

04

Формирование фрактальных углеродных структур в плазме барьерного разряда атмосферного давления

© М.П. Данилаев, Е.А. Богослов, Ю.Е. Польский

Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н.Туполева — КАИ
E-mail: danilaev@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 мая 2014 г.

Исследованы условия формирования фрактальных углеродных структур в плазме барьерного разряда атмосферного давления для получения субмикронных углеродных частиц.

Практическое использование субмикронных углеродных частиц наполнителя при формировании композиционных материалов стимулировало развитие различных подходов к получению этих частиц [1]. Некоторые перспективные подходы по получению субмикронных углеродных частиц основаны на плазмохимических методах. Количество публикаций по этой теме постоянно растет [2–5], что подтверждает целесообразность проведения поисковых работ, направленных на создание дешевых углеродных наполнителей с воспроизводимыми свойствами, например химическим составом, формой и размерами углеродных частиц.

Образование таких углеродных структур, как чешуйчатые, вертикальные, дендритные, с воспроизводимыми физико-химическими свойствами осуществлялось в плазме барьерного разряда при атмосферном давлении [2,3]. В общем случае образования перечисленных углеродных структур представляют собой конгломераты субмикронных углеродных наночастиц с низким уровнем различных примесей. Для использования углеродных структур в качестве наполнителей необходимо их диспергирование и последующее равномерное введение в исходный материал, например полимер. Выполнение одного из основных требований, предъявляемых к субмикронным частицам наполнителя

композиционных материалов, — воспроизводимости свойств — требует уточнения условий их формирования.

Целью работы является определение необходимых условий формирования углеродных дендритов в плазме барьерного разряда атмосферного давления.

Наличие различных примесей и структура отдельных (диспергированных) субмикронных углеродных частиц зависят от исходных органических продуктов, применяемых для их формирования, а также от вида и основных параметров газового разряда (например, давление, состав газовой атмосферы и кинетической температуры разряда, энергии электронов в разряде).

Одним из основных ограничений при формировании углеродных структур в плазме газовых разрядов, на наш взгляд, является отношение (T_e/T) температуры электронов в плазме газового разряда (T_e) к кинетической температуре газа вблизи поверхности электрода (T), на которой происходит формирование этих структур. Это обусловлено тем, что разложение молекул исходных органических продуктов осуществляется в основном за счет их взаимодействий с электронами плазмы. При этом энергии связей между различными атомами в молекулах исходных органических продуктов должны быть близкими и находиться вблизи максимума энергии в распределении электронов по энергиям газового разряда. Так, например, поскольку максимум распределения электронов по энергиям в барьерном разряде лежит в пределах 2–5 eV [6], то при выборе исходных органических продуктов следует учитывать, что энергии связей в молекулах не должны превышать 4–5 eV. К исходным органическим продуктам, удовлетворяющим этому условию, например, относятся [7]:

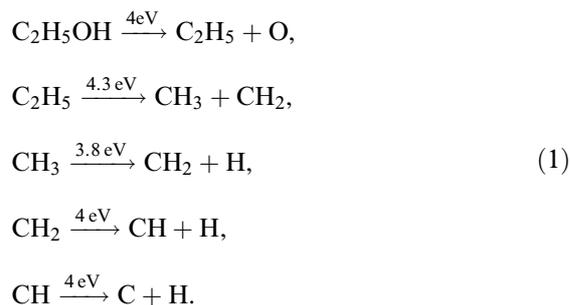
— этанол (C_2H_5OH), энергии связей в молекуле составляют 3.8–4.3 eV;

— стирол ($C_6H_6 - CH = CH_2$), энергии связей в молекуле составляют 4–4.5 eV;

— винилхлорид ($H_2C = CH - Cl$), энергии связей в молекуле составляют 3.9–5 eV.

Так, в работе [3] в качестве исходного продукта получения углеродных дендритов был выбран этанол. Схема разложения этанола

в барьерном разряде за счет электронного удара имеет вид



Определение соотношения (T_e/T) осуществлялось в экспериментах, где в качестве исходного продукта формирования дендритных структур использовалась смесь аргона с парами стирола при атмосферном давлении. Система электродов разрядной камеры имела конфигурацию „игла–плоскость“: игольчатый стальной электрод с радиусом закругления 0.5 mm; плоский электрод диаметром 10 см, покрытый керамикой толщиной 1.5 mm (диэлектрический барьер). Плазма барьерного разряда формировалась источником переменного напряжения частотой 25 kHz. Напряженность электрического поля изменялась в пределах 0.6–1 kV/cm.

Формирование углеродных дендритов начиналось с образования одного или нескольких каналов на острие игольчатого электрода при плотности тока $\sim 25 \text{ mA/cm}^2$. Увеличение напряженности поля приводило к росту числа ветвей и формированию кустообразных структур. Следует отметить, что структура углеродных дендритов является самоподобной (фрактальной). Такая структура наблюдалась во всем диапазоне параметров барьерного разряда, при котором проводились экспериментальные исследования.

Минимальная мощность разряда, необходимая для начала формирования углеродных дендритов, составила $\sim 200 \text{ W}$. С увеличением подводимой мощности происходило увеличение скорости роста дендритов. В пределах изменения напряженности поля в разряде 0.6–1 kV/cm скорость роста дендритов составила $\sim 1 \text{ mm/min}$. Увеличение подводимой мощности выше $\sim 300 \text{ W}$ приводило к срыву роста дендритов из-за сильного разогрева игольчатого электрода. Температура (T) контролировалась бесконтактным методом на поверхности игольчатого электро-

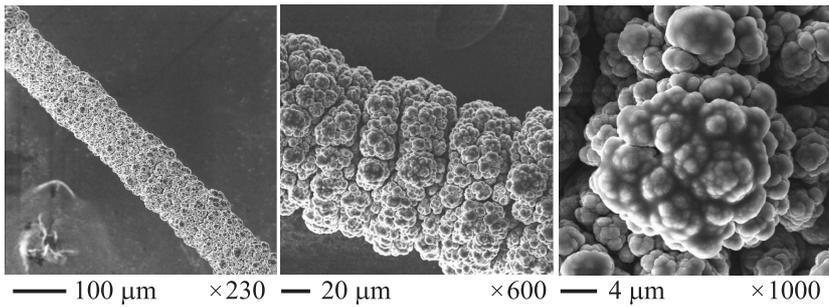


Рис. 1. Углеродные дендриты. Изображения получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

да с помощью пирометра (точность измерения 0.1°C). Рост углеродных дендритов происходил при $(T_e/T) \sim 10$. При уменьшении отношения T_e/T за счет уменьшения электронной температуры или увеличения температуры T рост углеродных дендритов прекращался. На рис. 1 представлены изображения углеродных дендритов. Последующий анализ оже-спектров и рентгеновских дифрактограмм показал отсутствие примесей в углеродных дендритах. Изображения углеродных дендритов свидетельствуют о самоподобии, фрактальности, их структуры.

Анализ химического состава и структуры дендритов проводился с использованием оже-спектрометра JAMP-9500F (JEOL, Япония) и многофункционального рентгеновского дифрактометра SMARTLAB (RIGAKU, Япония). На рис. 2 представлен типичный спектр оже-электронов. Спектры записывались от различных участков и от нескольких дендритов. Оже-спектры свидетельствуют об отсутствии примесей в углеродных дендритах. Относительно высокий уровень шума в спектрах обусловлен намеренным снижением дозы облучения образца для исключения артефактов, связанных с разрывом межмолекулярных связей, а также с зарядкой образца, возникающей вследствие удаления места анализа от области токосъема.

Запись рентгеновских дифрактограмм (рис. 3) происходила по схеме Брэгга–Брентано в диапазоне углов 2θ от 3 до 90° с шагом 0.02° и временем регистрации в каждой точке 1c . Длина волны излучения $\text{CuK}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$. Для получения дифрактограммы образцы дендритов

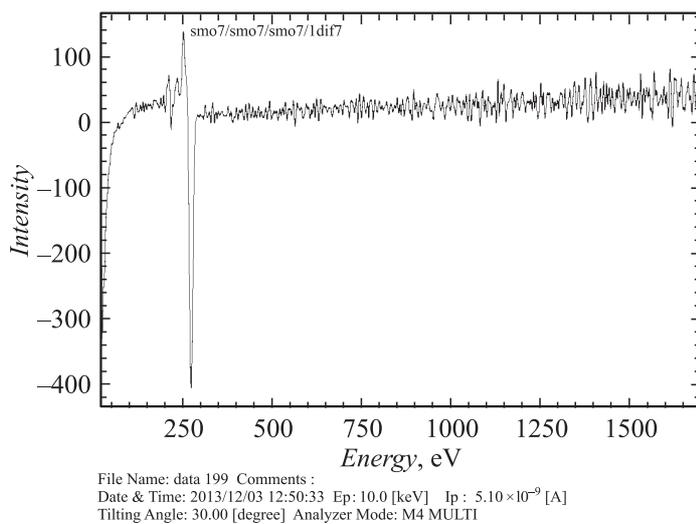


Рис. 2. Спектр оже-электронов от различных участков углеродных дендритов.

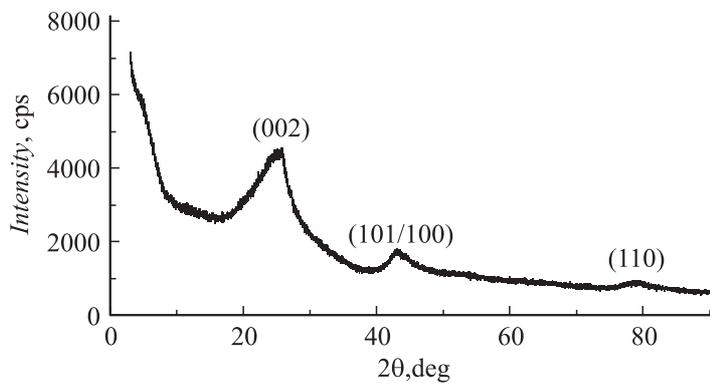


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма углеродных дендритов.

измельчались. На дифрактограмме присутствуют 3 широких пика с центрами при значениях углов $2\theta \approx 25.54^\circ$, $2\theta \approx 43.16^\circ$, $2\theta \approx 78.33^\circ$. Согласно работе [2], в которой проводилось исследование анало-

гичных углеродных дендритных структур, положения пиков соответствуют отражениям от плоскостей (002), (101/100), (110), межплоскостные расстояния которых равны $d_{002} \approx 3.485 \text{ \AA}$, $d_{101/100} \approx 3.485 \text{ \AA}$, $d_{110} \approx 3.485 \text{ \AA}$ соответственно. Близкие по значению положения дифракционных пиков также имеют класс промежуточных структур, включая стеклоуглерод [8] и активированный углерод [3].

Проведенные экспериментальные исследования показывают, что необходимыми условиями формирования углеродных дендритов в плазме барьерного разряда атмосферного давления являются:

1) значения энергий связей в молекулах исходных продуктов не более 5 eV,

2) отношение температуры электронов к кинетической температуре газа вблизи игольчатого электрода (T_e/T) ~ 10 .

Таким образом, выбор исходных органических продуктов, вида и параметров газового разряда, удовлетворяющих полученным выше результатам, делает возможным получение относительно дешевых субмикронных углеродных частиц за счет использования продуктов деполимеризации термопластичных полимерных материалов.

Авторы благодарят доктора физ.-мат. наук Е.В. Воронину и доктора техн. наук И.А. Коско за участие в измерениях, обсуждение результатов оже-спектров и рентгеновских дифрактограмм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 12-08-97035-р_поволжье_а), задания № 2014/55 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России, а также Российского научного фонда (заявки на проекты № 14-19-00142, 14-19-00166).

Список литературы

- [1] Chung D.L. Carbon Fiber Composites. Boston (USA, MA): Butterworth-Heinemann, 1994. 215 p.
- [2] Bo Zheng, Kehan Yu, Ganhua Lu, Shumao Cui, Mao Shun, Junhong Chen // Energy Environ Sci. 2011. V. 4. P. 2525.
- [3] Dmytro Kozak, Etsuro Shibata, Atsushi Iizuka, Takashi Nakamura // Carbon. 2014. V. 70. P. 87–94.
- [4] Яфаров Р.К., Шаныгин В.Я. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 7. С. 8–15.

- [5] *Jinggeng Zhao, Liuxiang Yang, Fengying Li, Richeng Yu, Changqing Jin // Carbon. 2009. V. 47. 2009. P. 744–751.*
- [6] *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2. Генерация плазмы и газовые разряды; Диагностика и метрология плазменных процессов / Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука/Интерпериодика, 2000. 634 с.*
- [7] *Гуревич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. С. 351.*
- [8] *Bo Zheng, Kehan Yu, Ganhua Lu, Wang Pengxiang, Mao Shun, Junhong Chen // Carbon. 2011. V. 49. P. 1849–1858.*