



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 32/184 (2017.08); C01B 2204/00 (2017.08); B82B 3/0095 (2017.08); B82Y 40/00 (2017.08)

(21)(22) Заявка: 2017130087, 25.08.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
25.08.2017Дата регистрации:  
22.12.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.08.2017

(45) Опубликовано: 22.12.2017 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2, зам.  
директора ООО "АГНИ-К" А.С. Тюфтяев

(72) Автор(ы):

Ильичев Максим Валерьевич (RU),  
Шавелкина Марина Борисовна (RU),  
Юсупов Дамир Ильдусович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
"АГНИ-К" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2556926 C1, 20.07.2015. KZ  
23797 B, 15.03.2011. US 6063243 A1, 16.05.2000.  
US 6099696 A1, 08.08.2000.

(54) Устройство гидрирования графена при его синтезе

(57) Реферат:

Полезная модель относится к области нанотехнологий и предназначена для получения гидрированных графеновых пластин.

Технический результат полезной модели заключается в том, что в устройстве для гидрирования графена при его синтезе, содержащем плазмотрон с двумя соосно расположенными наружным и внутренним электродами, имеющим тангенциальную подачу рабочего газа, к выходному сечению плазмотрона дополнительно присоединена насадка, представляющая собой полость с диаметром торцевой плоскости  $D=70\div 100d$  и высотой  $h=25\div 42d$ , где  $d$  - диаметр выходного сечения плазмотрона, причем торцевая плоскость насадки

выполнена с пристеночным кольцевым зазором для выхода газа площадью сечения  $S=3,5\div 5,5d$ .

Испарение неперелых углеводов происходит в плазменной струе инертного газа, генерируемой плазмотроном. Образованный углеродный пар охлаждается и конденсируется в насадке в виде графеновых пластин, содержащих водород.

Полезная модель позволяет упростить процесс синтеза гидрированного графена за счет сокращения этапа синтеза исходного графена с последующей очисткой от нежелательных примесей, повысить управляемость процесса, увеличить масштаб массового производства.

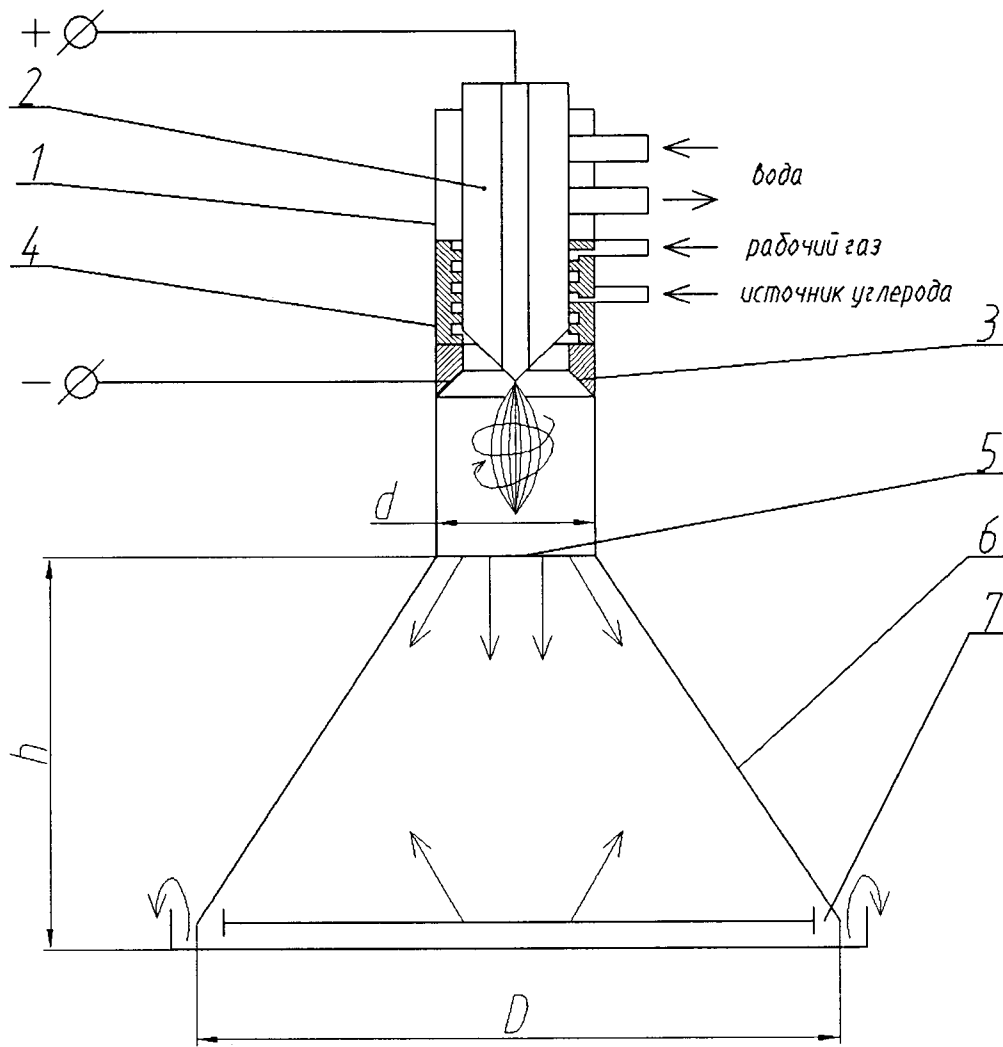


Рис. 1

RU 175915 U1

RU 175915 U1

Полезная модель относится к области нанотехнологий и предназначена для получения графана, а именно гидрированного графена с разной концентрацией водорода. Полученный с помощью этой полезной модели графан может быть эффективно использован в биоэнергетике, в частности водородной энергетике: проблема компактного и безопасного хранения водорода в экоавтомобилях, термоядерной энергетике (проблема накопления изотопов водорода в реакторных материалах, что может привести к их катастрофическому разрушению).

Графан - форма гидрированного графена, где атомы водорода присоединены к каждому атому углерода [J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon // Physical Review B. - V. 75, 153401 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.153401].

Все известные в настоящее время методы получения графана состоят из нескольких этапов. На первом этапе получение графена одним из способов: методом химического осаждения паров, получение графена в электрической дуге, термическое разложение карбида кремния, эпитаксиальное выращивание на металлической поверхности и т.п.

Они позволяют формировать графен высокого качества, но являются достаточно длительными и дорогостоящими, так как предполагают использование сложного специфического оборудования и выполнение строгих технологических условий. В то же время для получения графена в свободном виде требуются специальные процедуры отделения и очистки. Вторая группа объединяет такие методы как микромеханическое расслоение графита, жидкофазное расслоение графита, окисление графита и т.п. Они более просты в реализации, но имеют существенные недостатки. Это, прежде всего, малая доля выхода графена требуемого качества и необходимость его очистки от сопутствующего материала и используемых технологических сред (Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А. и др. Графен: методы получения и теплофизические свойства. Успехи физических наук, 2011, т. 181, №3, с. 233-250). На втором этапе графен подвергают воздействию водородной плазмы или используют жидкофазные методы, построенные на модифицированном методе Берча (H. Sahin,; O. Leenaerts,; S.K. Singh,; F.M. Peeters. 2015 Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 10.1002/wcms.1216).

Технической задачей полезной модели является интенсификация процесса конденсации углеродного пара, образующегося при разложении углеродсодержащих материалов в плазмотроне, путем создания условий, при которых наряду с конденсацией пара на поверхности охлаждения значительное его количество может конденсироваться в ядре парогазового потока, что приводит к появлению области пересыщенной паром конденсирующегося компонента - области синтеза графанов. В целом, необходимым условием для конденсации пара в объеме является наличие пересыщенного пара. Следующим шагом является контроль скорости конденсации и температуры. Степень пересыщения, при которой начинается объемная конденсация пара, зависит от физических свойств пара, его концентрации в смеси и от наличия в парогазовой смеси центров конденсации. Экспериментально установлено, что величина степени пересыщения существенно зависит и от скорости парогазовой смеси. Зависимость давления насыщенного пара от температуры выражена уравнением Клаузиуса-Клапейрона. Таким образом, для прямого синтеза графанов на основе плазмотрона необходимо:

1. Использование не только разрядного промежутка плазмотрона, но и плазменной струи. Так как плазмотрон практически не имеет ограничения по вкладываемой мощности, это позволит интенсивно испарять большие количества углерода и получать большое количество углеродного пара, и следовательно, исходного материала (атомов

и ионов углерода и водорода) для формирования графанов.

2. Формирование оптимизированной области синтеза. Создание турбулентной зоны достаточного объема с температурами, при которых происходит синтез графанов, повысит вероятность образования ароматических молекул. Наличие некоторой тепловой устойчивости образовавшихся молекул способствует их выходу из "горячей" зоны синтеза.

3. Управление электронной плотностью в зоне синтеза. Поддержание оптимального значения концентрации электронов в области синтеза способствует образованию углеродных кластеров и последующему синтезу графанов, повысить его технологичность, производительность и надежность за счет использования насадки к плазмотрону.

Известно устройство, реализуемое в способе электродугового распыления графитового анода в атмосфере гелия (А.К. Zetti, M.L. Cohen, patent US №6063243, 11.05.2000). Здесь в качестве электродов используются цилиндрические графитовые стержни, по каналам которых в область дугового разряда подают азот и бор в качестве катализатора. Давление газа в рабочей камере составляет 650 Торр. При оптимальном режиме дугового разряда углерод кластеризуется с образованием углеродных нанотрубок на катоде.

Недостатком данного устройства является то, что оно не имеет приспособления для выделения целевого продукта, а задействует только торцевую поверхность анода для образования и сбора нанодисперсного углерода с различной примесью.

Известно устройство для получения нанодисперсного углерода, включающее корпус с детонационной камерой и инициатор детонации, в котором детонационная камера выполнена в виде полузамкнутой резонансной камеры, на входе которой установлено кольцевое щелевое сверхзвуковое сопло для ввода приготовленной смеси, сформированное пористой торцевой и внутренней стенками резонансной камеры. (патент RU №2344074 С01В 31/00, 20.01.2009)

Недостатком устройства является то, что непосредственно после реактора не предусмотрена насадка для улавливания дисперсного углерода из охлаждаемого потока.

Известно (Анпилов А.М., Бархударов Э.М., Воронов В.В., Косый И.А., Мисакян М.А., Тактакишвили М.И. XXXVI Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и УТС. 8-10 февраля 2010) получение различных углеродных фаз с размерами частиц 1-10 нм с помощью импульсного периодического высоковольтного многоискрового разряда (длительность импульса тока  $\tau=3-5$  мкс; частота следования  $f \leq 50$  Гц) в этиловом спирте с инъекцией аргона в межэлектродное пространство и последующим выпариванием жидкости. Материал, получаемый с помощью известного способа, представляет собой смесь различных углеродных фаз с наноразмерными частицами. Известный способ не позволяет получать наноструктурированный углеродный материал (нановолокнистый, наногубчатый), содержащий одну определенную фазу. Отсутствует насадка для сбора наноразмерных частиц.

Известен высокоресурсный плазмотрон для получения наноструктурированного технического углерода, содержащий внутренний и наружный соосно расположенные электроды, с тангенциальной подачей рабочего газа (патент KZ №23797 15.03.2011).

Недостатком устройства является низкая производительность, которая ограничена пристеночной областью наружного и внутреннего электродов и близким их расположением с плазменной струей. Высокая скорость потока сдувает образовавшийся наноструктурированный углерод вместе с рабочим газом, а отсутствие устройства для улавливания наночастиц не позволяет собрать синтезированный продукт.

Наиболее близким из известных технических решений предлагаемой полезной модели является устройство, реализуемое в способе непрерывного получения графенов (патент RU №2556926 В82В 3/00, 30.05.2014).

Для синтеза графенов используется плазматрон с двумя соосно расположенными наружным и внутренним электродами, имеющим тангенциальную подачу рабочего газа, и присоединенной к выходному сечению плазмотрона насадкой цилиндрической формы. Такая насадка обеспечивает равномерный нагрев газовой смеси в любом поперечном сечении цилиндра, за счет чего и температура, и состав газов должны быть одинаковыми. Таким образом, создаются высокие температуры в объеме (выше  $500^{\circ}\text{C}$ ), которые позволяют синтезировать графен.

Недостатком устройства является то, что для синтеза гидрированного графена, графена в структуре которого находится водород, такая конструкция насадки не обеспечивает градиент температур в пространстве с тем, чтобы водород не десорбировал из структуры.

Технической задачей полезной модели является получить гидрированный графен прямым синтезом, конструктивно упростить способ получения, повысить его технологичность, производительность и надежность за счет использования насадки к плазматрону. Основным путем, по которому велись исследования, - это резкое повышение единичной мощности оборудования и создание блочной схемы технологической линии "сырье - бункер готовой продукции".

Технический результат полезной модели заключается в том, что развивая идею "блочности", в устройстве для гидрирования графена при его синтезе, содержащем плазматрон с двумя соосно расположенными наружным и внутренним электродами, имеющим тангенциальную подачу рабочего газа, и присоединенной к выходному сечению плазмотрона насадкой, представляющей собой полость с диаметром торцевой плоскости  $D=70\div 100d$  и высотой  $h=25\div 42d$ , где  $d$  - диаметр выходного сечения плазмотрона, причем торцевая плоскость насадки выполнена с пристеночным кольцевым зазором для выхода газа площадью сечения  $S=3,5\div 5,5d$ .

Заявленные размеры насадки: диаметр торцевой плоскости  $D=70\div 100d$  и высота  $h=25\div 42d$ , где  $d$  - диаметр выходного сечения плазмотрона, необходимы, так как обеспечивают высокую скорость охлаждения парогазовой смеси и образования твердой фазы.

Угол раскрытия насадки при  $D=70\div 100d$  и высоте  $h=25\div 42d$  позволяет создавать зоны турбулентности, обеспечивающие широкую зону синтеза целевого продукта. Превышение найденного соотношения приведет к увеличению количества центров роста наноструктур и, таким образом, к получению на выходе сажи. Уменьшение угла раскрытия - к формированию аморфного углерода и графитизированных частиц.

Пристеночный кольцевой зазор площадью сечения  $S=3,5\div 5,5d$  торцевой плоскости насадки необходим для выхода рабочего газа.

Использование насадки к плазматрону усиливает центральный поток парогазовой смеси, создает зону турбулентности, обеспечивает температурный градиент, интенсифицирует процесс конденсации углеродного пара и повышает эффективность осаждения целевого продукта.

Предлагаемое устройство имеет следующие преимущества:

1. Смешивание неперехлещенных углеводородов и рабочего газа происходит до ввода в плазматрон, что позволяет варьировать их соотношение в потоке;
2. Скорость охлаждения получаемого углеродного пара изменяется в широких пределах;

3. Не требуется предварительного синтеза графена.

На рис. 1 представлена схема устройства для гидрирования графена при его синтезе.

Устройство состоит из плазмотрона 1, содержащего внутренний 2 и наружный 3 соосно расположенные электроды, с тангенциальной подачей рабочего газа 4. К выходному сечению 5 плазмотрона 1 присоединена насадка 6, имеющая в торцевой плоскости пристеночный кольцевой зазор 7 для выхода газа.

На рис. 2 представлена морфология гидрированных графеновых пластин.

Полезная модель работает следующим образом.

Плазмотрон 1 подключают к источнику питания (на схеме не указан). В корпус внутреннего электрода 2 подают охлаждающую воду. Рабочий газ, например аргон, подают при давлении в реакторе 350 мм. рт.ст. Зажигается дуга при 150 А, затем ток повышают до 300 А. Эта величина тока обеспечивает стабильность горения дуги. Скорость расхода рабочего газа составляет 3 г/с. После установления постоянного градиента температур в насадке 6, определяемым по показаниям хромель-копелевых термопар (на схеме не указаны), между электродами 2 и 3 подают углеродсодержащий газ, например, метан со скоростью расхода 0.3 г/с. При этом выдерживают соотношение расходов углеводородов и рабочего газа не менее, чем на порядок. В начальный момент происходит скачек мощности плазмотрона с 28 кВт до 35-40 кВт и затем остается постоянным в течение всего процесса синтеза. В разрядном промежутке происходит образование водорода и углеродного пара. По мере продвижения парогазовой смеси в плазмотроне 1 в центральной зоне потока формируются центры гомогенной нуклеации углерода.

При попадании потока в резко расширяющуюся полость насадки 6, происходит веерное перераспределение потока, что ускоряет его охлаждение. Затем поток, отражаясь от торцевой плоскости насадки 6, сталкивается со встречным горячим потоком. Формируется зона пересыщенного пара, в которой происходит рост углеродной структуры, содержащей водород. Температура зоны не превышает 500°C. В противном случае водород десорбируется и образуется графен.

Для повышения эффективности осаждения целевого продукта насадка 6 может быть дополнительно снабжена рубашкой из утеплителя.

Для увеличения производительности процесса пристеночный кольцевой зазор 7 насадки 6 для выхода газа может быть снабжен фильтрами.

В качестве углеводородов используются предельные и непредельные углеводороды (метан, ацетилен, пропан, бутан), а также жидкие (этанол).

В качестве рабочего газа могут использоваться инертные газы (аргон, гелий) и химически активные газы (азот).

В предлагаемой полезной модели конструкция насадки (конусоподобная) обеспечивает неравномерный по оси отвод тепла, за счет чего образуется градиент температур и водород, образующийся при конверсии углеродсодержащих газов, которые и являются источником углерода и водорода, остается адсорбированным на поверхности графена.

На рис. 2 - это области со вздутием, наполненные водородом. Известно, что отличие морфологий графена и гидрированного графена, именно в присутствии на поверхности хлопьев областей со вздутием, возвышающихся над плоскостью. При проведенных термических исследованиях - термогравиметрии на воздухе и в среде аргона, из структур выделяется водород при характерных температурах 300, 800 и 1200°C. Затем после охлаждения структуры набирают водород из среды.

Полезная модель обеспечивает условия для синтеза гидрированного графена, т.е.

структуры содержащей водород, а не модифицирует предварительно синтезированный графен водородом, что позволяет упростить процесс синтеза гидрированного графена, повысить технологичность процесса, его производительность и надежность.

Примеры исполнения полезной модели

5 Пример 1. Реализовано устройство для получения гидрированных графеновых пластин, в котором происходил пиролиз пропан-бутановой смеси в плазме гелия и конденсацией  
 10 твердого продукта синтеза в насадке с геометрией: высота 420 мм, диаметр выходного сечения плазмотрона 10 мм, диаметр торцевой плоскости - 644 мм. Морфология наноструктур - графеновые пластинки (Рис. 2). Производительность составила 50 г/

15 Пример 2. Реализовано устройство для получения гидрированных графеновых пластин, в котором происходил пиролиз пропан-бутановой смеси в плазме гелия и конденсацией твердого продукта синтеза в насадке с геометрией: высота 600 мм, диаметр выходного сечения плазмотрона 10 мм, диаметр торцевой плоскости - 900 мм. Морфология  
 20 наноструктур - сажа и графитовые частицы. Производительность составила 30 г/ч.

Пример 3. Реализовано устройство для получения гидрированных графеновых пластин, в котором происходил пиролиз пропан-бутановой смеси в плазме гелия и конденсацией  
 25 твердого продукта синтеза в насадке с геометрией: высота 220 мм, диаметр выходного сечения плазмотрона 10 мм, диаметр торцевой плоскости - 454 мм. Морфология наноструктур - наноионы (Рис. 2). Производительность составила 0,15 г/мин.

Пример 4. Реализовано устройство для получения гидрированных графеновых пластин, в котором происходил пиролиз пропан-бутановой смеси в плазме гелия и конденсацией  
 30 твердого продукта синтеза в насадке с геометрией: высота 420 мм, диаметр выходного сечения плазмотрона 10 мм, диаметр торцевой плоскости - 644 мм. Морфология наноструктур - графеновые пластинки. На графитовой подложке образовались  
 35 нанотрубки. Производительность составила 0,5 г/мин.

Пример 5. Реализовано устройство для получения гидрированных графеновых пластин, в котором происходил пиролиз пропан-бутановой смеси в плазме гелия и конденсацией  
 40 твердого продукта синтеза в насадке с геометрией: высота 420 мм, диаметр выходного сечения плазмотрона 10 мм, диаметр торцевой плоскости - 644 мм. Морфология наноструктур - короткие нанотрубки с ответвлениями. Производительность составила 25 г/час.

Заявляемая полезная модель позволяет получать углеродные наноматериалы  
 45 различной морфологии в зависимости от условий синтеза и с высокой производительностью.

#### (57) Формула полезной модели

Устройство для гидрирования графена при его синтезе, содержащее плазмотрон с  
 40 двумя соосно расположенными наружным и внутренним электродами, имеющий тангенциальную подачу рабочего газа и присоединенную к выходному сечению плазмотрона насадку, отличающееся тем, что насадка представляет собой полость с  
 45 диаметром торцевой плоскости  $D=70\div 100d$  и высотой  $h=25\div 42d$ , где  $d$  - диаметр выходного сечения плазмотрона, причем торцевая плоскость насадки выполнена с пристеночным кольцевым зазором для выхода газа площадью сечения  $S=3,5\div 5,5d$ .

Устройство гидрирования графена при его синтезе

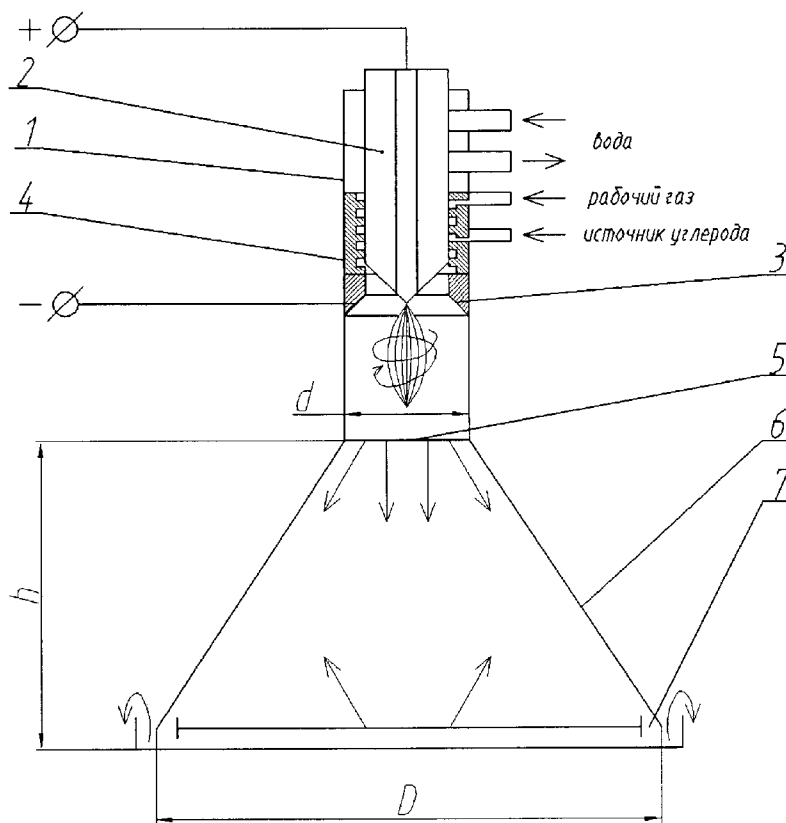


Рисунок 1

Авторы:

Ильичев М.В.

Шавелкина М.Б.

Юсупов Д.И.



Устройство гидрирования графена при его синтезе

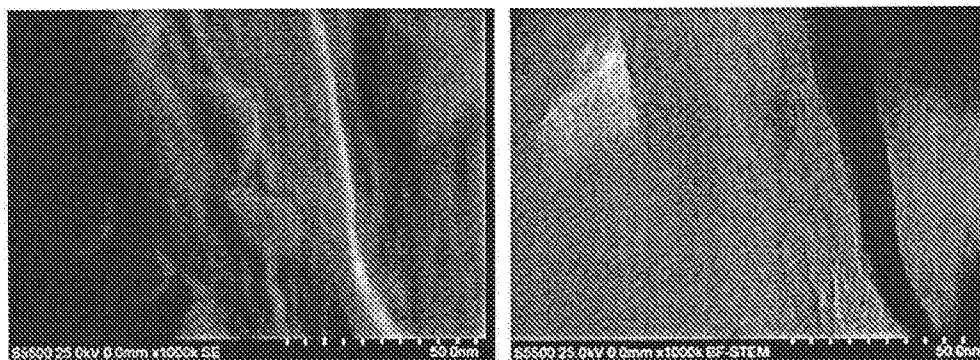


Рисунок 2

Авторы:  
Ильичев М.В.  
Шавелкина М.Б.  
Юсупов Д.И.