

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА САЖИ, ПОЛУЧЕННОЙ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ В ЖИДКОСТИ

С использованием импульсной плазмы, создаваемой в толуоле, получена смесь из углеродных нанотрубок, аморфного углерода и графита. Термической обработкой данной смеси при температурах 250-450°C удален аморфный углерод. Далее обработкой концентрированной азотной кислотой углеродные нанотрубки отмыты от остатков графитовых слоев. Идентификация выделенных нанотрубок проводилась методами просвечивающей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что при диспергировании графитовых электродов в импульсной плазме, создаваемой в толуоле, формируются многослойные углеродные нанотрубки с внешним диаметром от 5 до 60 нм.

Ключевые слова: плазмы, аморфный углерод, микроскопия, молекула, графитовый слой.

STUDY OF THE COMPOSITION OF SOOT OBTAINED UNDER CONDITIONS OF PULSED PLASMA IN A LIQUID

Using pulsed plasma produced in toluene, a mixture of carbon nanotubes, amorphous carbon and graphite was obtained. Thermal treatment of this mixture at temperatures of 250-450°C removed amorphous carbon. Further, by treatment with concentrated nitric acid, carbon nanotubes are washed from the residues of graphite layers. The identification of the isolated nanotubes was carried out by the methods of transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray phase analysis. It is established that when graphite electrodes are dispersed in pulsed plasma produced in toluene, multilayered carbon nanotubes with an external diameter of 5 to 60 nm are formed.

Key words: plasma, amorphous carbon, microscopy, molecule, graphite layer.

Долгие годы считалось, что углерод может образовывать две кристаллические структуры – алмаз и графит. Открытие больших семейств углеродных молекул - фуллеренов (C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{90} и C_{94}) положило начало систематическим исследованиям поверхностных структур углерода. Основным элементом таких структур является графитовый слой – поверхность, выложенная правильным шестиугольниками с атомами углерода, расположенными в вершинах [2].

Вслед за открытием фуллеренов при исследовании продуктов, получаемых при сгорании графита в электрической дуге, были обнаружены протяженные структуры углерода в виде полого цилиндра. Подобные структуры, называемые нанотрубками, отличаются широким разнообразием физико – химических свойств. Такие свойства нанотрубки, как ее малые размеры, меняющиеся в значительных пределах, в зависимости от условий синтеза, электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность, позволяют рассматривать нанотрубку в качестве основы элементов наноэлектроники [3].

Известны методы синтеза углеродных нанотрубок такие как электродуговой метод, электролитический синтез, метод каталитического пиролиза углеводородов, метод лазерной абляции и др. [4].

В наши дни почти все существующие углеродные нанотрубки синтезируются электродуговым методом В. Кретчмера, при низком давлении в зоне синтеза, т.е. необходима откачка реактора до высокого вакуума и инертная атмосфера, что требует применение дорогостоящего вакуумного оборудования и инертных газов. Значительная часть испаряемого графита осаждается на электродах, снижая производительность установки. Эти недостатки дугового метода являются

существенными препятствиями на пути развития производства углеродных наноматериалов. Необходимо отметить трудоемкость и многостадийность методов получения и очистки углеродных наноматериалов, что приводит к увеличению их стоимости [1].

Для формирования углеродных наноматериалов из графитовых электродов можно эффективно использовать и другие методы концентрации энергии на графитовой поверхности и создания благоприятной среды для формирования углеродных наноматериалов.

Импульсная плазма, создаваемая в диэлектрических жидкостях между графитовыми электродами обладает рядом благоприятных условий для формирования углеродных наноматериалов.

К особенностям данного метода можно отнести большое число параметров синтеза, способных благотворно повлиять на формирование и выход углеродных наноструктур. Высокие температуры, развивающиеся в импульсной плазме (10^4 - 10^5 К) позволяют превратить графит в плазменное состояние, из которого впоследствии формируются углеродные наночастицы. Высокие динамическое давления (0,3-1ГПа), вторичные излучения, возникающие в плазме, быстротечность единичного импульса способствуют энергонасыщению образующихся фаз с формированием наноструктур [6].

Диспергирование графитовых электродов проводили в установке, приведенной в работе [7], в качестве среды использовали толуол, при разрядном токе 6А и напряжении в сети 220В. Емкость конденсатора составляла 8 мкф. В результате диспергирования графитовых электродов в среде толуола, получили черный осадок на дне реактора, который отделяли от толуола декантированием и фильтрованием. Просушенный черный порошок использовали для исследования. Фуллерены растворяются в толуоле, поэтому они переходят в фильтрат. Фуллерен C_{60} , полученный в импульсной плазме изучен в работе [5].

Мы предположили, что в условиях импульсной плазмы возможно образование углеродных нанотрубок. Для выяснения этого предположения просушенный черный осадок в виде порошка подвергли анализу на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-3000F, 300kV. Результаты этого исследования показали, что в образце присутствуют углеродные нанотрубки диаметром 5-8 нм, длиной 10-15 нм. На рис.1б видно что в этом образце углеродная аморфная фаза составляет основную массу образца т.е. нанотрубки покрыты графитовыми частицами и аморфной фазой углерода.

Далее мы использовали рамановскую спектроскопию (HoloLab5000, KAISER OPTICAL SYSTEMS, Inc.) с возбуждением спектров Ag^+ - лазером (длина волны возбуждающего света 532nm). На рис.1а приведены спектры комбинационного рассеяния (КР) осадка. Присутствие на спектрах КР D-пика (1300 - 1350 см $^{-1}$) свидетельствует о присутствии в образце аморфного углерода, G-пик (при 1570 - 1610 см $^{-1}$) - об образовании организованной углеродной структуры (углеродные нанотрубки) [8]. Таким образом, полученный порошок состоит из смеси углеродных нанотрубок, аморфного углерода и графита.

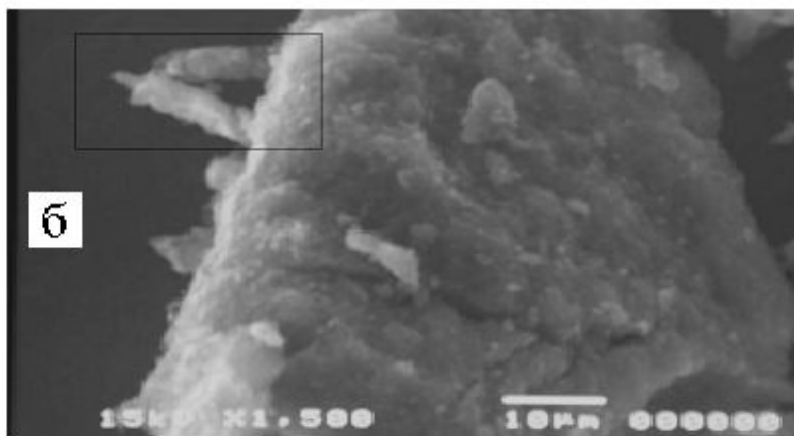
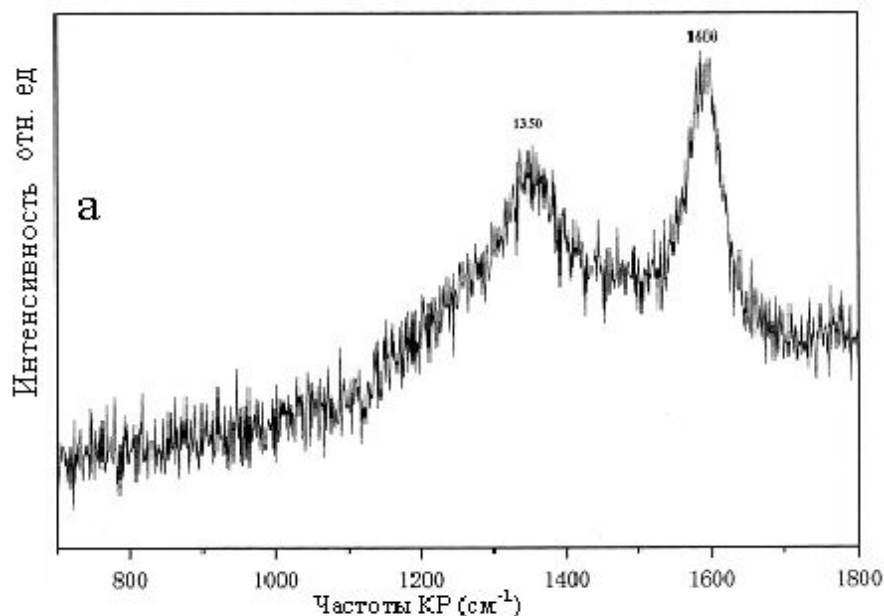


Рис.2. Спектры КР (а) и СЭМ изображение (б) фильтрата полученной в условиях импульсной плазмы в толуоле

Рис.1. Спектры КР (а) и ПЭМ изображение (б) продукта диспергирования графита в импульсной плазме в среде толуола.

Для выделения углеродных нанотрубок осадок подвергался термической обработке на воздухе при температуре 250-300⁰С, в течение 3 часов. При нагревании на воздухе в первую очередь окисляется аморфный углерод на графитовых слоях, что делает доступным графит для травления кислотой. Обработка порошка при температуре 80⁰С в концентрированной азотной кислоте приводит к удалению графитовых частиц. Следующий этап окисления в воздухе проводили при более высокой температуре (400-450⁰С), что позволяет удалить более устойчивые графитовые слои на поверхностях углеродных нанотрубок. Многократное повторение такой процедуры позволяет очистить углеродные нанотрубки от графита и аморфного углерода.

Был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) выделенных нанотрубок на дифрактометре Rigaku Geigerflex X-Ray с Cu K_α - излучением (Япония, Университет Кумамото).

Дифрактограмма углеродных нанотрубок представлена на рис.2а. Согласно имеющимся в литературе данным наш образец состоит в основном из многостенных нанотрубок (пучков нанотрубок). Имеется два четких пика с индексами (002) и (004), совпадающими с пиками на дифрактограмме многостенных нанотрубок, полученных авторами исследования, результаты которого приведены в публикациях [9, 10].

Спектр КР нанотрубок из импульсной плазмы (рис.2б.) содержит две группы линий, указывающих на присутствие многослойных углеродных нанотрубок (МУН). Первая группа, включающая линии 1580, 1571, 1579, 1575, 1569, 1569 и 1551 см^{-1} , относится к тангенциальным модам, присущим МУН. Вторая группа линий, включающая пики при 174, 176, 177 и 182 см^{-1} расположена в окрестности частоты 180 см^{-1} , относится к радиальным дышащим модам, частоты которых обратно пропорциональны диаметру МУН. Обе группы спектров показаны в увеличенном виде на рис.3а и 3б. На рис.4 показано ПЭМ изображение выделенных многостенных нанотрубок. Видно, МУН представляют собой жгуты диаметром порядка 5-10 нм, скрученные в клубки из нескольких десятков нанотрубок. Помимо жгутов, наблюдаются два типа трубчатых углеродных структур. Тонкие изогнутые нанотрубки диаметром от 8 до 10нм и толстые многослойные нанотрубки коаксиально-конической структуры внешним диаметром до 60 нм.

Таким образом, в ходе диспергирования графитовых электродов в импульсной плазме в жидкости были получены многослойные углеродные нанотрубки с внешним диаметром от 5 до 60 нм.

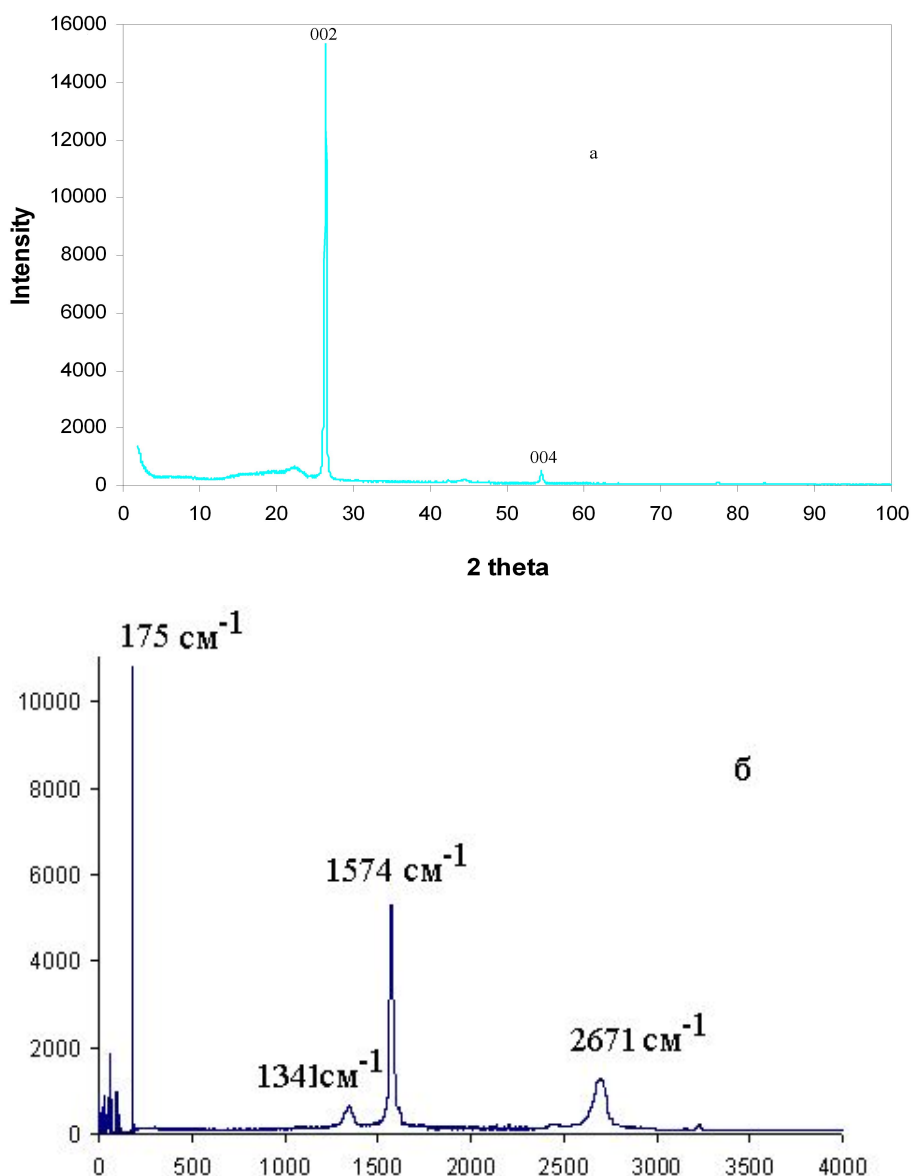


Рис.2. Рентгеновский спектр (а) и спектр КР (б) углеродных нанотрубок из импульсной плазмы в жидкости.

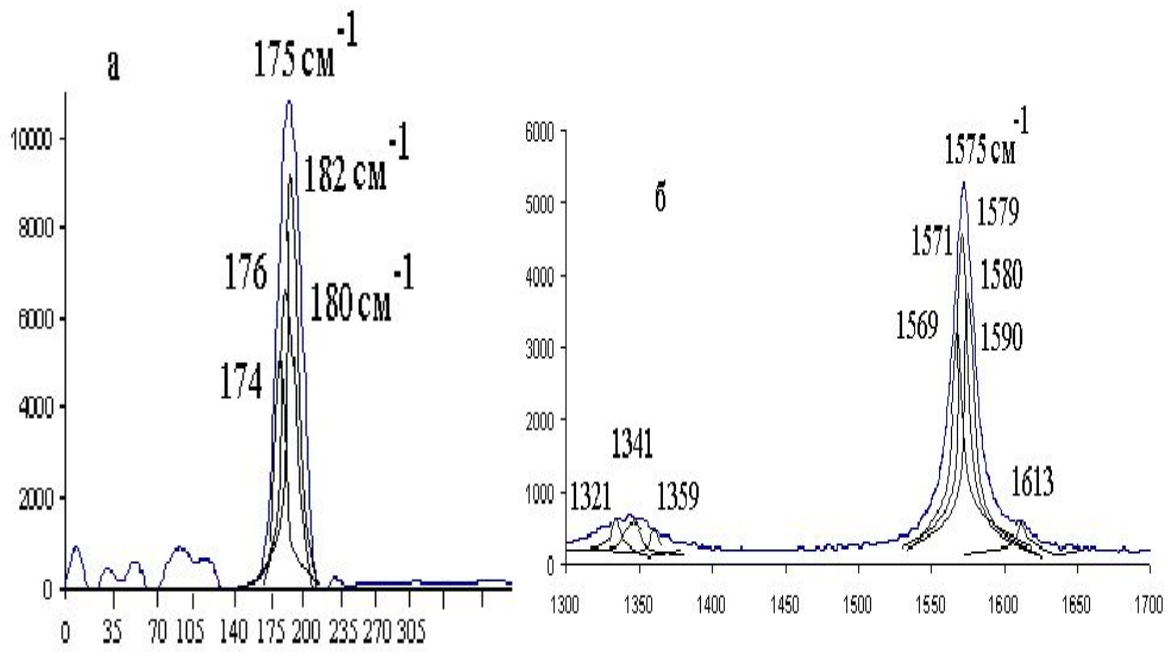
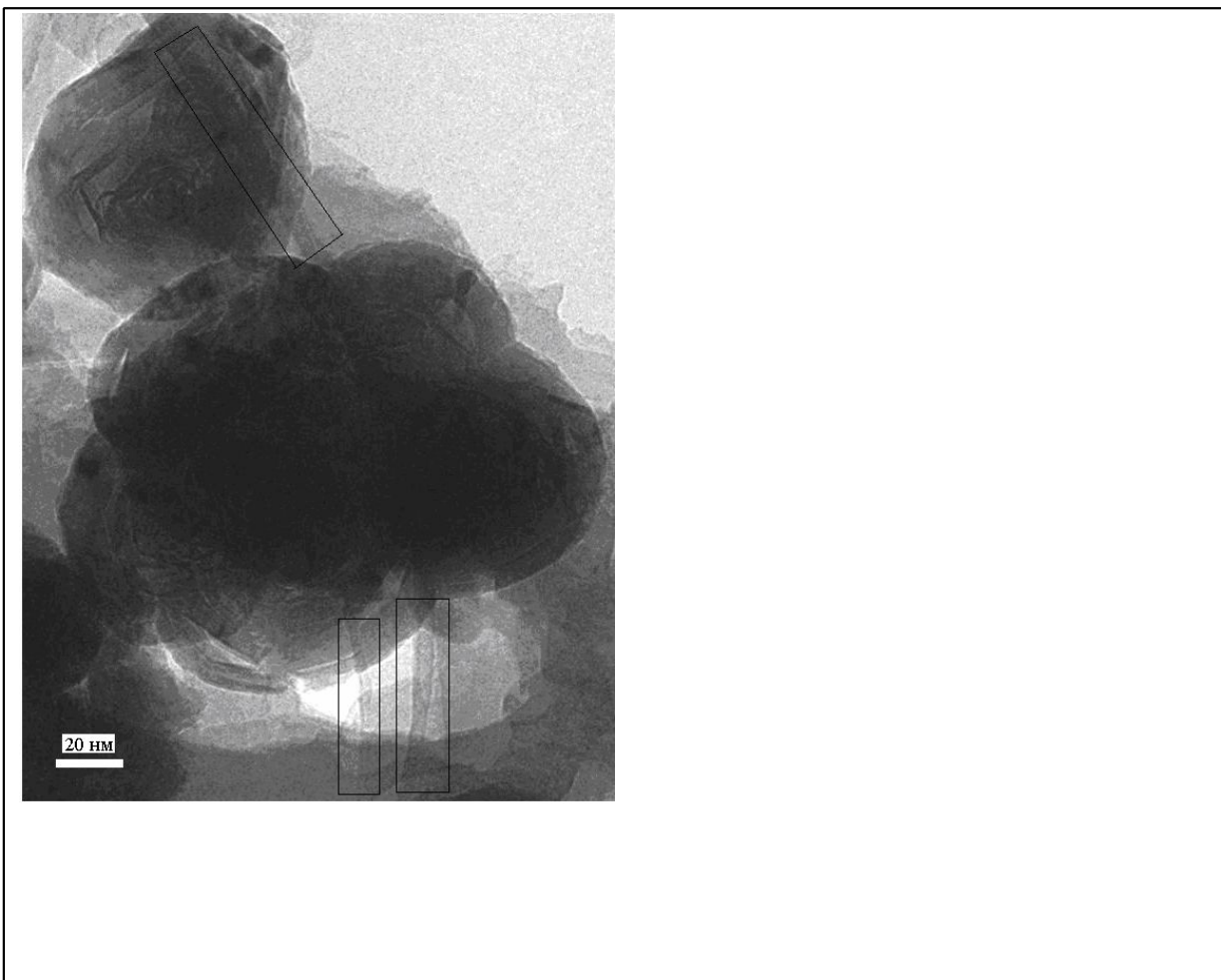


Рис.3. Части спектров КР углеродных нанотрубок: а) радиальные дышащие моды в области частот 180cm^{-1} МУН; б) тангенциальные моды МУН.



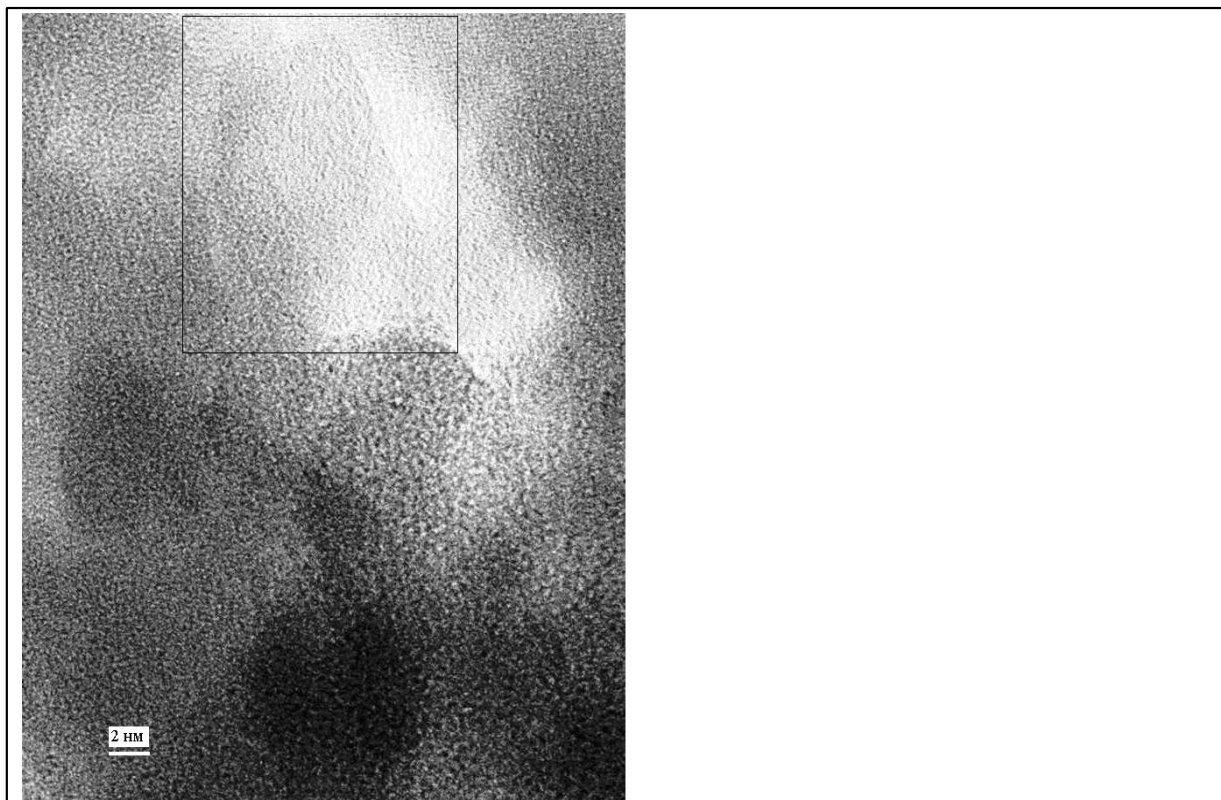


Рис.4. ПЭМ изображение углеродных нанотрубок полученное из импульсной плазмы в жидкости

Литература:

1. А. А. Богданов, Д. Дайнингер, Г.А. Дюжев Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов //ЖТФ -2000. -№2 –С. 51-55
2. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов. Фуллерены и структуры углерода// УФН -1995. –Т.165. -№9. – С. 977-1009.
3. А. В. Елецкий. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // УФН -2007. – Т. 177. -№ 3. – С. 233-274.
4. А. В. Елецкий. Углеродные нанотрубки // УФН -1997. –Т.167. -№9. –С. 945-972
5. Ж. К. Жаснакунов. Исследование суммы фуллеренов, выделенной из фуллереновой сажи // Известия НАН КР -2005. -№ 2. – С. 51-55.
6. С. К. Сулайманкулова, У. А. Асанов. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда - Бишкек, 2002.
7. Патент US № 5227038, Кл. CO1B31/00, 1993.
8. S. Ossawald, E. Flahaut, H. Ye, Y. Gogotsi. Elimination of D-band in Raman spectra of double-wall carbon nanotubes by oxidation//Chemical Physics Letters - 2005. –Vol. 402. P. 422-427.
9. Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita and T. Hayashi. Interlayer spacings in carbon nanotubes // Physical Review B. – Vol. 48. -№ 3. –P. 1907-1909.
10. O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R. C. Haddon, A. P. Ramirez and S. H. Glarum. Defect in carbon nanostructures // Science -1994. –Vol. 263. – P. 1744-1747.