

Термоокисление углеродного конденсата, полученного в потоке ВЧ углеродной и углеродно-никелевой плазмы

© Г.Н. Чурилов,^{1,2} Н.С. Николаев,^{1,2} А.В. Черепяхин,² А.И. Дудник,^{1,2} Е.В. Томашевич,³ М.В. Тренихин,⁴ Н.Г. Булина⁵

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

³ Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

⁴ Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, Россия

⁵ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, Россия
e-mail: churilov@iph.krasn.ru

(Поступило в Редакцию 24 июня 2017 г.)

Приведены сравнительные характеристики термического окисления углеродного конденсата (УК), полученного по методу высокочастотного — дугового испарения графитовых стержней и стержней, имеющих осевое отверстие, заполненное порошком никеля. Во втором случае кроме различных форм нанодисперсного углерода образуются наночастицы со структурой никелевое ядро—углеродная оболочка. Процессы термического окисления УК с содержанием никеля и без него протекали с существенными отличиями. Частицы никеля, имеющие углеродную оболочку, проявляли каталитические свойства по отношению к процессу окисления наноразмерных углеродных структур. Наблюдается существенное отличие температуры окончания процесса окисления различных наноразмерных частиц углерода и частиц никеля с углеродной оболочкой.

Задача настоящей работы — исследование влияния нанодисперсных частиц никеля на динамику окисления углеродного конденсата в результате нагрева в потоке аргонокислородной смеси.

DOI: 10.21883/JTF.2018.02.45412.2406

Введение

Хорошо известно, что для ускорения процессов окисления различных продуктов на основе углерода в качестве катализаторов применяются металлы. Высокой каталитической активностью обладают 3-d металлы и металлы платиновой группы [1]. Металлы используются как в чистом, так и в нанесенном на углерод виде [2]. В процессе плазменного синтеза различных наноразмерных структур на основе углерода при введении металлов, кроме фуллеренов, нанотрубок, графенов и аморфного углерода еще образуются и частицы со структурой металлическое ядро—углеродная оболочка [3].

Экспериментальная часть

Нами был проведен синтез углеродного конденсата (УК) в установке с ВЧ дуговыми разрядами в атмосфере гелия при его нормальном давлении [4]. В первом случае распылялись отожженные графитовые стержни марки ОСЧ диаметром 6 mm. Во втором случае распыляемые стержни имели осевое отверстие, заполненное никелем. Никель составлял 19% относительно общего веса распыляемой массы. Соответственно были получены образцы УК1 и УК2. Рентгенофазовый анализ показал, что в составе образца УК1 имеются фазы фуллеренов,

графита и аморфного углерода, а в составе образца УК2, кроме вышеперечисленных содержится еще и фаза металлического никеля (рис. 1).

Во время распыления графитовых стержней с наполнением из никелевого порошка образуется никелево-

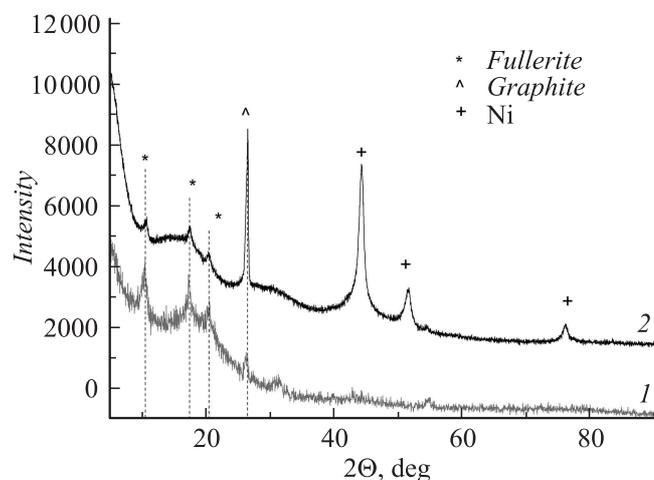


Рис. 1. Рентгенограммы образцов УК, синтезированного путем распыления графита ВЧ дуговым разрядом: 1 — УК1, 2 — УК2. Рентгенограммы были получены на порошковом дифрактометре Bruker, D8 Advance.

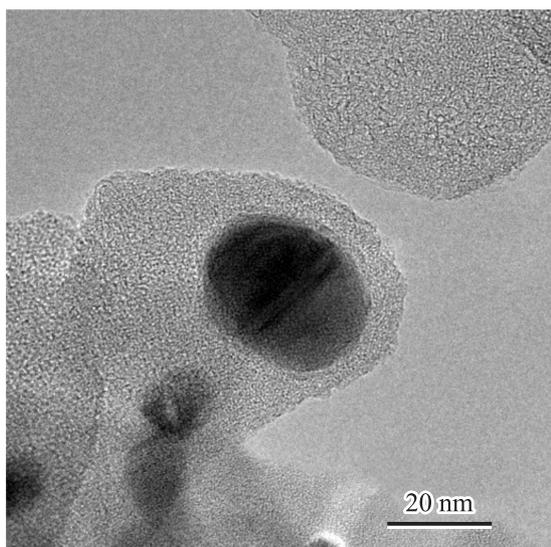


Рис. 2. Изображение образца УК2, полученное методом ПЭМ на приборе JEOL JEM-2100, ускоряющее напряжение 200 кВ.

углеродная плазма. Покидая высокотемпературную область разряда, плазма остывает, переходя в состояние гомогенной смеси перегретых паров никеля и графита. Никель практически не растворяется в углероде, поэтому при конденсации паров никеля и углерода углерод выступает на поверхность жидких частиц никеля. Так как никель не существует в состоянии карбида (Ni_3C) ниже 700°C , то в процессе остывания формируются частицы со структурой никелевое ядро–углеродная оболочка [4,5].

Из рис. 2 видно, что более контрастные области — частицы никеля с хорошо выраженным слоем, распределены непосредственно в матрице из аморфного углерода. Оболочка никелевых частиц не отличается по контрастности от матрицы, но имеет заметную слоистую структуру.

Результаты и обсуждения

Исследование процесса окисления образцов УК1 и УК2 проводилось методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием системы синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C, Jupiter. Скорость нагрева образцов $10^\circ\text{C}/\text{min}$, осуществлялась в потоке смеси газов Ar/O_2 (80%/20%).

Результат термогравиметрического анализа УК1 показан на рис. 3, *a*. В температурном интервале от 250 до 690°C протекает экзотермическая реакция. График температурной зависимости выделения теплоты имеет неровную форму с множеством пиков. Процесс сопровождается значительными потерями массы образца (около 90%). Наиболее интенсивные потери происходят в температурном интервале от 390 до 620°C . Этот

процесс соответствует горению аморфного углерода и фуллеренов, а так же других наноструктурированных форм углерода [6].

УК, полученный дуговым распылением в атмосфере гелия, имеет растворимую часть, представляющую собой смесь фуллеренов [6,7].

ТГА растворимой части образца УК1 представлен на рис. 3, *b*. Как видно из графика, в температурном интервале от 390 до 600°C наблюдается реакция, имеющая экзотермический эффект. Образец теряет 96% массы в диапазоне температур от 450 до 580°C . График температурной зависимости выделения теплоты имеет один

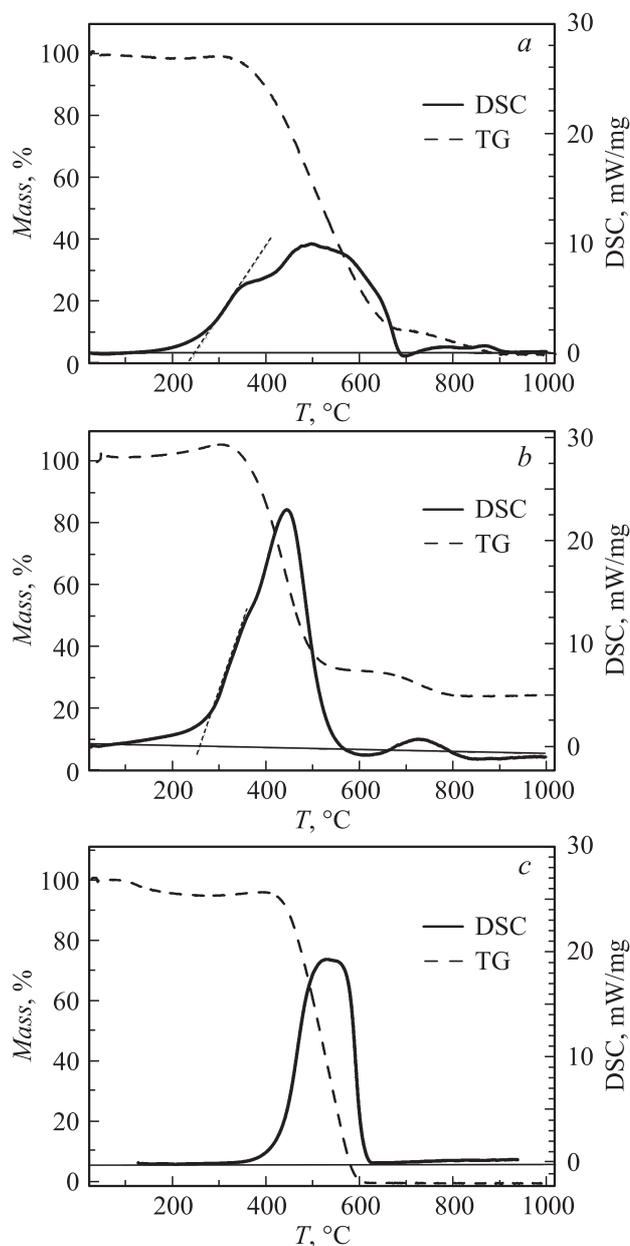


Рис. 3. Зависимость теплового потока от температуры нагрева в потоке газовой смеси аргона и кислорода: *a* — для образца УК1, *b* — для растворимой части образца УК1, *c* — для образца УК2.

четковвыраженный уширенный пик. Уширение этого пика происходит вследствие различных температур реакции с кислородом для различных форм фуллеренов [8,9].

Отметим, что энтальпия горения образцов УК1 и его растворимой части равны 17.4 и 19.3 кДж/г соответственно. Это говорит о том, что реакция термоокисления фуллеренов вносит существенный вклад в выделение тепла в процесс окисления углеродного конденсата с содержанием фуллеренов.

Результат ТГА анализа образца УК2 показан на рис. 3, с. Характер изменений в УК2 сходен с УК1. Однако стоит отметить, что экзотермический пик в УК2 стал более компактным и имеет менее размытые пики. Реакция с выделением тепла наблюдается в температурном интервале от 280 до 536°С. С потерей веса 62% наиболее интенсивно процесс происходит в интервале от 390 до 507°С. Энтальпия окисления образца УК2 равна 14.9 кДж/г, что несколько ниже чем УК1. Связано это с тем, что по сравнению с образцом УК1 массовая доля фуллереновой смеси в образце УК2 ниже из-за присутствия никеля.

Кроме того, в образцах УК1 и УК2 в температурных интервалах от 700 до 920°С и от 620 до 850°С соответственно присутствует еще один экзотермический эффект, также сопровождающийся потерями веса. Потери веса составили 8% в УК1 и 5% в УК2.

Известно, что высокодисперсный графит реагирует с кислородом при температуре около 700°С, а наноструктурированные продукты на основе углерода выгорают при температурах от 200 до 600°С [8,9]. Учитывая это, и связав данные рентгеноструктурного анализа (РСА) и ДСК образцов УК1 и УК2, можно сделать вывод о том, что эти образцы содержат графит. Это подтверждается и тем, что при окислении растворимой части УК1, не содержащей фазу графита, отсутствует экзотермический эффект в диапазоне от 650 до 1000°С.

Образец УК2 был нагрет в дериватографе в тех же условиях. Нагрев был остановлен при температуре 550°С, образец был изъят для исследований методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Форма пиков никеля (рис. 4, а) практически не отличается от формы, характерной для соединения NiO [10–12], из-за большей дефектности структуры, а также образования незначительного количества поверхностного гидроксида никеля. В спектрах кислорода по пику O^{2-} , решетке NiO отвечает наиболее интенсивная линия с энергией связи 529.3 eV. Линия с энергией связи примерно 531 eV соответствует „дефектному“ кислороду O_{def} (атом кислорода, примыкающий к вакансиям Ni), которая появляется вследствие высоко дефектной структуры NiO [11]. Кроме того, при разложении спектров O 1s можно выделить более слабые линии с энергиями связи 533.3 и 532.1 eV, которые относятся к адсорбированной воде и кислородосодержащим органическим соединениям на поверхности. В спектрах углерода основная широкая полоса с энергией связи состоит из вкладов графитоподобного углерода с sp^2 -гибридизацией

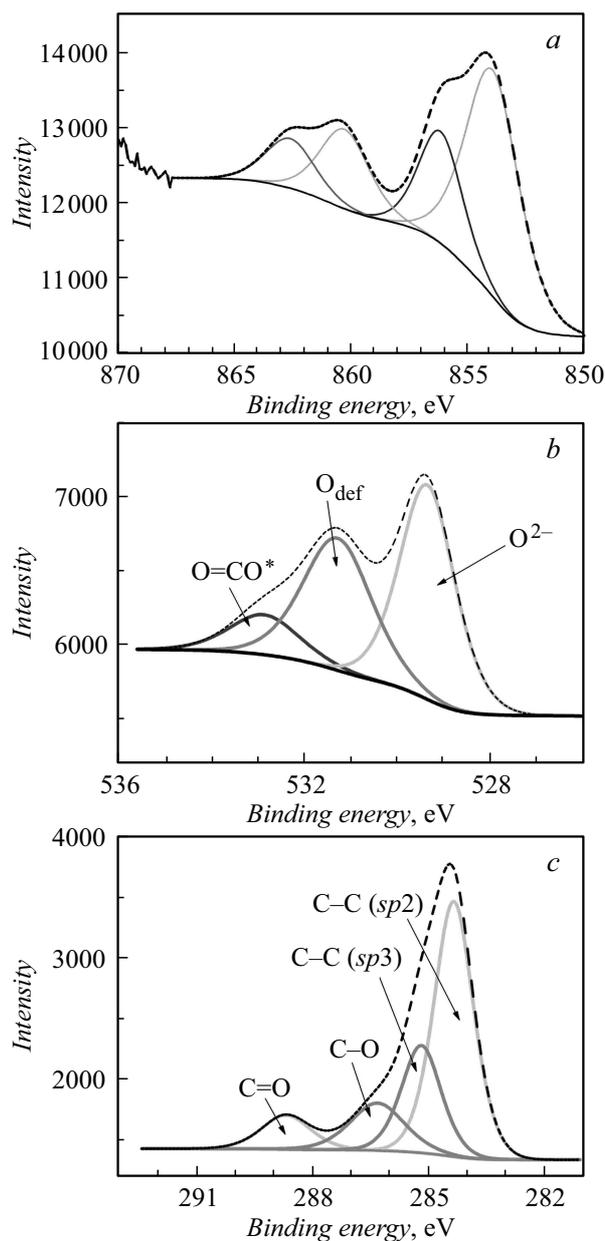


Рис. 4. РФЭС образца УК2 после нагрева до температуры 550°С в потоке аргона с кислородом. а — линия Ni 2p, диапазон 850–870 eV; б — линия O 1s, диапазон 527–536 eV; в — линия C 1s, диапазон 281–293 eV.

(284.5 eV) и углерода с sp^3 -гибридизацией 285.3 eV (рис. 4, б). Кроме того, можно выделить линии 286.3 и 288.6 eV, которые могут быть отнесены к спиртовым и карбоксильным группам соответственно. Ионное травление приводит к некоторому увеличению доли sp^3 -гибридизации за счет разупорядочения графитоподобных слоев.

По методу ПЭМ было установлено, что УК2 после нагрева в потоке аргоно-кислородной смеси при описанных выше условиях содержит частицы, покрытые углеродной оболочкой (рис. 5).

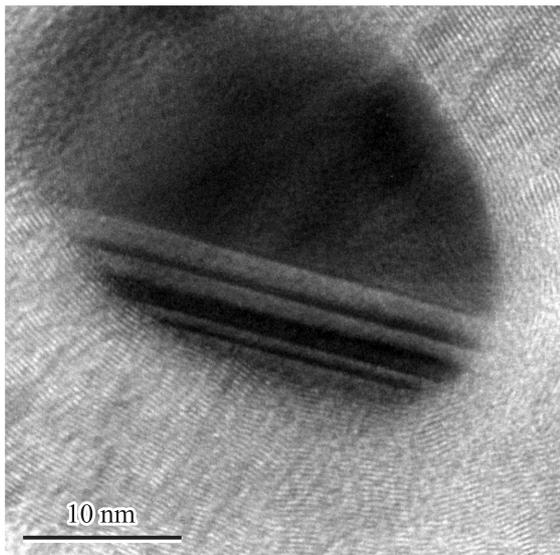


Рис. 5. Изображение образца УК2 после нагрева, полученное с помощью метода ПЭМ на приборе JEOL JEM-2100, ускоряющее напряжение 200 kV.

Основываясь на данных, полученных с помощью РФЭС и электронной микроскопии, можно сделать вывод, что УК, полученный в ВЧ плазме, содержит частицы на основе никеля, имеющие структуру ядро–оболочка. В качестве ядра выступает поликристаллический никель, а оболочка представляет собой углерод с sp^3 -гибридизацией вблизи никелевого ядра, переходящей в углерод с sp^2 -гибридизацией на внешней границе оболочки частиц. В процессе нагрева в присутствии кислорода никелевое ядро окисляется при этом углеродная оболочка остается до температуры 600°C . При дальнейшем повышении температуры углеродная оболочка сгорает, оставляя ядро из поликристаллических наноразмерных частиц оксида никеля.

Заключение

В настоящей работе показано, что все фазы, содержащиеся в УК1 образующемся при дуговом способе распыления графитовых стержней, т.е. при синтезе фуллеренов, в потоке кислород-аргоновой смеси газов выгорают, но с разными температурами максимумов горения. Процессы горения различных фаз накладываются, что позволяет сделать вывод о невозможности выделения какой-либо фазы углерода методом термического окисления в потоке кислорода. Введение никеля в процессе распыления приводит к возникновению частиц со структурой углеродная оболочка–никелевое ядро. УК2, содержащий такие частицы, взаимодействует с кислородом более интенсивно и процесс максимальной интенсивности горения всех фаз смещается в более низкие температуры. При нагреве до температуры 550°C в присутствии кислорода образца УК2 ядра частиц из

никеля окисляются, при этом оболочка из углерода остается стойкой. Углеродная оболочка никелевых частиц выгорает в потоке кислород-аргоновой смеси лишь в диапазоне температур $660\text{--}920^\circ\text{C}$. А именно существует температурная зона, прекратив подачу кислорода в которой, можно остановить выгорание углеродной оболочки частиц. Таким образом, термическое окисление позволяет выделять частицы ядро (оксид никеля)–углеродная оболочка из УК, полученного при введении никеля в процесс синтеза.

Благодарности

Исследование при помощи метода ПЭМ выполнено с использованием оборудования Омского регионального ЦКП СО РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 16-43-242148.

Список литературы

- [1] Белов П.С., Голубева И.А., Низова С.А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. М.: Химия, 1991. 256 с.
- [2] Крылов О.В. Технология катализаторов / Под ред. И.П. Мухленовой 3 изд. Л.: Химия, 1989. 328 с.
- [3] Петраковская Э.А., Булина Н.В., Чурилов Г.Н., Пузырь А.П. // ЖТФ. 2001. Т. 7. Вып. 1, С. 44.
- [4] Bulina N.V., Lopatin V.A., Vnukova N.G., Osipova I.V., Churilov G.N. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2007. Vol. 15. N 5. P. 395–400.
- [5] Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроение, 1996. 330 с.
- [6] Чурилов Г.Н., Корец А.Я., Тутаренко Я.Н. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 1. С. 191–194.
- [7] Чурилов Г.Н., Баюков О.А., Петраковская Э.А., Корец А.Я., Исакова В.Г., Тутаренко Я.Н. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 142–144.
- [8] Chen H.S., Kortan A.R., Haddon R.C., Fleming D.A. // J. Phys. Chem. 1992. N 96. P. 1016–1018.
- [9] Yu-Chen Hsieh, Yu-Chuan Chou, Chun-Ping Lin, Tung-Feng Hsieh, Chi-Min Shu // Aerosol Air Quality Research. 2010. N 10. P. 212–218.
- [10] Biesinger M.C., Payne B.P., Lau L.W.M., Gerson A., Smart R.St.C. // Surf. Interf. Anal. 2009. N 41. P. 324–332.
- [11] Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W., Gerson L.A.R., Smart R.St.C. // Appl. Surf. Sci. 2011. N 257. P. 2717–2730.
- [12] Payne B.P., Biesinger M.C., McIntyre N.S. // J. Electron Spectr. Related Phenomena. 2012. N. 185. P. 159–166.