

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР В ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Щур Д.В., Дубовой А.Г.*, Загинайченко С.Ю., Котко А.В., Власенко А.Ю.,
Тесленко Л.О., Фирстов С.А., Скороход В.В.

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

Модификация углеродных наноструктур различными химическими элементами открывает возможность синтеза материалов различного назначения нового поколения. Заполнение углеродных нанотрубок тем или иным элементом позволит придать им различные механические, электрические, магнитные и другие физико-химические свойства.

В настоящей работе показана возможность получения таких материалов с использованием нового, предложенного авторами [1-3], метода синтеза углеродных наноструктур с помощью дугового испарения материалов в жидкой среде.

На примере проведения синтеза в хлорсодержащих средах показана возможность получения хлорнаполненных наноструктур.

Экспериментальная часть

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 и продукт в жидкой фазе может охлаждаться до 4 К со скоростью 10^{-9} К/с.

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.

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.

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

исследовалась с помощью спектрофотометра и масспектрометрии.

Результаты и обсуждение

Предложенный метод дает возможность получения более широкого спектра материалов при варьировании условиями их синтеза. Этот метод позволяет изменять химический состав как электродов, так и среды, в которой синтез проводится (рис.1). Электроды могут либо содержать, либо не содержать углерод или состоять из графита, допированного каким-либо элементом. В свою очередь жидкая фаза может иметь различный химический состав, который значительно влияет на структуру и состав образующихся нанообъектов.

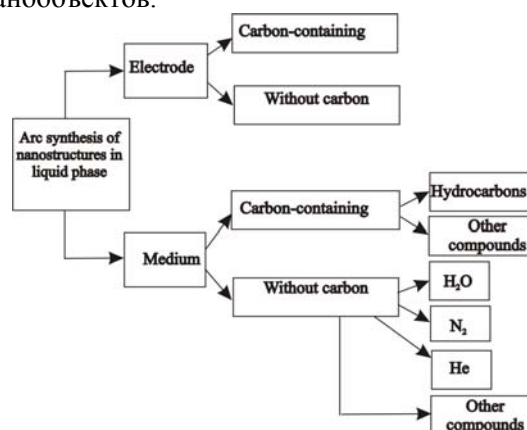


Рис.1. Схема возможных комбинаций материала среды и электрода при синтезе наноструктур дуговым методом в жидкой фазе.

Многообразие свойств различных получаемых углеродных материалов обусловлено электронным строением атома углерода. Перераспределение электронной плотности, формирование вокруг атомов электронных облаков разной модификации, гибридизация орбиталей (sp^3 -, sp^2 -, sp - гибридизации) обуславливают существование различных кристаллических аллотропных фаз и их модификаций.

В ходе дугового синтеза при сообщении атомам углерода достаточной энергии они переходят с поверхности графита в газовую фазу в виде отдельных атомов или групп атомов. При определенных технологических условиях они образуют



Рис. 2. Углеродные наноструктуры, полученные в CCl_4 .



Рис. 3. Углеродные нанотрубки, заполненные хлорсодержащим соединением (получены в дихлорэтано).

новую, определенную условиями синтеза углеродную структуру, расходуя полученную энергию на ее построение. Дальнейшее существование этой углеродной наноструктуры, сохранение или изменение первоначальной морфологии и геометрических размеров зародыша определяются термодинамическими и технологическими условиями его пребывания в той или иной реакционной среде.

При совместном испарении углерода с различными элементами происходит их взаимодействие или допирование наноструктур этим элементом [3-36].

На рисунках 2,3 показаны структуры, полученные при использовании в виде жидкой фазы четыреххлористого углерода и дихлорэтана.

Выводы

Показана возможность получения хлорнаполненных углеродных наноструктур с помощью метода дугового синтеза наноструктур в жидкой фазе.

Предлагаемый метод может стать одним из более продуктивных методов синтеза углеродных наноструктур.

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