

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Головко Э.И., Пишук О.В., Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю.

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,
Лаборатория № 67

ул. Кржижановского, 3, 03142 Киев, Украина

Тел./Факс: +38(044)424-0381, E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

С целью изучения влияния природы материала стенки реактора дугового синтеза фуллеренов на состав продуктов дугового испарения графита была исследована термостойкость в среде воздуха ряда продуктов, образующихся на поверхности фольг из Mo, Al, Ni, Cu, W, нержавеющей стали, Fe, манганина, Ti, закрепленных на стенках реактора.

Термический анализ порошков проведен на приборе Дериватограф Q-1500D в условиях динамического нагрева на воздухе от комнатной температуры до 1000 °C.

Полученные результаты термогравиметрических исследований и дифференциально-термического анализа приведены на рис. 1а-в, и в таблице.

Таблица. Результаты термического исследования продуктов, полученных на различных подложках.

№	Материалы	DTG					DTA	Температурный интервал разложения, °C	Убыль массы, %
		T _{1 max} , °C	T _{2 max} , °C	T _{плеча1} , °C	T _{плеча2} , °C	T _{плеча3} , °C	T _{1 max} , °C		
1	Mo	500		441	478	538	535	305-600	45
2	Al	575		500			585	210-675	98
3	Ni	580		500	520		585	200-660	91
4	Cu	550		367	507	613	550	220-655	92
5	W	617		588	640	648	630	200-715	99
6	Нержавеющая сталь	620		600	650	676	635	220-780	100
7	Fe	610		573	682		640	210-785	92
8	Манганин	660		602			660	210-705	98
9	Ti	630	660	567	680		660	200-745	98

Окисление продукта, полученного на Mo-подложке протекает в температурном интервале 305-600 °C (рис. 1а, №1; табл. п. 1). При нагреве продукта до 1000 °C убыль его массы составляет 45 %. В остатке обнаружен порошок темного цвета с коричневым оттенком.

На кривой DTG этому процессу отвечает пик T_{max}=500 °C и три плеча при T_{max}=441, 478, 538 °C, а на кривой DTA довольно широкий ассиметричный экзопик (T_{max}=535 °C) (рис. 1б, в, №1; табл. п. 1).

Убыль массы продукта, полученного на остальных подложках, при их нагреве до 1000°C меняется от 92 до 100 % (табл. п. 2-9).

Окисление продуктов, полученных на Al, Ni, Cu-подложках, происходит в темпе-

ратурном диапазоне 200-675 °C (рис. 1а, №2-4; табл. п. 2-4).

При окислении продукта, полученного на Al-подложке на кривой DTG при 500 °C появляется плечо, а максимальная скорость процесса и соответствующий ему довольно острый пик смещается в более высокотемпературную область (T_{max}=575 °C). Отвечающий этому процессу экзопик на кривой DTA также наблюдается при более высокой температуре (T_{max}=585 °C) (рис. 1в, №2; табл. п. 2). Высокотемпературное поведение продукта, полученного на Ni-подложке похоже на поведение продукта на Al-подложке. Разница заключается в том, что в

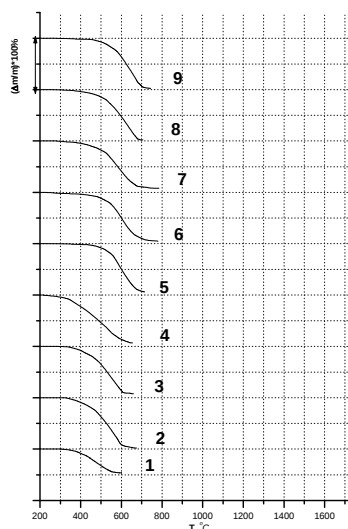


Рис. 1а TG-кривые окисления продуктов, полученных на различных подложках: Mo (1), Al (2), Ni (3), Cu (4), W (5), нержавеющая сталь (6), Fe(7), манганин (8), Ti (9)

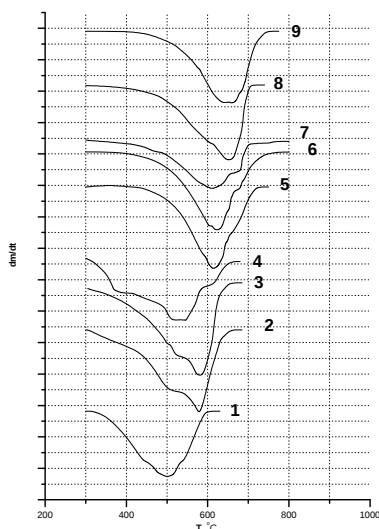


Рис. 1б DTG-кривые окисления продуктов, полученных на различных подложках: Mo (1), Al (2), Ni (3), Cu (4), W (5), нержавеющая сталь (6), Fe(7), манганин (8), Ti (9)

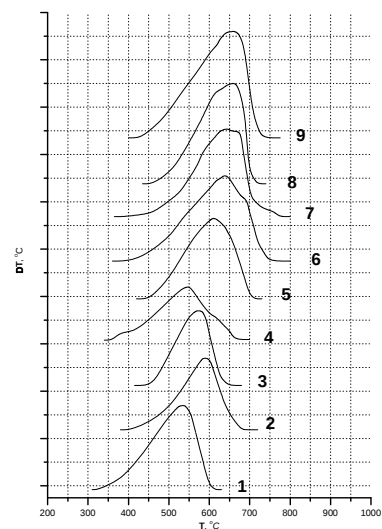


Рис. 1в DTA-кривые окисления продуктов, полученных на различных подложках: Mo (1), Al (2), Ni (3), Cu (4), W (5), нержавеющая сталь (6), Fe(7), манганин (8), Ti (9)

интервале температур 500-520 °C на кривой DTG окисления продукта, полученного на Ni-подложке, появляется два плеча (рис. 1б, №3; табл. п. 3), а также наблюдается незначительное смещение температуры максимальной скорости окисления в область более высокой температуры ($T_{\max}=580$ °C). Максимум более размытого экзопика на кривой DTA наблюдается, как и у продукта на Al-подложке, при 585 °C (рис. 1в, №3; табл. п. 3).

При окислении продукта, полученного на Cu-подложке характерно появление на кривой DTG трех плечей в широкой температурной области (367-613 °C). На кривой DTA в области 370 и 600 °C появляется два небольших экзопика, перекрывающихся с основным широким пиком, максимум которого наблюдается при более низкой температуре – 550 °C. При этой температуре наблюдается и максимальная скорость окисления этого продукта (рис. 1б, в, №4; табл. п. 4) [1-36].

Процесс окисления продуктов, полученных на остальных подложках (W, нержавеющая сталь, Fe, манганин, Ti) происходит в более широком температурном интервале (200-785°C). Температуры окисления и ход кривых, отражающих протекание процесса взаимодействия с воздухом продуктов в зависимости от материала подложки, различны. Общей же особенностью их высокотемпературного поведения является то, что при расположении в ряд: Mo, Al, Cu, W, нержавеющая сталь, Fe, манганин, Ti, максимальные скорости их

окисления смещаются в более высокотемпературную область (617-660 °C). Плечи, количество которых на кривых DTG окисления продуктов, полученных на различных подложках, меняется от одного до четырех, также наблюдаются, как правило, в более высокотемпературной области (600-675 °C). На кривых DTA этому процессу отвечают широкие экзопики, состоящие из ряда перекрывающихся пиков ($T_{\max}=630, 660$ °C) (рис. 1б, в, №5-9; табл. п. 5-9).

Обсуждение результатов

Проведенные исследования высокотемпературного взаимодействия с кислородом воздуха продуктов дугового распыления графита показали, что их окисление начинается выше 200 °C. Характер термогравиметрических кривых указывает на то, что состав данных продуктов многофазный и меняется в зависимости от материала подложки. Имеющиеся в продуктах структуры характеризуются различной термостойкостью.

Из литературных сведений [1, 2] известно, что аморфный углерод выгорает в основном в области 300-550 °C. Температура воспламенения однослойных нанотрубок близка к соответствующей температуре для аморфного графита [2]. Температуры максимума скорости окисления аморфного углерода, однослойных нанотрубок и частиц углерода нанометровых размеров соответственно равны 381 °C, 471 °C,

635 °C [2]. Известно, что взаимодействие с кислородом воздуха графитизированных частиц происходит в области 550 - 700 °C, а графита - 700 - 900 °C.

Таким образом, максимумы, появляющиеся в низкотемпературной области (441 - 538 °C) на кривой DTG окисления продукта, полученного на Mo-подложке, могут указывать на наличие в нем различных соединений углерода с различными модификациями и однослойных нанотрубок.

Большое количество наносоединений, характеризующихся низкой термостойкостью, имеются также в продуктах, образующихся на Cu-подложке.

Появление максимумов на кривой DTG окисления продуктов, полученных на Al- и Ni-подложках, в области более высоких температур (580 °C), по видимому, обусловлено наличием в них наряду с аморфным углеродом и нанотрубками определенного количества соединений этих металлов с углеродом и их полиморфных структур.

Смещение температурных максимумов на кривых окисления продуктов, полученных на W, нержавеющей стали, Fe, марганце, Ti, в области высоких температур (617-660 °C) свидетельствует о наличии в них различных углеродсодержащих соединений указанных металлов либо углеродных структур, легированных металлами нанометровых размеров, и углеродных наночастиц, отличающихся формой, размерами, морфологией и микроструктурой.

Наибольшее разнообразие по термической стойкости наночастиц наблюдается в продуктах, полученных на W и нержавеющей стали.

Выводы

Установлено, что материал подложки оказывает существенное влияние на состав продуктов дугового распыления.

Сделано предположение, что на Mo, Al, Ni, Cu-подложках предпочтительно образуются однослойные нанотрубки и углеродсодержащие соединения, а на W, нержавеющей стали, Fe, марганце и Ti – многослойные нанотрубки, а также более термостойкие углеродсодержащие соединения.

Литература

1. Matysina ZA, Schur DV, Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerenes, 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. Zolotarenko, Helical carbon nanotubes, International conference Carbon "Carbon 04", Providence, Rhode Island, USA, 187, 2004