Синтез графенов и их допирование при конверсии метана в струе азотной плазмы

Шавелкина М.Б., Филимонова Е.А., Амиров Р.Х., Очкань А.Л.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, mshavelkina@gmail.com

Графен - материал толщиной в один атом - является в настоящее время одним из наиболее востребованным в области фундаментальных и прикладных исследований. Это связано с его уникальными электронными свойствами: носители заряда в графене ведут себя как фотоны, или безмассовые квазичастицы с постоянной "эффективной" скоростью света [1]. Другой особенностью графена является отсутствие энергетической щели, что создает комплекс проблем для его внедрения в электронике нанометрового масштаба. Для управления электронной структурой графена его допируют различными атомами, в том числе и азотом [2]. Существует множество различных способов получения допированного азотом графена (N-графен), в основе которых лежит либо внедрение примеси в решетку графена, изначально не содержавшую атомов азота, либо использование азотсодержащих реагентов в процессе обработки графена [3].

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию синтеза легированного примесью азота графена с помощью плазменной струи и изучению ее состава.

Для генерирования плазменной струи применен плазмотрон постоянного тока мощностью до 35 кВт с расширяющимся каналом анодом и вихревой стабилизацией дуги. Конверсия метана осуществлялась в азотной плазме в интервале давлений от 100 до 740 Торр. Варьируя соотношение расходов азота и метана, силу тока дугового разряда и мощность плазмотрона получены оптимальные условия синтеза для графена и N-графена.

Для анализа влияния газовой фазы в плазменной струе на процессы синтеза проводилось моделирование газового состава с помощью собственного программного комплекса РАДИКАЛ. Учитывалось изменение температуры в процессе синтеза. В результате кинетического анализа выявлены реакций, из которых появляются такие компоненты, как С2Н2 и С6Н6, являющиеся предшественниками образования графеновых листов. Особенность процесса состоит в том, что в составе плазмы имеется атомарный азот с концентрацией долей процента, которая сохраняется на протяжении всего синтеза, что объясняется циклическим процессом с участием N2, CH2, CH, HCN, CN, NH, H и H2.

Исследования продуктов синтеза методами электронной микроскопии, экспресс-гравиметрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской дифракции показали, что при конверсии метана в азотной плазме при атмосферном давлении образуются свободно-стоящие хлопья графеновых материалов с небольшим числом слоев. При расходе метана более 0.4 г/с образуются продукты, в которых присутствует азот. Согласно результатам термического анализа примесь азота существенно повышает температурный предел стабильности по сравнению с чистым графеном. Методами РФЭС показано, что в N-графене преобладает пиридиновый азот, не являющийся донором электронов. В целом, полученные результаты демонстрируют возможность безкаталитичекого синтеза N-графена в плазмоструйном реакторе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грантами № 16-08-00145 и № 16-08-00081.

Литература.

1. Castro Neto A. H. et al. Rev. Mod. Phys., 2009, 81, 109.
2. Rybin M. et al. Carbon, 2016, 96, 196.
3. Moon J. et al. Adv. Mater., 2014, 26, 3501.