

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ЖИДКОМ ГЕЛИИ

Шур Д.В., Дубовой А.Г.*, Загинайченко С.Ю., Котко А.В., Боголепов В.А., Савенко А.Ф.

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Лаборатория №67,

ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

* Fax: 38 (044) 424-0381, E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

Введение

В настоящее время синтез углеродных наноструктур в различных научных коллективах проводят в основном каким-либо одним из методов и по этой причине не каждый имеет возможность сравнивать особенности синтеза одного и того же продукта разными методами.

Большинство исследований с целью изучения физико-химических особенностей образования наноструктур и морфологии их строения проводили двумя методами: пиролизом углеводородов, а также дуговым испарением графита в газовой фазе.

Следует также отметить, что если первый метод ранее использовался для получения различных углеродных пироволокон и по этой причине достаточно хорошо изучен, то второй метод дугового синтеза привлек заслуженное внимание ученых, как способ синтеза УНТ только после работы Ииджимы в 1991 году. Он требует объяснения еще многих непонятных моментов. Неопределенность в понимании механизма роста нанотрубок препятствует прогрессу в развитии более контролируемых технологий синтеза этих материалов.

В настоящей работе исследовали особенности синтеза углеродных наноструктур и изучали влияние температуры и скорости охлаждения продукта на особенности формирования и морфологию продукта. Для понимания влияния состояния среды на процесс формирования наноструктур, нами сравнивались особенности образования наноструктур синтезируемых дуговым методом в газообразном и жидком гелии.

Экспериментальная часть

Синтез углеродных наноструктур методом дугового синтеза в газовой фазе проводили по известным методикам [1-4]. Синтез в жидкой фазе проводили на установке, специально изготовленной для этих исследований. Она позволяет с помощью электрической дуги испарять металлические и графитовые электроды в жидкой среде при температуре среды от 4 до 340 К. Температура дуги около катода при токах 200-300 А может достигать $1,2 \cdot 10^4$ К (Рис. 1) и в жидкой фазе продукт может охлаждаться до 4 К со скоростью 10^{-9} К/с [6-9].

Блок электронного управления прост в эксплуатации и дает возможность изменять и измерять напряжение и электрический ток. Эти изменения позволяют в свою очередь влиять на условия плазмохимического процесса, протекающего в реакторе, и значительно влиять на морфологию и выход продукта.

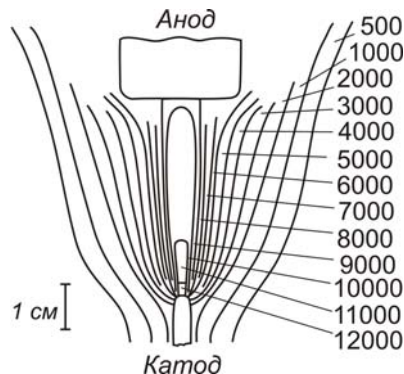


Рис. 1. Распределение температуры (в градусах Кельвина) на различных участках электрической дуги между угольными электродами при силе тока 200 А [5].

Все используемые в синтезе химические реагенты проходили предварительную очистку и ректификацию. Использовался графит марки МПГ-7. Графитовые стержни предварительно отжигали в вакууме. Металлические стержни многократно переплавляли в дуговой печи в среде аргона спектральной чистоты [5-36].

Продукты синтеза исследовали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Жидкая фаза исследовалась с помощью спектрофотометра и масспектрометрии.

Результаты

Продукт, полученный дуговым испарением графита в жидком гелии, не имеет депозита и без дополнительной очистки содержит до 85-90% углеродных нанотрубок. Таких результатов не всегда достигают при использовании различных методов очистки нанотрубок (Рис. 2).

При изменении режима синтеза и применении катализаторов могут быть синтезированы различные нанообъекты. При испарении высокодисперсной графитовой пыли в ходе синтеза образуются пенообразные сгустки (Рис. 3), конгломераты которых достигают размеров 1-5 мкм.

Выводы

Анализируя выше перечисленное, можно отметить, что обсуждаемый способ синтеза углеродных наноструктур является достаточно производительным. Он позволяет получать наноструктуры и композиты на их основе различной морфологии, с различными свойствами и, следовательно, различного назначения. В этом случае при высокой скорости изменения температуры в ходе реакции не успевают

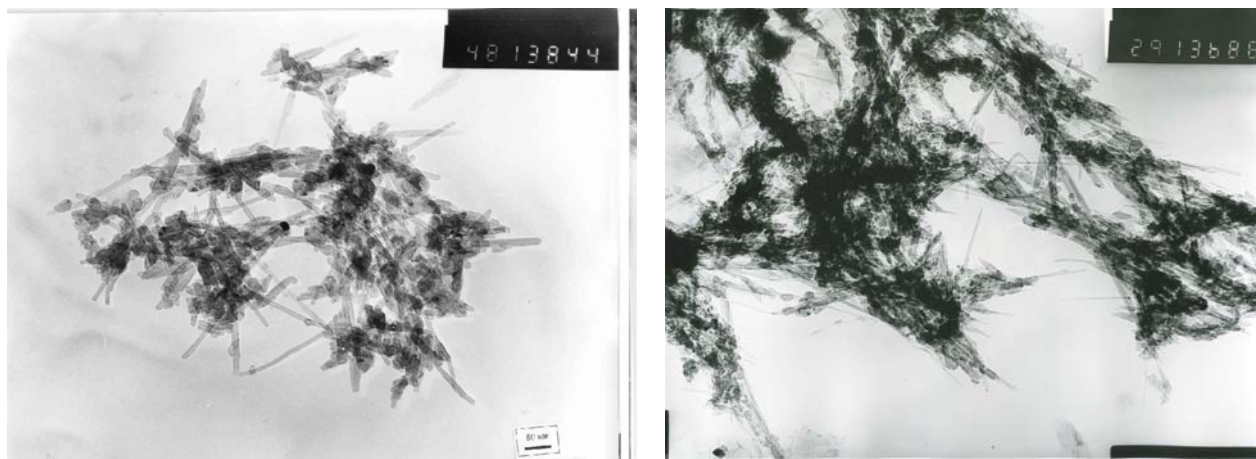


Рис. 2. Углеродные нанотрубки, полученные в жидком гелии (демонстрируются без дополнительной подготовки: дробления, промывки, экстракции очистки и т.п.).

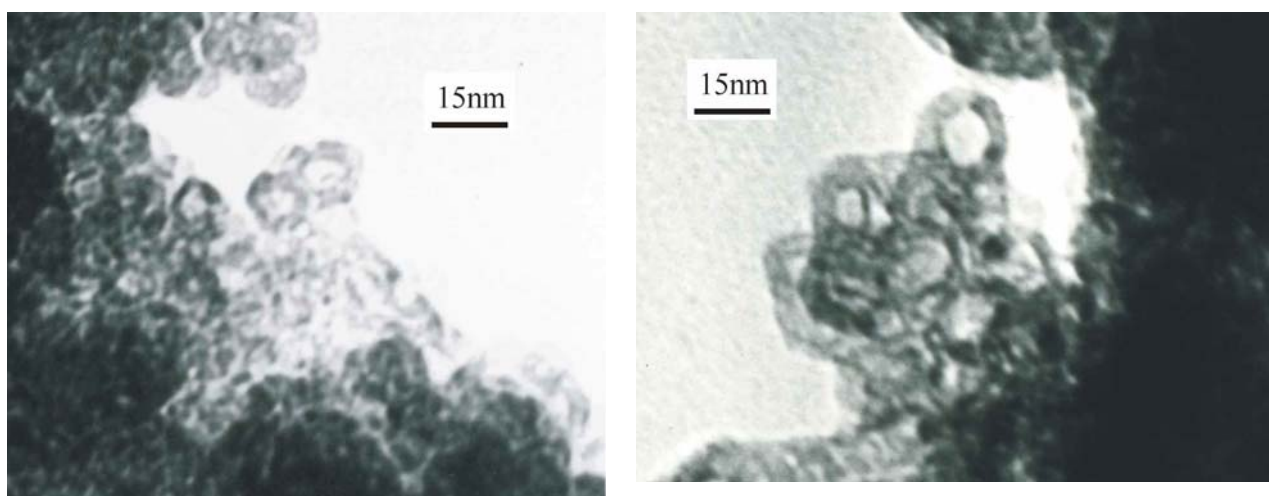


Рис. 3. Углеродные наноструктуры, полученные в жидком гелии.

образовываться или расти многие углеродные наноструктуры, считающиеся побочными (в том числе депозит).

Отсутствие побочных продуктов позволяет снизить расходы на очистку продукта, а следовательно снижает его себестоимость.

Благодарность

Результаты работы получены в ходе выполнения исследований по проекту УНТЦ №2434.

Литература

1. Matysina ZA, Schur DV, Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerites, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,
2. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko SYu, Schur DV, The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
3. Schur DV, Dubovoy AG, Zaginaichenko SYu, Savenko AF, Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase, Extended Abstracts, An International Conference on Carbon Providence (Rhode Island, USA): American Carbon Society, 196-8, 2004,

4. Isayev KB, Schur DV, Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1129-1132, 1996, Pergamon

5. Zaginaichenko Svetlana Yu, Schur Dmitry V, Matysina Zinaida A, The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials, Carbon, 41, 7, 1349-1355, 2003, Elsevier

6. Shul'ga YuM, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga NYu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV, On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, Physics of the Solid State, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/Interperiodica

7. Matysina ZA, Zaginaichenko SYu, Schur DV, Hydrogen solubility in alloys under pressure, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1085-1089, 1996, Pergamon

8. Schur DV, Lyashenko AA, Adejev VM, Voitovich VB, Zaginaichenko S Yu, Niobium as a construction material for a hydrogen energy system, International journal of hydrogen energy, 20, 5, 405-407, 1995, Elsevier

9. Nikolski KN, Baturin AS, Bormashov VS, Ershov AS, Kvacheva LD, Kurnosov DA, Muradyan VE, Rogozinskiy AA, Schur DV, Sheshin EP, Field emission investigation of carbon nanotubes doped by different metals, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 123-130, 2004, Springer Netherlands

10. Schur DV, Lavrenko VA, Studies of titanium-hydrogen plasma interaction, *Vacuum*, 44, 9, 897-898, 1993, Pergamon

11. Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SY, Adejev VM, Voitovich VB, Phase transformations in metals hydrides, *Hydrogen energy progress*, 2, 1235-1244, 1996, UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA

12. Zaginaichenko SYu, Matysina ZA, Schur DV, The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals, *International journal of hydrogen energy*, 21, 11, 1073-1083, 1996, Pergamon

13. Tarasov Boris P, Shul'ga Yuriy M, Lobodyuk Oleksander O, Onipko Oleksiy, Hydrogen storage in carbon nanostructures, *International Symposium on Optical Science and Technology*, 197-206, 2002, International Society for Optics and Photonics

14. Матысина ЗА, Загинайченко СЮ, Щур ДВ, Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах, 2006, Laboratory 67

15. Lytvynenko, Yu M, Schur, DV, Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal, *Renewable energy*, 16, 1, 753-756, 1999, Pergamon

16. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Baranowski, Bogdan, Shpak, Anatoliy P, Skorokhod, Valeriy V, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, Sudak, Crimea, Ukraine, September 14-20, 2003, 172, 2006, Springer Science & Business Media

17. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Trefilov, VI, *Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides*, 82, 2002, Springer Science & Business Media

18. N.S. Anikina, S.Y. Zaginaichenko, M.I. Maistrenko, AD Zolotarenko, G.A. Sivak, D.V. Schur, L.O. Teslenko. Spectrophotometric Analysis of C 60 and C 70 Fullerenes in the Toluene Solutions / *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* // 2004, V. 172 NATO Science Series II. - P. 207-216

19. Чеховский А.А., Загинайченко С.Ю. Подсосонный В.И., Адеев В.М., Дубовой А.Г., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А., Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М.. Электросинтез фуллеритов / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в

конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 214-218 (4-8 июня 2002 г., Минск).

20. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. Особенности процессов дугового синтеза углеродных наноматериалов. / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 121.

21. Залуцкий В.П., Дубовой А.Г., Щур Д.В., Золотаренко А.Д. Рентгеноструктурный метод исследования и диагностики углеродных наносистем / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 372.

22. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. К вопросу дугового синтеза углеродных наноматериалов / Сб.тезисов 3-ей Межд. конф-ции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», М.: Изд. МГУ, 2004, С.110.

23. В.М., Коваль А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А., Помыткин А.П., олотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Ориентированные углеродные нанотрубки, полученные каталитическим пиролизом ацетилена / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 204-207 (4-8 июня 2002 г., Минск).

24. Каверина С.Н., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Матысина З.А., -Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Получение углеродных нанотрубок, заполненных переходными металлами / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 208-211 (4-8 июня 2002 г., Минск).

25. Каверина С.Н., Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Золотаренко А.Д. Заполнение углеродных нанотрубок переходными металлами / Материалы 1-ой Международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", 17-19 октября 2002 г., Москва: Изд. Ратмир-Вест, 2002, С. 213.

26. Савенко А.Ф., Боголепов В.А., Каверина С.Н., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Пишук В.К. Метод синтеза спиралеподобных углеродных нанотрубок / Труды 8-ой Международной конференции "Водородное материаловедение и химия

углеродных наноматериалов", Судак, Крым, Украина, сентябрь 14-20, 2003, С. 416-417.

27. Куций В.Г., Золотаренко А.Д., Боголепов В.А., Щур Д.В., Лысенко Е.А. Углерод-марганцевый электрод на основе наноструктурного углерода для источников тока / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 120.

28. Симановский А.П., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Щур Д.В. Синтез углеродных наноматериалов плазменнодуговым методом / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 127.

29. Майстренко М.И., Аникина Н.С., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Сивак Г.А., Щур Д.В., Определение коэффициентов экстинкции растворов C₆₀ и C₇₀ с помощью эвм, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 598-599, 2003

30. Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Майстренко М.И., Сивак Г.В. Щур Д.В., Количественный анализ толуольных растворов фуллеренов C₆₀ и C₇₀ спектрофотометрическим методом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 620-621, 2003

31. Золотаренко АД, Савенко АФ, Антропов АН, Майстренко МИ, Никуленко РН, Власенко АЮ, Пишук ВК, Скороход ВВ, Щур ДВ, Степанчук АН, Бойко ПА, Влияние природы материала стенки реактора на морфологию и структуру продуктов дугового распыления графита, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 424-425, 2003

32. Щур Д.В., Астратов Н.С., Помыткин А.П., Золотаренко А.Д., Защита ценных бумаг с помощью фуллеренов, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 832-833, 2003

33. Янкович В.Н., Золотаренко А.Д., Власенко А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В., Особенности использования люминофоров в источниках света с холодным катодом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 853, 2003,

34. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, Т.И. Шапошникова, И.В. Ляху, Л.И. Копылова, А.Д. Золотаренко, Использование фуллеренов

для защиты ценных бумаг, Труды VII Международной Конференции НАНСИС-2004, 124, 2004

35. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, И.В. Ляху, Б.П. Тарасов, Ю.М. Шульга, А.Д. Золотаренко, Введение фуллеренов в ценные бумаги, Труды Международной Конференции Углеродные фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, Москва, Россия, 46, 2004

36. D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, A.F. Savenko, V.A. Bogolepov, S.N. Koverina, A.D. Zolotareno, Helical carbon nanotubes, International conference Carbon "Carbon 04", Providence, Rhode Island, USA, 187, 2004