Y.V., Loktev V.M. Electrical conductivity in graphene with point defects // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 2010. V.82(8). 085436
348. Jafri S. H. M., Blom T., Leifer K., Carva K., Sanyal B., Fransson J., Eriksson O., Karis O., Widenkvist E., Jansson U., Grennberg H., Quinlan R., Holloway B.C. Conductivity engineering of graphene by defect formation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V.43(4). P.8.
349. Ambrosi A., Chua C.K., Bonanni A., Pumera M. Electrochemistry of Graphene and Related Materials // *Chem. Rev.* 2014. V.114 (14). P.7150–7188.
350. Hantel M.M., Kaspar T., Nesper R., Wokaun A., Kötz R. Partially reduced graphite oxide for supercapacitor electrodes: Effect of graphene layer spacing and huge specific capacitance // *Electrochem. Commun.* 2011. V.13. P. 90-92.
351. РФ № 2659285 Сорбент на основе модифицированного оксида графена и способ его получения // А. Е. Бураков, А. В. Бабкин, И.В. Буракова, А. В. Мележик, Д. А. Курносков, Э. С. Мкртчян, А. Г. Ткачев; опубл. 29.06.2018. Бюл. № 19. Заявка: 2017137396, 25.10.2017.
352. Long Z., Zhan Y., Li F., Wan X., He Y., Hou C., Hu H. Hydrothermal synthesis of graphene oxide/multiwalled carbon nanotube/Fe₃O₄ ternary nanocomposite for removal of Cu (II) and methylene blue // *J. Nanopart. Res.* 2017. V.19(9). Article number: 318
353. Зиатдинова А.М., Саенко Н.С., Скрыльника П.Г. Оксид графена и его термически восстановленные наноструктурированные производные: получение и комплексное исследование свойств // *Журнал неорганической химии.* 2020. Т.65. №1. С.131–144.

354. Mattevi C., Eda G., Agnoli S., Miller S., Mkhoyan K.A., Celik O., Mastrogiovanni D., Granozzi G., Garfunkel E., Chhowalla M. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin film // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V.19. P.2577–2583.
355. Мармер Э.Н. Углеродные материалы. // М.: Металлургия.1973. 136 С.
356. Lazzeri M., Mauri F. Non-adiabatic Kohn-anomaly in a doped graphene monolayer // *Phys Rev Lett.* 2006. V.97. 266407.
357. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V.9. P.1276.
358. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science.* 2009. V. 323. P. 610–613.
359. Ding F., Ji H., Chen Y., Herklotz A., Dorr K., Mei Y., Rastelli A., Schmidt O.G. Stretchable graphene: a close look at fundamental parameters through biaxial straining // *Nano Lett.* 2010. V.10. P. 3453–3458.
360. Beams R., Cancado L., Novotny L. Raman characterization of defects and dopants in graphene // *J. Phys.: Condens. Matt.* 2015. V. 27. P.083002.
361. Szabo T., Berkesi O., Forgo P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., Dekany I. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P.2740–2749.
362. Levko D., Shchedrin A., Chernyak V., Olszewski S., Nedybaliuk O. Plasma kinetics in the ethanol/water/air mixture in “tornado” type electrical discharge // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2011. V.44(14). 145206.
363. Casanova A., Rincóna R., Muñoz J., Aniab C.O., Calzada M.D. Optimizing high-quality graphene nanoflakes production through organic (bio)-precursor plasma decomposition // *Fuel Process. Technol.* 2021. V.212. 106630.
364. Prikhod'ko N.G., Lesbaev B.T., Auyelkhanzy M., Mansurov Z.A. Synthesis of graphene films in a flame // *Russian Journal of Physical Chemistry B.* 2013. V. 8(1). P.61–64.
365. Gupta N., Sharma S.C. Effect of gas composition on morphological properties of graphene nanosheet // *Phys. Plas.* 2017. V.24. 073510.
366. Griffin J., Ray P. Role of inert gas in the low-temperature nano-diamond chemical vapour deposition process // *Nanotechnology.* 2006. V.17(5). P.1225.

367. Yamada T., Ishihara M., Kim J., Hasegawa M., Iijima S. A roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition process for the production of 294mm width graphene films at low temperature // *Carbon*. 2012. V.50. P.2615–2619.
368. Y Sui, Z Chen, Y Zhang, S Hu, Y Liang, X Ge, J Li, G Yu, S Peng, Z Jind, X Liud // Growth promotion of vertical graphene on SiO₂/Si by Ar plasma process in plasma-enhanced chemical vapor deposition *RSC Adv.*, 2018, 8, 18757
369. Cançado L.G., Jorio A., Ferreira E.H. M., Stavale F., Achete C. A., Capaz R. B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., Ferrari A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies // *Nano Lett.* 2011. V.11(8). P.3190-6.
370. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Canc L.G. , Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V.9. P.1276–1291.
371. Василевская Т.Н., Ястребов С.Г., Андреев Н.С., Дроздова И.А., Звонарева Т.К., Филиппович В.Н. Структура пленок аморфного гидрированного углерода, легированного медью // *Физика твердого тела*. 1999. Т.41. №11. С.2088-2096.
372. Jacobsohn L.G., Capote G., Maia da Costa M.E.H., Franceschini D.F., Freire F.L Nanoporosity in plasma deposited amorphous carbon films investigated by small-angle X-ray scattering. // *Diam. Rel. Mater.* 2002. V.11. P.1946–1951.
373. Oliveira M.H., Barbieri P.F., Torriani I.L., Marques F.C. SAXS analysis of graphitic amorphous carbon. // *Thin Solid Films*. 2007. V.516. P.316–319.
374. Станкевич В.Г., Свечников Н.Ю., Свечников Н.Ю., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Соменков В.А., Суханов Л.П., Меньшиков К.А., Лебедев А.М., Колбасов Б.Н., Вуколов К.Ю., Химченко Л.Н. Наноструктурные особенности слоистых углеводородных хлопьев, образующихся при взаимодействии плазмы с поверхностью в токамаке Т-10 // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термояд. синтез*. 2011. Вып.1. С.3–12.
375. Moreno-Bárceñas A., Perez-Robles J.F., Vorobiev Y.V., Ornelas-Soto N., Mexicano A., García A.G. Graphene Synthesis Using a CVD Reactor and a Discontinuous Feed of Gas Precursor at Atmospheric Pressure // *Journal of Nanomaterials*. 2018. V.2018. ID 3457263.
376. Kim J., Seo J.H., Jung H.K., Kim S.H., Lee H.W. The effect of various parameters for few-layered graphene synthesis using methane and acetylene // *J. Ceram. Process. Res.* 2012. V.13. Special 1. P. 42~46.
377. Osikoya A.O., Parlak O., Murugan N.A., Dikio E.D., Moloto H., Uzun L., Turner A.P.F., Tiwari A. Acetylene-sourced CVD synthesised catalytically active graphene for electrochemical biosensing // *Biosens. Bioelectron.* 2017. V.89. Part 1. P.496~504.

378. Guermoune A., Chari T., Popescu F., Sabri S.S., Guillemette J., Skulason H.S., Szkopek T., Sijaj M. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors // *Carbon*. 2011. V.49(13). P.4204–4210.
379. Hiramatsu M., Hori M. *Carbon Nanowalls: Synthesis and emerging applications*. Vienna: Springer Vienna, 2010. 166 P.
380. Majeed S., Zhao J., Zhang L., Anjum S., Liu Z., Xu G. Synthesis and electrochemical applications of nitrogen-doped carbon nanomaterials // *Nanotechnol Rev*. 2013. V. 2(6). P.615–635.
381. Vesel A., Zaplotnik R., Primc G., Pirker L., Mozetič M. One-Step Plasma Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon // *Nanomesh. Nanomaterials*. 2021. V.11. P.837.
382. Mallick C., Bandyopadhyay M., Kumar R. Evolution of Microwave Electric Field on Power Coupling to Plasma during Ignition Phase in Selected Topics in Plasma Physics. Edited by Sukhmander Singh. 2020. DOI: 10.5772/intechopen.92011.
383. Rella S., Giuri A., Corcione C.E., Acocella M.R., Colella S., Guerra G., Listorti A., Rizzo A., Malitesta C. X-ray photoelectron spectroscopy of reduced graphene oxide prepared by a novel green method // *Vacuum*. 2015. V.119. P.159–162.
384. Wei D.C., Liu Y.Q., Wang Y., Zhang H.L., Huang L.P., Yu G. // *Nano Lett*. 2009. V. 9. P.1752.
385. Li X.L., Wang H.L., Robinson J.T., Sanchez H., Diankov G., Dai H.J. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide // *J. Am. Chem. Soc*. 2009. V.131. P.15939.
386. Eckmann A., Felten A., Mishchenko A., Britnell L., Krupke R., Novoselov K.S., Casiraghi C. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy // *Nano Lett*. 2012. V.12(8). P.3925–3930.
387. Vesel A., Zaplotnik R., Primc G., Mozetič M. A Review of Strategies for the Synthesis of N-Doped Graphene-Like Materials // *Nanomaterials*. 2020. V.10 (11). P.2286.
388. Abd-Elsalam K.A., Vasil'kov A.Yu., Said-Galiev E.E., Rubina M.S., Khokhlov A.R., Naumkin A.V., Shtykova E.V., Alghuthaymi M.A. Bimetallic blends and chitosan nanocomposites: novel antifungal agents against cotton seedling damping-off // *Eur. J. Plant. Pathol*. 2017. DOI 10.1007/s10658-017-1349-8
389. Li X., Wang H., Robinson J.T., Sanchez H., Diankov G., Dai H. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide // *J. Am. Chem. Soc*. 2009. V.131(43). P.15939–15944.
390. Wang H., Maiyalagan T., Wang X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications // *Acs Catalysis*. 2012. V.2(5). P. 781–794.
391. Chetty R., Kundu S., Xia W., Brona M., Schuhmann W., Chirila V., Brandl W., Reinecke T., Muhler M. // *Electrochim. Acta*. 2009. V.54. P.4208–4215.
392. Wu G., Swaidan R., Li D., Li N. Enhanced methanol electro-oxidation activity of PtRu catalysts supported on heteroatom-doped carbon // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P.7622–7629.

393. Sun L., Wang L., Tian C., Tan T., Xie Y., Shi K., Li M., Fu H. Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage // *Rsc Advances*. 2012. V.2(10). P.4498–4506.
394. Maryam Saeed, Yousef Alshammari, Shereen A. Majeed, Eissa Al-Nasrallah Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review *Molecules* 2020. V.25. P.3856 -62.
395. Wei D.C., Liu Y.Q., Wang Y., Zhang H.L., Huang L. P., Yu G. Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties // *Nano Lett.* 2009. V.9. P.1752.
396. Tai J., Hu J., Lu Z.C.H. Two-step synthesis of boron and nitrogen co-doped graphene as synergistically enhanced catalyst for oxygen reduction reaction // *RSC Adv.* 2014. V.4. P.61437–61443.
397. Li M., Liu D., Wei D., Song X., Wei D., Wee A.T.S. Controllable Synthesis of Graphene by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Its Related Applications // *Adv. Sci.* 2016. V.3. 1600003.
398. Bundaleska N., Henriques J., Abrashev M., Botelho do Rego A.M, Ferraria A.M., Almeida A., Dias F.M., Valcheva E., Arnaudov B., Upadhyay K.K., Montemor M.F., Tatarova E. Large-scale synthesis of freestanding N-doped graphene using microwave plasma // *Sci. Rep.* 2018. V.8. 12595.
399. Zhou C., Chen S., Lou J., Wang J., Yang Q., Liu C., Huang D., Zhu T. Graphene's cousin: the present and future of graphene // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V.9. P.26.
400. Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon // *Phys. Rev. B.* 2007. V.75. P.153401.
401. Zhou J., Wang Q., Sun Q., Chen X.C., Kawazoe Y., Jena P. Ferromagnetism in semihydrogenated graphene sheet // *Nano Lett.* 2009. V.9. 3867.
402. Оленов Л.А., Подливаев А.И. Диэлектрическая щель в нанолентах из графена с односторонней гидрогенизацией // *Физика и техника полупроводников.* 2012. Т.46. Вып. 2. С.210–213.
403. Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Kvashnin A.G., Kvashnin D.G. Diamond-like C₂H nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties // *JETP Lett.* 2009. V.90(2). P.134–138.
404. Gao H., Wang L., Zhao J., Ding F., Lu J. Band gap tuning of hydrogenated graphene: H coverage and configuration dependence // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V.115. P.3236–3242.
405. Peng Q., Dearden A.K., Crean J., Han L., Liu S., Wen X., De S. New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology // *Nanotechnol. Sci. Appl.* 2014. V.7. P.1–29.
406. Lebégue S., Klintonberg M., Eriksson O., Katsnelson M.I. // *Phys. Rev. B* 79. 2009. V.245. P.117.

407. Jones J.D., Mahajan K.K., Williams W.H., Ectan P.A., Mo Y., Perez J.M. Formation of graphane and partially hydrogenated graphene by electron irradiation of adsorbates on graphene // *Carbon*. 2010. V.48. P. 2335–2340.
408. Smith D., Howie R.T., Crowe I.F., Simionescu C.L., Myrun C., Vishnyakov V., Novoselov K.S., Kim Y-J., Halsall M.P., Gregoryanz E., Proctor J.R. Hydrogenation of graphene by reaction at high pressure and high temperature // *ACS Nano*. 2015. V.9. P. 8279–8283.
409. Eng A.Y., Poh H.L., Sanek F., Marysko M., Matejkova S., Sofer Z., Pumera M. Searching for magnetism in hydrogenated graphene: using highly hydrogenated graphene prepared via birch reduction of graphite oxides // *ACS Nano*. 2013. V.7. P. 5930–5939.
410. Abdelkader A.M., Patten H.V., Li Z., Chen Y., Kinloch I.A. Electrochemical exfoliation of graphite in quaternary ammonium-based deep eutectic solvents: a route for the mass production of graphene // *Nanoscale*. 2015. V.7. P.11386–11392.
411. Guisinger N.P., Rutter G.M., Crain J.N., First P.N., Stroscio J.A. Exposure of epitaxial graphene on SiC(0001) to atomic hydrogen. *Nano Lett.* 2009. V.9. P.1462–1466.
412. Eng A.Y., Sofer Z., Šimek P., Kosina J., Pumera M. Highly hydrogenated graphene through microwave exfoliation of graphite oxide in hydrogen plasma: towards electrochemical applications // *Chemistry*. 2013. V.19(46). P.15583-92.
413. Eren B., Hug D., Marot L., Pawlak R., Kisiel M., Steiner R., Zumbühl D.M., Meyer E. Pure hydrogen low-temperature plasma exposure of HOPG and graphene: Graphane formation? // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2012, V.3. P.852–859.
414. Herrero C.P., Ramírez R. Diffusion of hydrogen in graphite: a molecular dynamics simulation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V.43. P.255402.
415. Pumera M., Wong C. Graphane and Hydrogenated Graphene // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V.42. P.5987–5995.
416. Kakaç S., Yüncü H., Hijikata K., Hijikata H. (eds). *Cooling of Electronic Systems* // Springer. *Nato Science Series E: (NSSE, V. 258)*. 1994. 962 P.
417. Маниленко И.Н. // *Труды международного симпозиума надежность и качество*. 2011. Т. 2. С. 188.
418. Hjortstam O., Isberg P., Soderholm S. Dai H. Can we achieve ultra-low resistivity in carbon nanotube-based metal composites? // *Appl. Phys. A*. 2004. V.78. P.1175–1179.
419. Baringhaus J., Ruan M., Edler F., Tejada A., Sicot M., Taleb-Ibrahimi A., Li A.-P., Jiang Z., Conrad E.H., Berger C., Tegenkamp C., de Heer W.A. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons // *Nature*. 2014. V.506(7488). P.349–354.
420. Taychatanapat T., Watanabe K., Taniguchi T., Jarillo-Herrero P. Electrically tunable transverse magnetic focusing in graphene // *Nature Physics*. 2013. V.9(4). P.225–229.

421. Christodoulou C. Electronic and structural properties at the interfaces between graphene and molecular acceptors/donors. *Mathematisch-Naturwissenschaftlichen. Dissertation. Dr. rer. nat. Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin.* 2015.
422. Конаков В.Г., Курапова О.Ю., Новик Н.Н., Голубев С.Н. Исследование микроструктуры композитов «медь-графен», полученных электрохимическим осаждением с использованием суспензий графена, стабилизированного неионными ПАВ *Materials // Physics and Mechanics.* 2015. V.24. P.382–390.
423. Shi R., Zhao J., Liu S., Sun W., Li H., Hao P., Li Z., Ren J. Nitrogen-doped graphene supported copper catalysts for methanol oxidative carbonylation: Enhancement of catalytic activity and stability by nitrogen species // *Carbon.* 2018. V.130. P.185–195.
424. Araujo P.T., Terrones M., Dresselhaus M.S. Defects and impurities in graphene-like materials // *Materialstoday.* 2012 .V.15. №3. P.98–108.
425. Rochefort A., Salahub D.R., Avouris P. The effect of structural distortions on the electronic structure of carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V.297. P.45–50.
426. Astakhova T.Y., Vinogradov G.A., Gurin O.D., Menon M. Effect of Local Strain on the Reactivity of Carbon Nanotubes // *Russ. Chem. Bull., Eng. Transl.* 2002. V.51. P.764–769.
427. Ruféux P., Grining O., Biemann M., Mauron P., Schlapbach L., Grining P. Supramolecular columns of hexabenzocoronenes on copper and gold (111) surfaces // *Phys. Rev. B.* 2002. V.66. 245416.
428. Cristo V.D. Structural and electrical characterization of graphene after ion irradiation. *Tesi di laurea Magistrale, Politecnico. Milano.* 2010. 86 P.
429. Chen J.-H., Cullen W.G., Jang C., Fuhrer M.S., Williams E.D. Defect scattering in graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V.102. 236805.
430. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // *Успехи химии.* 2007. Т. 76, № 1. С. 3 – 26.
431. Dai H., Rinzler A.G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide // *Chemical Physics Letters.* 1996. V. 260. P.471 – 475.
432. Насибулин А.Г., Шандаков С.Д., Мудимела П.Р., Кауппинен Е.И. Морфология и структура углеродных нанотрубок, синтезированных на железном катализаторе в присутствии монооксида углерода // *Российские нанотехнологии.* 2010. Т.5. № 3-4. С.19–25.
433. Тарасов Б.П., Мурадян В.Е., Шульга Ю.М., Куюнко Н.С., Мартыненко В.М., Румынская З.А., Ефимов О.Н. Исследование продуктов электродугового испарения металл-графитовых электродов // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE).* 2002. № 6. С. 4 – 11.

434. Мурадян В.Е. Электродуговой синтез и исследование физико-химических свойств углеродных нанотрубок: Автореф. дис. канд. хим. наук. Черногловка, 2004.
435. Lamouroux E., Serp P., Kalck P. Catalytic Routes Towards Single Wall Carbon Nanotubes // *Catal. Rev.* 2007. V. 49. N. 3. P. 341–405.
436. ГОСТ 13610-79 ЖЕЛЕЗО КАРБОНИЛЬНОЕ РАДИОТЕХНИЧЕСКОЕ. ТУ. Дата введения 1980-01-01.
437. Zhang L., Aboagye A., Kelkar A., Lai C., Fong H. A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. P.463–480.
438. Zhang J., Khatri I., Kishi N., Soga T., Jimbo T. Synthesis of Carbon Nanofibers from Carbon Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis of Ethanol // *Ieice Trans. Electron.* 2009. V.E92. C. Issue 12. P.1432–1437.
439. Mori S., Suzuki M. Non-catalytic low-temperature synthesis of carbon nanofibers by plasma-enhanced chemical vapor deposition in a CO/Ar/O₂ DC discharge system // *Appl. Phys. Exp.* V.2. P. 015003 -1-3
440. Mori S., Suzuki M. Catalyst-free low-temperature growth of carbon nanofibers by microwave plasma-enhanced CVD // *Thin Solid Films.* 2009. V. 517. P. 4264–4267.
441. Mori S., Suzuki M. Non-Catalytic, Low-Temperature Synthesis of Carbon Nanofibers by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition InTech In book: Nanofibers. 2010.
442. Mori S., Suzuki M. The Role of C₂ in Low Temperature Growth of Carbon Nanofibers // *Journal of chemical engineering of Japan.* 2009. V. 42. P. 249–254.
443. Володин А.А., Фурсиков П.В., Касумов Ю.А., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Корреляция между параметрами каталитического синтеза и структурой образующихся углеродных наноматериалов. // *Углеродные наноструктуры: Сборник научных трудов.* - Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2006. С. 299-305.
444. Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Luchihina V.S., Paukshtis E.A., Parmon V.N., Mansurov Z.A., Ismagilov Z.R. Synthesis of "Silica – Carbon Nanotubes" Composite and Investigation of its Properties // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2015. V.17. P.95–100.
445. Abdo H.S., Khalil K.A., El-Rayes M.M., Marzouk W.W., M.Hashem A.-F., Abdel-Jaber G.T. Ceramic nanofibers versus carbon nanofibers as a reinforcement formagnesium metal matrix to improve the mechanical properties // *Journal of King Saud University - Engineering Sciences (JKSUES).* 2020 .V.32. Issue 5. P. 346–350.
446. Bartelmess J., Giordani S. Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014. V.5. P.1980 –1998.

447. Crestani M.G., Puente-Lee I., Rendón-Vazquez L., Santiago P., del Rio F., Morales-Morales D., García J.J. The catalytic reduction of carbon dioxide to carbon onion particles by platinum catalysts // *Carbon*. 2005. V.43. P.262–2624.
448. Portet C., Yushin G., Gogotsi Y. Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors // *Carbon*. 2007. V.45. P. 2511– 2518.
449. Porada S., Borchardt L., Oschatz M., Bryjak M., Atchison J., Keesman K., Kaskel S., Biesheuvel P.M., Presser V. Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization // *Energy Environ. Sci.* 2013. V.6. P.3700 –3712.
450. Pech D., Brunet M., Durou H., Huang P., Mochalin V., Gogotsi Y., Taberna P.-L., Simon P. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V.5, P.651– 654.
451. Jäckel N., Weingarth D., Zeiger M., Aslan M., Grobelsek I., Presser V. Comparison of carbon onions and carbon blacks as conductive additives for carbon supercapacitors in organic electrolytes // *J. Power Sources*. 2014. V.272. P.1122 –1133.
452. Zeiger M., Jäckel N., Mochalin V.N., Presser V. Review: carbon onions for electrochemical energy storage // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V.4. P.3172–3196.
453. Suarez-Martinez I., Grobert N., Ewels C.P. Nomenclature of sp^2 carbon nanoforms // *Carbon*, 2012. V.50. P.741–747.
454. Zeiger M., Jäckel N., Aslan M., Weingarth D., Presser V. Understanding structure and porosity of nanodiamond-derived carbon onions // *Carbon*. 2015. V.84. P.584–598.
455. Dhand V., Yadav M., Kim S.H., Rhee K.Y. A comprehensive review on the prospects of multi-functional carbon nano onions as an effective, high- performance energy storage material *Carbon* 2021. V.175. P. 534–575.
456. Иванов Б.А. Физика взрыва ацетилена. – М.: Химия, 1969. 180 С.
457. Zeiger M., Jäckel N., Aslan M., Weingarth D., Presser V. Understanding structure and porosity of nanodiamond-derived carbon onions // *Carbon*. 2015. V.84. P.584–598.
458. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. The properties and applications of nanodiamonds // *Nat. Nanotechnol.* 2012. V.7(1). P.11–23.
459. Elliott J. A., Shibuta Y., Amara H., Bichara C., Neyts E. C. Atomistic modelling of CVD synthesis of carbon nanotubes and graphene // *Nanoscale*. 2013. V.5. №15. P. 6662–6676.
460. Neyts E.C., Shibuta Y., van Duin A.C.T., Bogaerts A. Catalyzed Growth of Carbon Nanotube with Definable Chirality by Hybrid Molecular Dynamics^a-Force Biased Monte Carlo Simulations // *ACS Nano*. 2010. V. 4, №. 11. P. 6665–6672.

461. Nechaev Yu.S., Veziroglu Nejat T. On the hydrogenation-dehydrogenation of graphene-layer-nanostructures: Relevance to the hydrogen on-board storage problem // *Int. J. Phys. Sci.* 2014. V.10 (2). P.54–89.
462. Merlen A., Buijnsters J.G., Pardanaud C. A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons // *Coatings*. 2017. V.7. P.153.
463. Direktor L.B., Zaichenko V.M., Maikov I.L., Sokol G.F., Shekhter Yu. L., Shpilrain E.E. Investigation of Pyrolysis of Methane under Conditions of Filtering through a Heated Porous Medium // *High Temp.* 2001. V. 39 (1). P. 85–92.
464. Buravtsev N.N., Kolbanovskii Yu.A., Rossikhin I.V., Bilera I.V. Effect of the calorific intensity of combustion chamber on production of synthesis gas in partial oxidation of methane–oxygen mixtures in the combustion mode // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V.91. №10. P.1588–1596.
465. Jaworski Z., Zakrzewska B., Pianko-Oprych P. On thermodynamic equilibrium of carbon deposition from gaseous C-H-O mixtures: updating for nanotubes // *Rev. Chem. Eng.* 2017. V.33(3). P. 217–235.
466. Дикий В.В., Кабо Г.Я. Термодинамические свойства фуллеренов C₆₀ и C₇₀ // *Успехи химии*. 2000. Т.69. №2. С.107–117.
467. Korobov M.V., Sidorov L.N. Thermodynamic properties of fullerenes // *J. Chem. Thermodyn.* 1994. V. 26. P.61.
468. Truscott B.S., Kelly M.W., Potter K.J., Johnson M., Ashfold M. N. R. Microwave Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition of Nitrogen-Doped Diamond. I. N₂/H₂ and NH₃/H₂ Plasmas // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V.119. P.12962–12976.
469. Sandoz-Rosado E., Page W., O'Brien D., Przepioski J., Mo D., Wan B., Ngo-Duc T.-T., Gacusan J., Winter M.W., Meyyappan M. Vertical graphene by plasma-enhanced chemical vapor deposition: Correlation of plasma conditions and growth characteristics // *J Mater. Res.*, 2014. V. 29. P.417.
470. Murakami T., Niemi K., Gans T., O'Connell D., Graham W.G. Chemical kinetics and reactive species in atmospheric pressure helium–oxygen plasmas with humid-air impurities // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2013. V.22. 015003.
471. Kossyi I.A., Kostinsky A.Yu., Matveyev A.A., Silakov V.P. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures // *Plasma Sour. Sci. Tech.* 1992. V.1. P.207-20.
472. Anicich V.G. Evaluated biomolecular ion-molecule gas phase kinetics of positive ions for use in modeling planetary atmospheres, cometary comae, and interstellar clouds // *J. Phys. Chem. Ref.* 1993. V.22 (6). P.1469-569.
473. Schroter S., Wijaiikum A., Gibson A.R., West A., Davies H.L., Minesi N., Dedrick J., Wagenaars E., de Oliveira N., Nahon L., Kushner M.J., Booth J.-P., Niemi K., Gans T., O'Connell D. Chemical

- kinetics in an atmospheric pressure helium plasma containing humidity // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V.20. P.24263-86.
474. A. Khrabry, I. D. Kaganovich, S. Yatom, V. Vekselman, J. Radić-Perić, J. Rodman, Y. Raitses Determining Gas Composition for Growth of BNNTs Using Thermodynamic Approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V.21. P.13268-13286.
475. Shavelkina M.B., Filimonova E.A., Amirov R.Kh. Methane/nitrogen plasma-assisted synthesis of graphene and carbon nanotubes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51, Issue 29. 294005.
476. Grigoriev I.S., Meilikhov E.Z. Physical quantities. Reference book. Moscow: Energoatomizdat, 1991 (in Russian).
477. Whittaker A.G. Controversial carbon solid-liquid-vapor triple point // *Nature.* 1978. V.276. P.695-6.
478. Sheindlin M A, Senchenko V N 1988 Experimental-determination of thermodynamic properties of graphite near its melting point *Doklady Akademii Nauk SSSR* 298 1383-6 (in Russian)
479. NIST Chemical Kinetics Database Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8 Data Version 2017. 07 (<http://kinetics.nist.gov/kinetics>)
480. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr Y.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. Evaluated kinetic data for combustion modelling // *J. Phys. Chem. Ref.* 1992. V.21. P.411–734.
481. Florescu-Mitchell A.I., Mitchell J.B.A. Dissociative recombination // *Phys. Rep.* 2006. V.430. P.277–374.
482. Bychkov V L and Yurovskii V A The modeling of water vapor beam plasma // *High Temp.* 1993. V.31(1). P.8–17.
483. Smith V.L., Tomson R. Computer modeling of gas lasers. New York: Plenum.1978.
484. Brun R. High Temperature Phenomena in Shock Waves. Berlin: Springer, 2012.
485. Diany A.-M., Hrach R., Hrachova V., Legrand J.-C. Influence of C atom concentration for acetylene production in a CH₄/N₂ after glow // *Vacuum.* 2001. V.61. P.403-7.
486. Ciobotaru L.C., Gruia I. Study of the carbon atoms production in methanol/ethanol-nitrogen flowing postdischarge plasma Rom // *J. Phys.* 2015. V.60 (9). P.1536–1549.
487. Антонова И.В. Применение материалов на основе графена в 2D печатных технологиях // *УФН.* 2017. Т.187. № 2. С. 220–234.
488. Tran T.S, Dutta N., Choudhury N.R. Graphene inks for printed flexible electronics: Graphene dispersions, ink formulations, printing techniques and applications. *Advances in Colloid and Interface* // *Science.* 2018. V.261. P.41–61.
489. Громаков Н.С. Дисперсные системы и их свойства: Учебное пособие по коллоидной химии: – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2015. 91 С.

490. Paton K.R., Varrla E., Backes C., Smith R.J., Khan U., O'Neill A., Boland C., Lotya M., Istrate O.M., King P., Higgins T., Barwich S., May P., Puczkarski P., Ahmed I., Moebius M., Pettersson H., Long E., Coelho J., O'Brien S.E., McGuire E.K., Sanchez B.M., Duesberg G.S., McEvoy N., Pennycook T. J., Downing C., Crossley A., Nicolosi V., Coleman J.N. Scalable production of large quantities of defect-free, few-layer graphene by shear exfoliation in liquids // *Nat. Mater.* 2014. V.13. P.624-30.
491. Wang J., Ma F., Sun M. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications // *RSC Adv.* 2017. V.7. P.16801–16822.
492. Dean C.R., Young A.F., Meric I., Lee C., Wang L., Sorgenfrei S., Watanabe K., Taniguchi T., Kim P., Shepard K.L., Hone J. Boron nitride substrates for high quality graphene electronics // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. P. 722–726.
493. Palla P., Uppu G.R., Ethiraj A.S., Raina J.P. Bandgap engineered graphene and hexagonal boron nitride for resonant tunnelling diode // *Bull. Mater. Sci.* 2016. V.39. P.1441–1451.
494. Ponomarenko L.A., Geim A.K., Zhukov A.A., Jalil R., Morozov S.V., Novoselov K.S., Grigorieva I.V., Hill E.H., Cheianov V.V., Fal'Ko V.I. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures // *Nat. Phys.* 2011. V.7. P. 958–961.
495. Falin A., Cai Q., Santos E.J.G. , Scullion D., Qian D., Zhang R., Yang Z., Huang S., Watanabe K., Taniguchi T., Barnett M.R., Chen Y., Ruoff R.S., Li L.H.// *Nat. Commun.* 2017. V.8. P.15815.
496. Carey T., Cacovich S., Divitini G., Ren J., Mansouri A., Kim J. M., Wang C., Ducati C., Sordan R., Torrisi F. Fully inkjet-printed two-dimensional material field-effect heterojunctions for wearable and textile electronics // *Nat. Commun.* 2017. V.8. P.1202.
497. Antonova I.V., Shavelkina M.B., Poteryaev D.A., Nebogatikova N.A., Ivanov A.I., Soots R.A., Gutakovskii A.K., Kurkina I.I., Volodin V.A., Katarzhis V.A., Ivanov P.P., Bocharov A. N. Graphene / hexagonal boron nitride composite nanoparticles for 2D printing technologies // *Adv. Eng. Mat.* 2021. V. 24. 2100917.
498. Дрибинский А.В., Тарасевич М.Р., Бурштейн Р.Х. Изучение распределения жидкости и газа в пористой системе катализатор гидрофобизитор // *Электрохимия.* 1971. Т.7. С.1826–1830.
499. Коровин Н.В. // *Топливные элементы и электрохимические энергоустановки.* М.: МЭИ, 2005. С. 126–129.
500. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. *Электрохимические генераторы* М.: Энергоиздат, 1982. 50 С.
501. Тарасевич М.Р., Клейменов Б.В., Мазин П.В., Кузнецова Л.Н. Оптимизация газодиффузионного катода для щелочного электролита // *Электрохимическая энергетика.* 2008. Т. 8. № 3. С.174–179.

502. Yanilkin I.V., Sametov A.A., Shkol'nikov E.I. Effect of the amount of F4 fluoroplastic binder in carbon electrodes on characteristics of supercapacitors // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V.88. P.335–342.
503. Атаманюк И.Н., Вервикишко Д.Е., Григоренко А.В., Саметов А.А., Школьников Е.И., Янилкин И.В. Изучение влияния технологических особенностей изготовления электродов на электрохимические характеристики суперконденсаторов с водным электролитом // Электрохимическая энергетика. 2014. Т.14. № 1. С.3–10.
504. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. 698 P.
505. Рычагов А.Ю., Вольфович Ю.М., Воротынцев М.А., Квачева Л.Д., Конев Д.В., Крестинин А.В., Кряжев Ю.Г., Кузнецов В.Л., Кукушкина Ю.А., Мухин В.М., Соколов В.В., Червонобродов С.П., Углеродные наноструктуры в энергетике // Электрохимическая энергетика. 2012. Т.12. № 4. С.167–180.
506. Aval F., Ghoranneviss M., Behzadi G. Pour High-performance supercapacitors based on the carbon nanotubes, graphene and graphite nanoparticles electrodes // Heliyon. 2018. V.4. Issue11. Article No e00862
507. Губин С.П., Рычагов А.Ю., Чупров П.Н., Ткачев С.В., Корнилов Д.Ю., Алмазова А.С., Краснова Е.С., Воронов В.А. Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена // Электрохимическая энергетика. 2015. Т.15. №2, С.57–63.
508. Сайт Обнинское научно-производственное предприятие «ТЕХНОЛОГИЯ» им. А.Г.Ромашина www.technologiya.ru
509. Сайт НПФ «Керамика» <http://www.npf-keramika.ru/feedback/>
510. Перевислов С.Н., Марков М.А., Красиков А.В., Быкова А.Д. Влияние дисперсного состава SiC на физикомеханические свойства реакционно-спеченного карбида кремния // Новые огнеупоры. 2020. Т.4. С.41–45.
511. Lu Z.H., Jiang D., Zhang J.X., Lin Q.L. Preparation and properties of multi-wall carbon nanotube/SiC composites by aqueous tape casting // Sci. China Technol. Sci. 2009. V.52. №1. P.132–136.
512. Гудилин Д. Лабораторное обеспечение производства нанокмпозитов // Наноиндустрия. 2014. Вып. 3. № 49. С. 58.
513. Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1988. 528 С.