

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ И ИХ УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ

**Н.К. Толочко**

*УО «Белорусский государственный аграрный технический университет»,  
Минск;*

**А.В. Крауклис, К.О. Борисевич**

*ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси»,  
Минск;*

**Ю.А. Шиенок**

*УО «Витебский государственный университет им. П.М. Машерова»,  
Витебск;*

**С.Е. Мозжаров**

*ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», Минск*

**Введение.** Одно из перспективных направлений повышения функциональных свойств смазочных масел и лакокрасочных материалов – их модифицирование углеродными наночастицами. Известны различные способы получения углеродного наноматериала (УНМ): распыление графитового электрода в электрической дуге, лазерная абляция графита, химическое осаждение в газовой фазе. Все эти способы требуют создания особых условий синтеза УНМ: низкие давления, наличие катализатора, высокие температуры, что ведет к увеличению энергозатрат и снижению эффективности процесса. Синтезированный УНМ подвергается диспергированию, приводящему к образованию наносuspензий. Чаще всего применяется ультразвуковое (УЗ) диспергирование, эффективность которого зависит от параметров УЗ обработки и свойств дисперсионной среды.

В настоящей статье рассматриваются процессы получения УНМ из продуктов разложения углеводородов в низкотемпературной плазме, когда структурированные формы углерода образуются на металлической поверхности в отсутствие катализатора при атмосферном давлении, а также процессы получения наносuspензий на основе смазочных масел и лакокрасочных материалов путем УЗ диспергирования синтезированного УНМ с использованием в качестве дисперсионной среды как исходных материалов (прямое диспергирование), так и специальных технологических жидкостей (промежуточное диспергирование).

**Получение УНМ.** Схема установки для получения УНМ показана на рис. 1. Создание подходящих энергетических условий для разложения смеси газообразного углеводородного сырья и воздуха (рабочая смесь) и поддержания требуемой температуры на стальной стенке плазмохимического реактора (ПХР) осуществлялось за счет генератора низкотемпературной плазмы (плазмотрона) мощностью до 40 кВт. Ток и напряжение изменялись в диапазонах 140 – 180 А и 150 – 220 В соответственно. В качестве плазмообразующего газа использовался воздух (расход до 10 м<sup>3</sup>/ч). Во всех экспериментах фиксировалась температура в различных зонах ПХР, а также давление и расход входящих газов. Геометрические параметры ПХР и катодно-анодной системы, диапазоны расходов плазмообразующего газа и рабочей смеси, а также другие рабочие условия описаны в [1].

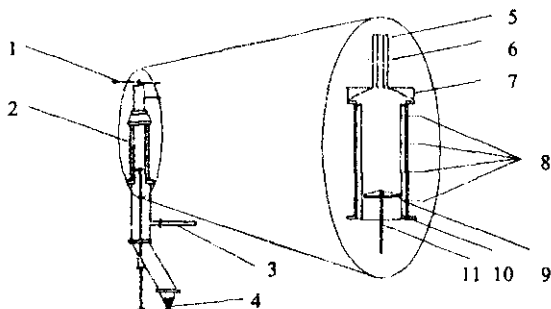


Рис. 1. Схема установки для синтеза УНМ в низкотемпературной плазме:  
 1 – система питания, 2 – ПХР, 3 – трубопровод отвода побочных продуктов процесса,  
 4 – камера сбора УНМ, 5 – трубопровод подачи плазмообразующего газа,  
 6 – трубопровод подачи рабочей смеси, 7 – охлаждаемая крышка ПХР, 8 – термопары,  
 9 – слой теплоизоляции, 10 – поверхность образования УНМ, 11 – чистящее устройство

Рабочая смесь подавалась в поток воздушной плазмы сразу на выходе из анода. Сырьем служили пропан-бутан и метан. Состав смеси был несколько богаче, чем требовалось для проведения законченной реакции частичного окисления. При взаимодействии с горячим потоком плазмы после протекания реакции частичного окисления образовывалась смесь, состоящая из азота, водорода, оксида углерода и неразложившихся углеводородов, при взаимодействии которой с металлом вставки ПХР формировались углеродные наноструктуры. Через определенные периоды (5 – 20 мин) образовавшийся на металлической поверхности депозит удалялся с помощью специального чистящего устройства и сыпался в камеру сбора. Темпера-

тура поверхности роста изменялась в диапазоне 650 – 950°C, в зависимости от условий эксперимента и удаленности от входа потока в реактор.

Полученный УНМ содержал разнообразные углеродные формы. Для выявления структурных характеристик УНМ использовалась просвечивающая электронная микроскопия. В целом УНМ состоял из углеродных нанотрубок (~45 %), углеродных нановолокон (~25 %), а также аморфного углерода (~30 %) и частиц графита. Диаметр нанотрубок составлял приблизительно 50 – 150 нм, нановолокон – 50 – 80 нм; нанотрубки и нановолокна имели длину 1 – 5 мкм и выше и образовывали агрегаты в виде сложных сплетений с размерами до 5 – 40 мкм (рис. 2, а). УНМ подвергали обработке в соляной кислоте, в результате чего вытравливался металлический катализатор, а также отжигу, в результате чего сгорал аморфный углерод.

**Диспергирование УНМ.** Диспергирование осуществляли с помощью погружного УЗ диспергатора. Параметры УЗ обработки: частота – 22 кГц, амплитуда – 20 мкм.

При реализации схемы прямого диспергирования УНМ в количестве 0,1 вес. % добавлялся в моторное масло М8В (производство ОАО «Нафтан») или в лак ПФ-053 (производство Минского лакокрасочного завода). Полученная смесь подвергалась УЗ обработке в течение 1 ч.

При реализации схемы промежуточного диспергирования сначала УНМ подвергался УЗ диспергированию в дистиллированной воде или этиловом спирте в течение 40 мин (содержание УНМ в жидкости 10 вес. %). По завершению УЗ диспергирования из наносuspензии выделялась центрифугированием твердая фаза, которая после высушивания представляла собой порошок УНМ в виде комков из слабосвязанных между собой наночастиц размером до 0,5 мм. Порошок УНМ вводился в масло или лак в количестве 0,1 вес. %. Полученная смесь подвергалась кратковременному (в течение 5 мин) УЗ или механическому (высокоскоростной мешалкой) перемешиванию, в результате чего комки разрушались и наночастицы равномерно распределялись по объему жидкости.

УЗ обработка вызывала дробление исходных крупных агрегатов УНМ на более мелкие, которые, также как и крупные, имели вид сплетений нановолокон и нанотрубок [2]. Кроме того, агрегаты распадались на отдельные нановолокна и нанотрубки (рис. 2, б). Предполагается, что агрегаты дробятся в две стадии: на первой стадии они распадаются на фрагменты в результате разрушения графитовых связей в узлах сплетения нанотрубок и нановолокон, на второй – в результате разрушения самих нанотрубок и нановолокон. Нанотрубки разрушаются преимущественно в

наименее прочных местах – локтевых соединениях, нановолокна – в наименее прочных местах – сочленениях образующих их конусообразных элементов, последовательно вложенных друг в друга.



Рис. 2. УНМ до (а) и после (б) диспергирования ( $\times 36\,400$ )

**Выводы.** Рассмотренный метод синтеза УНМ при разложении углеводородов в низкотемпературной плазме характеризуется высокой эффективностью (производительность по УНМ доходит до 150 – 200 г/ч). Обе рассмотренные схемы диспергирования УНМ обеспечивают получение однородных, устойчивых наносuspensions на основе масел или лаков, содержащих углеродные наночастицы. В случае прямого диспергирования высокая вязкость масел и лаков, которая значительно выше, чем у спирта или воды, снижает эрозионный эффект УЗ воздействия вследствие потерь акустической энергии. Кроме того, из-за малого содержания углеродного материала в масле или лаке производительность процесса прямого диспергирования низка. Поэтому более эффективно использовать промежуточное диспергирование. Дальнейшее развитие рассмотренных технологий требует более глубокого изучения закономерностей и механизмов процессов, лежащих в их основе.

#### Литература

1. Об условиях формирования углеродных наноструктур на стальной поверхности реактора из продуктов разложения углеводородов в низкотемпературной плазме. 1. Экспериментальная установка, определение ключевых закономерностей, оценка производительности / С.А. Жданок [и др.] // ИФЖ. – 2009. – Т. 82, № 3.
2. Ультразвуковое диспергирование углеродных наноматериалов / Н.К. Толочко [и др.] // Перспективные материалы. – 2008. – № 2. – С. 5 – 9.