

UDC 537.291, 533.9

Plasma chemical deposition (pcvd) method of the carbon nanotubes synthesis in gaseous and liquid phases

^{2,3}D.G. Batryshev, ²KH.A. Abdullin, ¹T.S. Ramazanov, ^{1,2}
M.T. Gabdullin, ²D.V. Ismailov, ⁴D.V. Schur

batryshev@physics.kz

¹ Al-Farabi KazNU, IETP, Almaty, Kazakhstan

² Al-Farabi KazNU, NNLOT, Almaty, Kazakhstan

³ Al-Farabi KazNU, LEP, Almaty, Kazakhstan

⁴ Frantsevich I.N. Institute for Problems of Materials Science, Kiev, Ukraine

Key words: Arc discharge, carbon nanotube, TEM, SEM, Raman spectroscopy

Abstract. In this work the method of arc-discharge evaporation of graphite in liquid and gaseous phases is considered. The products of plasma chemical reaction in the medium of deionized water and helium gas were obtained. It was found, that during the carbon nanotubes (CNTs) synthesis process the two products were produced: deposit material on cathode and soot on the reactor wall. The study of soot and deposit material by a transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy showed that soot consists of fullerite crystals of C₆₀ and C₇₀, whereas the deposit material consists of multi walled CNTs and graphite sheets. A soot precipitate in distilled water was obtained as a product of the plasma chemical deposition process in liquid phase. The analysis of obtained soot precipitates on a scanning electron microscopy (SEM), TEM and Raman spectroscopy show that the most quantity of soot before purification is graphite microparticles. After purification using method of sedimentation the obtained sample consists of CNTs and ribbons without catalysts. The proposed CNTs synthesis method in liquid phase without catalysts has several advantages than same method in gaseous phase. There are synthesis process without vacuum, high arc temperature (higher than 4000 K) and a high cooling velocity of vaporized products, which are condensed in liquid medium.

УДК 537.291, 533.9

Синтез углеродных нанотрубок методом плазмохимического осаждения (pcvd) в газовой и жидкой средах

^{2,3}Д.Г. Батрышев, ²Х.А. Абдуллин, ¹Т.С. Рамазанов, ^{1,2}М.Т. Габдуллин, ²Д.В. Исмаилов,
⁴Д.В. Щур

batryshev@physics.kz

¹ Аль-Фараби КазНУ, НИИ ЭТФ, Алматы, Казахстан

² Аль-Фараби КазНУ, ННЛОТ, Алматы, Казахстан

³ Аль-Фараби КазНУ, ЛИП, Алматы, Казахстан

⁴ Института Проблем Материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, Украина

Ключевые слова: Дуговой разряд, углеродная нанотрубка, TEM, SEM, рамановская спектроскопия

Аннотация. Данная работа посвящена методу электродугового распыления графита в жидкой и газовой фазах. В ходе экспериментальных работ были получены продукты плазмохимической реакции в дистиллированной воде и в среде гелия. Установлено, что в процессе синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) в газовой фазе, образуются две продукты реакции – это сажа на стенках реактора и депозит на катоде. Исследование сажи и депозитного материала на просвечивающем электронном микроскопе (TEM) и методом рамановской спектроскопии показало, что сажа после очистки от аморфного углерода образует

кристаллы фуллерита C_{60} и C_{70} , тогда как депозит состоит из УНТ и графитовых плоскостей. В эксперименте плазмохимического осаждения в жидкой фазе был получен продукт синтеза в дистиллированной воде в виде осадка порошка. Исследование осадка до очистки на сканирующем электронном микроскопе (SEM) показало наличие большого количества микросколов графита. Анализ осадка после очистки методом седиментации на просвечивающем электронном микроскопе и методом рамановской спектроскопии показал наличие УНТ и лент, а также отсутствие в них каких-либо катализаторов. Предложенный безкаталитический метод синтеза УНТ в жидкой фазе имеет ряд преимуществ перед аналогом в газовой фазе – это безвакуумная процедура синтеза, высокая температура дуги (выше 4000 К) и высокая скорость охлаждения испаряемого продукта, которые конденсируются в жидкой среде синтеза.

Введение

На сегодняшний день существуют множество способов синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) на основе физических, химических и прочих процессов. Под физическими процессами синтеза УНТ понимают методы электродугового испарения [1-2], лазерная абляция [2] и т.д. Преимуществом данных перечисленных методов является высокий выход УНТ, а недостатками являются большие энергетические затраты и загрязнение продукта синтеза примесями аморфного углерода и катализаторами. Методами химических процессов являются химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [3], разложение CO при высоких давлениях (HiPCO) [4] и в присутствии катализатора (CoMoCAT) [5]. На основе данных методов можно синтезировать высокоориентированные одностенные УНТ с диаметрами до 0,4 нм, а также производить синтез на различных подложках, что облегчает дальнейшую работу для их прикладных приложений в электронике, оптике, медицине и т.д. Главными недостатками этих методов являются высокая температура и большой выход токсичных продуктов. Существует метод дугового испарения аморфного углеродного стержня с последующим осаждением паров углерода на охлаждаемом электроде [6]. Последний метод имеет перспективы для промышленного приложения, так как не требует использования катализаторов, что облегчает процесс очистки и дает хороший выход одностенных УНТ, примерно 2 г за один час работы установки. Настоящая работа посвящена методу синтеза УНТ в дуговом разряде в газовой и в жидкой средах. На основе полученных результатов было обнаружено, что рассмотренный безкаталитический метод синтеза УНТ в жидкой фазе имеет ряд преимуществ перед аналогом в газовой фазе – это безвакуумная процедура синтеза, высокая температура дуги (выше 4000 К) и высокая скорость охлаждения испаряемого продукта.

Эксперимент

На рисунке 1 представлены фотографии установок для синтеза УНТ и их производных методом плазмохимического осаждения в газовой фазе (а) и в жидкой фазе (б), а также система для очистки УНТ от примесей методом седиментации (в).

В этой работе рассматривается метод синтеза УНТ и их производных в плазме дугового разряда в среде инертного газа гелия и в среде дистиллированной воды. Для того, чтобы понять механизм образования углеродных наноструктур (УНТ, фуллеренов, графитовых плоскостей и т.д.) в межэлектродном пространстве дугового разряда, рассмотрим физику процессов, протекающих в межэлектродном пространстве в газовой фазе, влияющих на формирование и состав дугового разряда.

Необходимо отметить, что действия электрического и магнитного полей являются ключевым фактором при образовании фуллеренов, многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и графитовых плоскостей. Плазменный шнур, образованный в результате поджига плазмы дугового разряда, можно представить как гибкий проводник электрического тока с собственным магнитным полем. Силовые линии образованного магнитного поля замыкаются вокруг центра плазменного шнура в форме концентрических окружностей. Взаимное влияние электрического и магнитного полей приводит к тому, что заряженная частица будет двигаться по сжимающейся спирали от анода к катоду (рисунок 2).

В плазме между двумя графитовыми электродами существует два встречных потока заряженных частиц – поток электронов и катионов. Катионы представляют положительно заряженные ионы молекул и атомов углерода, кластеров углерода и графитовых плоскостей.

Скорость движения положительно заряженных частиц будет зависеть от электромагнитного поля между электродами.

Встречное движение положительно и отрицательно заряженных частиц приводит к столкновению и в результате к деструкции существующих конструкций и их атомизации.

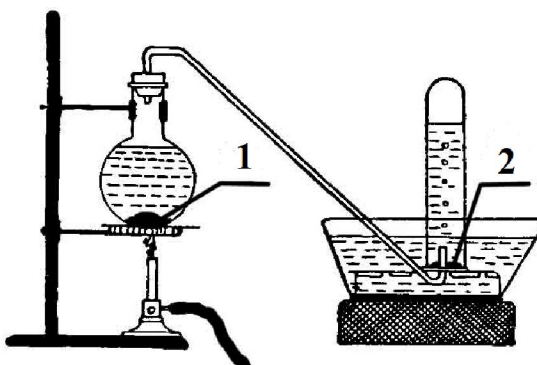
Плотность заряженных частиц в поперечном сечении плазменного шнура неодинакова и в основном электроны движутся вдоль оси, тогда как большая часть положительных ионов в зависимости от значения заряда и массы распределены от оси к периферии. Нейтральные частицы, вследствие градиентов температуры и давления, двигаются от оси на периферию, попадая в объем, заполненный атомами гелия.



(а)



(б)



(в), где 1 – раствор с осадком, полученный при электродуговом синтезе в жидкой среде, 2 – нанопроduct

Рисунок 1 – Фотографии установок для синтеза УНТ в газовой (а) и в жидкой (б) средах; (в) - схема для очистки углеродных наноструктур от примесей

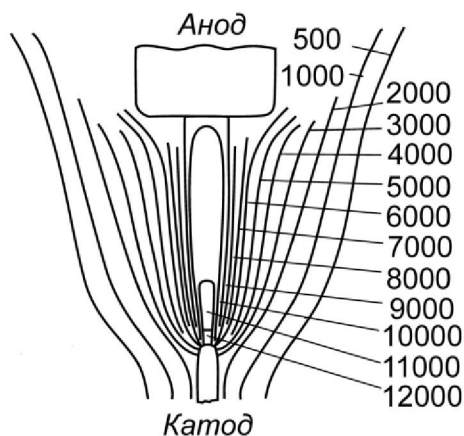
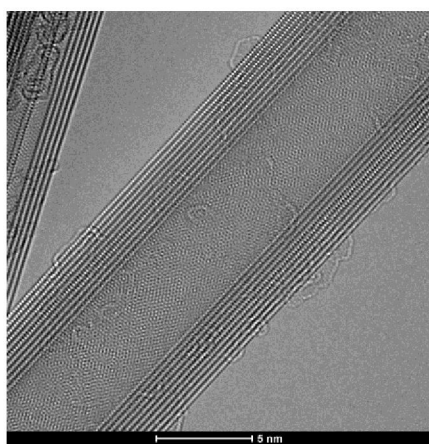


Рисунок 2 – Распределение температурных зон (К) вдоль оси электрической дуги между графитовыми электродами при силе тока 200 А [7]

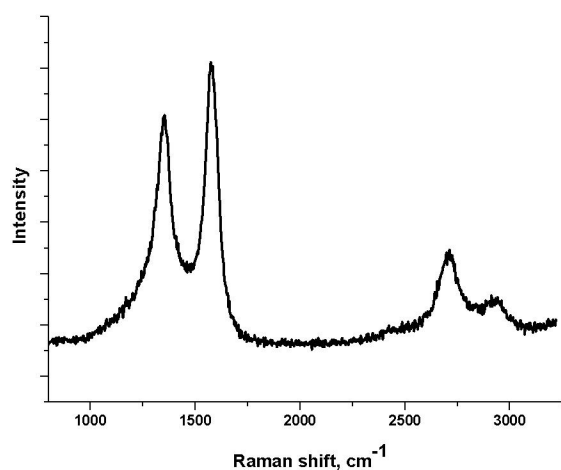
Действие магнитного поля на положительные ионы уменьшает скорость их диффузии от оси на периферию и стягивает к оси столба плазменного шнура, формируя ионизированный горячий газ и, таким образом, приводит к их конденсации на катоде, образуя различные наноструктуры. Агломерация и конденсация кластеров атомов углерода, покинувших центральную область плазмы, приводит к образованию фуллерита на стенках реактора.

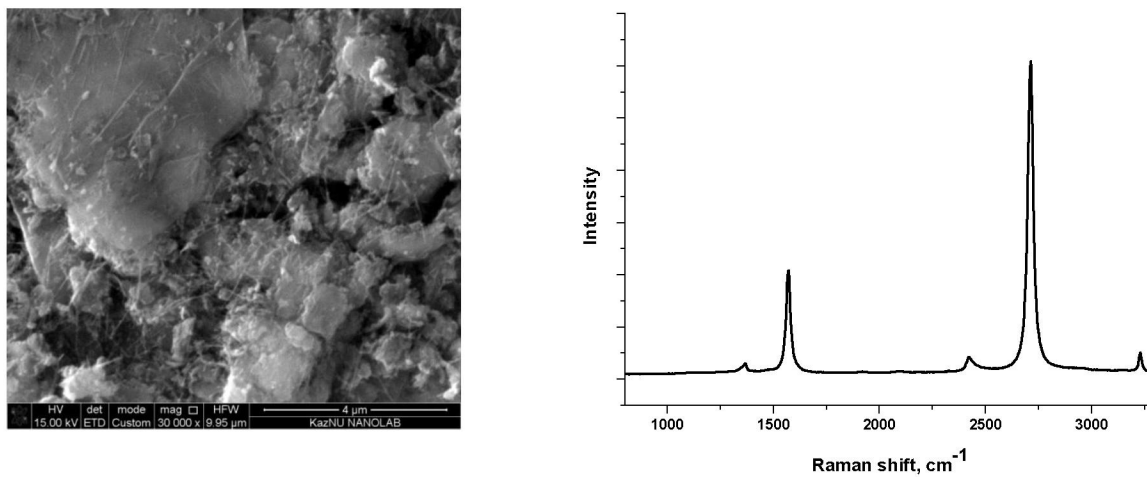
Экспериментальное исследование продуктов реакции показало, что действительно на катоде образуется депозитный материал, состоящий из МУНТ и графитовых плоскостей, а также сажи из фуллерита на стенках реактора.

Исследование структуры депозитного материала на просвечивающем электронном микроскопе TITAN G2 (ТЕМ, FEI company, USA) и методом рамановской спектроскопии показано на рисунке 3а. Как видно, сердцевина депозита содержит многостенные углеродные нанотрубки, а по краям наблюдаются графитовые плоскости.



(а)





(б)

Рисунок 3 – Результаты анализа депозитного материала: а – ТЕМ снимок МУНТ и соответствующий раман спектр, б – SEM снимок тонких графитовых плоскостей и соответствующий раман спектр

Анализ сажевого продукта после очистки от примесей путем растворения сажи в бензоле с последующей фильтрацией и сушкой показал наличие фуллерита C_{60} и C_{70} . На рисунке 4 приведен соответствующий раман спектр фуллерита C_{60} и C_{70} .

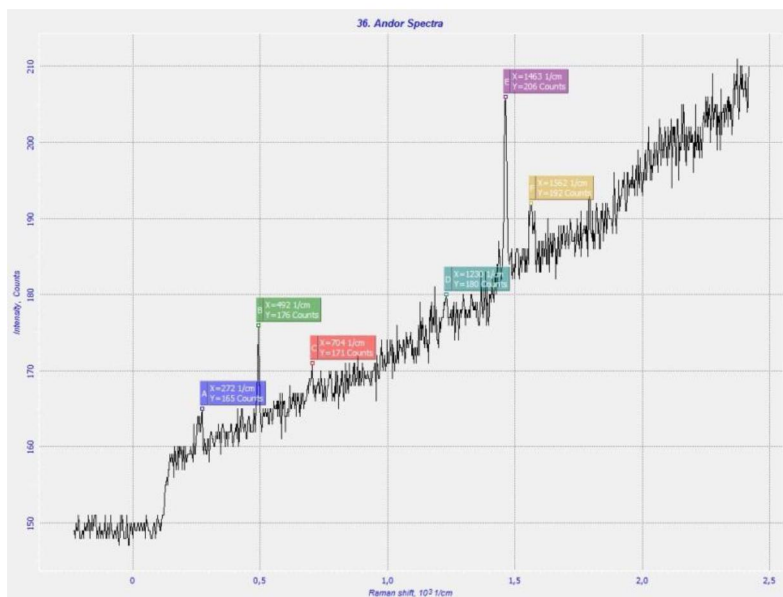


Рисунок 4 – Раман спектр фуллерита

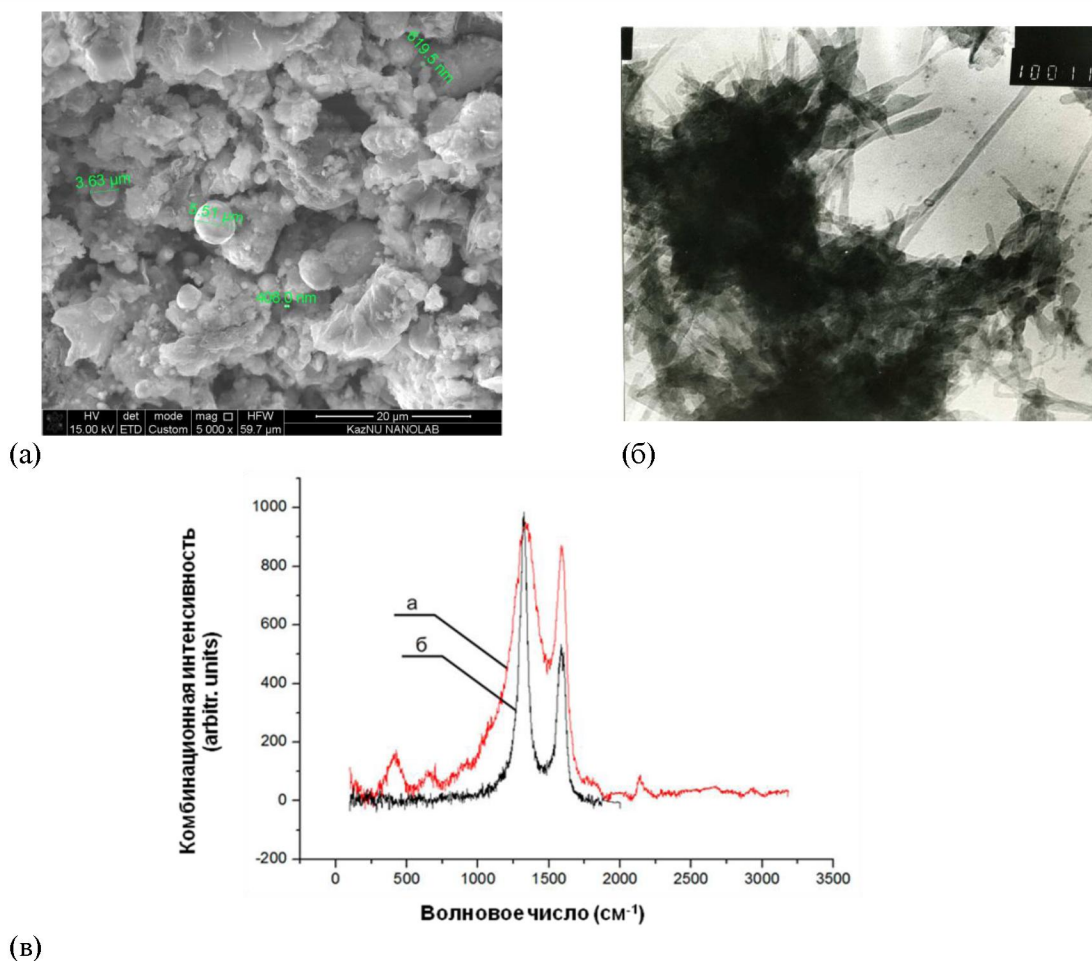


Рисунок 5 – Исследование сажевого осадка в жидкой фазе: а – SEM снимок осадка до очистки, б и в – ТЕМ снимок и рамановский спектр осадка после очистки, описание спектра приведено в тексте

Анализ рамановского спектра кристаллов фуллерита:

Пик на $272, \text{ см}^{-1}$ является четной модой симметрии H_g фуллерена C_{60} . Интенсивные пики при $492, 1463 \text{ см}^{-1}$ и слабый пик 704 см^{-1} соответствуют пентагональным пинч модам фуллерена C_{60} .

Появление в спектре образцов наряду с фуллереном C_{60} дополнительных пиков (например, интенсивный пик при 1567 см^{-1} и пик при 1230 см^{-1}), соответствуют модам колебания C_{70} .

Для синтеза УНТ в дуговом разряде в жидкой фазе был использован следующий материал с реагентом: материал электрода и источник углерода – графит, диэлектрическая и инертная среда – дистиллированная вода.

В ходе эксперимента графитовые электроды марки МПГ-7 испарялись в дистиллированной воде при электрической дуге с использованием электромагнитного прерывателя.

Сажевый осадок был получен при параметрах разряда: $U = 110 \text{ В}$, $I = 2 \text{ А}$. Синтез проводился в среде дистиллированной воды, после фильтровался и сушился на фильтровальной бумаге. Полученный образец исследовался на сканирующем электронном микроскопе. Микроснимок образца приведен на рисунке 5а.

Из рисунка видно, что в продукте реакции помимо крупных микросколов графита образуются сферические частицы, размеры которых зависят от мощности разряда. С увеличением, мощности синтезируемых сферических частиц растет. Возможным объяснением этому является увеличение зоны паровой фазы, в котором происходит процесс коагуляции при плазмохимическом синтезе наноструктурированных материалов.

Для извлечения углеродных наноструктур из сажевого продукта применялся метод седиментации, т.е. экстракция наноструктур из раствора с сажевым осадком в результате

испарения раствора при температуре, близкой к температуре кипения раствора.

Анализ углеродных наноструктур, после их отделения от микропродуктов плазмохимического синтеза, на просвечивающем электронном и сканирующем зондовом микроскопах подтвердил получение углеродных нанотрубок, которые не содержат частицы катализатора. Большая часть конечного продукта содержала нанотрубки с размерами от 10 до 15 нм, но при изменении режима в продукте синтеза получали ленточные структуры. Результаты анализа представлены на рисунках 5б и 5в.

Высокое качество углеродных нанотрубок, синтезированных в среде дистиллированной воды, подтвердил анализ Рамановской спектроскопии результат, которого приведен на рисунке 5в, где а – спектр продукта, полученного в среде воды, б – эталонный спектр МУНТ по справочнику Хирша.

Заключение

В данной работе были синтезированы углеродные нанотрубки безкаталитическим методом в дуговом разряде в среде дистиллированной воды. Полученный сажевый продукт исследовался на сканирующем электронном микроскопе. Обнаружено, что продуктами синтеза являются в большей степени микрочастицы. Для извлечения наноструктур, сажевый продукт подвергался к очистке от примесей методом седиментации на разработанном аппарате для очистки. Полученные образцы после очистки исследовались на просвечивающем электронном и зондовом сканирующем микроскопах. Полученные данные на микроскопах подтвердили получение углеродных нанотрубок безкаталитическим методом электродугового диспергирования графитового материала электрода в дистиллированной воде. Вторым методом синтеза УНТ был метод электродугового синтеза из газовой фазы. Было обнаружено, что в ходе процесса синтеза образуются депозитный материал на катоде, который состоит из МУНТ и графитовых плоскостей, и фуллереновая сажа, которая после очистки образовала кристаллы фуллерита с содержанием фуллеренов C_{60} и C_{70} . Также в работе дается хорошее описание процесса образования углеродных наноструктур в плазме дугового разряда синтезированных в газовой фазе.

Работа была выполнена при финансовой поддержке МОН РК, гранты 2501/ГФЗ, МП 776/2014.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, al et. // Nature. – 1997. – V. 388. – P. 756-758.
- [2] Muhammad Musaddique Ali Rafique, Javed Iqbal // Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences. – 2011. – V. 1. – P. 29-34.
- [3] C. P. Deck, G. S. B. Mckee and K. S. Vecchio // Journal of Electronic Materials. – 2006. – V. 35. – №. 2. – P. 211-223.
- [4] Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen and G. D. Li // Science. – 2001. – V. 292. – №. 5526. – P. 2462-2465.
- [5] D. E. Resasco, W. E. Alvarez, F. Pompeo, L. Balzano, J. E. Herrera, B. Kitiyanan and A. Borgna // Journal of Nanoparticle Research. – 2002. – V. 4. – №. 1-2. – P. 131-136.
- [6] National Aeronautics and Space Administration (NASA) // NASA's Goddard Space Flight Center, Report, – 2005.
- [7] Ишлинский А.Ю. // М.: Большая Российская Энциклопедия. – 2000. – С. 655.

REFERENCES

- [1] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, al et., Nature. 1997. V. 388. P. 756-758 (in Eng.).
- [2] Muhammad Musaddique Ali Rafique, Javed Iqbal, Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences. 2011. V. 1. P. 29-34 (in Eng.).
- [3] C. P. Deck, G. S. B. Mckee and K. S. Vecchio, Journal of Electronic Materials. 2006. V. 35. No. 2. P. 211-223 (in Eng.).
- [4] Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen and G. D. Li, Science. 2001. V. 292. No. 5526. P. 2462-2465 (in Eng.).
- [5] D. E. Resasco, W. E. Alvarez, F. Pompeo, L. Balzano, J. E. Herrera, B. Kitiyanan and A. Borgna, Journal of Nanoparticle Research. 2002. V. 4. No. 1-2. P. 131-136 (in Eng.).
- [6] National Aeronautics and Space Administration (NASA), NASA's Goddard Space Flight Center, Report, 2005 (in Eng.).
- [7] Ишлинский А.Ю., М.: Большая Российская Энциклопедия. 2000. С. 655 (in Russ.).

Газды және сұйық ортада плазмалы-химиялық қондыру әдісімен (pcvd) көміртегі нанотүтікшелерін синтездеу

Д.Г. Батрышев, Х.А. Абдуллин, Т.С. Рамазанов, М.Т. Габдуллин, Д.В. Исмаилов, Д.В. Щур
batryshev@physics.kz

Тірек сөздер: Доғалық разряд, көміртегі нанотүтікше, TEM, SEM, раман спектроскопиясы

Аннотация. Аталған жұмыс сұйық және газдық фазада графитті электрлі-доғалық тозаңдандыру әдісіне арналған. Эксперименттік жұмыс барысында дистилденген су мен гелий ортасында плазмалы-химиялық реакциялармен көміртегі өнімдері алынды. Газдық фазада көміртегі нанотүтікшелерін синтездеу процесінде екі түрлі өнім, яғни реактордың қабырғаларында күйелік және катодта депозитті материал пайда болды. Алынған күйелік және депозитті материалдарды сәулелендіргіш электрондық микроскоп және раман спектроскопия әдістерімен зерттеу барысында күйелі аморфты көміртегілерден тазартқан кезде C60 және C70 фуллерит кристалдардан, ал депозит КНТ және графит беттерден тұратыны анықталды. Сұйық фазада плазмалы-химиялық қондыру эксперименттерінде дистилденген суда ұнтақтардың тұнбасы ретінде көміртегі өнімдері алынды. Тұнбаны тазартуға дейінгі электрондық сканерлеуші микроскопта зерттеуде графит микроталшықтарынан тұратыны анықталған. Алынған тұнбаны тазартудан кейін сәулелендіргіш электрондық микроскоп және раман спектроскопия әдістерімен зерттегенде КНТ-дан тұратыны және онда ешқандай катализаторлар екені жоқ анықталды. Ұсынылған сұйық фазада катализаторсыз КНТ-ні синтездеу әдісінің газдық фазада синтездеу аналогына қарағанда бірқатар артықшылықтары бар олар, синтездің вакуумсіз рәсімделуі, доғаның жоғары температурасы (4000 К-нен жоғары) және буланатын өнімнің жоғарғы жылдамдықпен суынуы.

Сведения об авторах

Батрышев Д.Г., КазНУ, им. аль-Фараби, докторант КТТиНФ, batryshev@physics.kz

Абдуллин Х.А. КазНУ, им. аль-Фараби, Д.ф.-м.н., профессор, преподаватель КТТиН, Фkh.a.abdullin@mail.ru

Рамазанов Т.С., КазНУ, им. аль-Фараби, Д.ф.-м.н., профессор, член корр. НАН РК, преподаватель КФПиКФ ул. аль-Фараби 71а, физико-тех. факультет, кб. 331, ramazan@physics.kz

Габдуллин М.Т., КазНУ, им. аль-Фараби, К.ф.-м.н., PhD, и.о. доцента, преподаватель КФПиКФ физико-тех. факультет, gabdullin@physics.kz

Исмаилов Д.В. КазНУ, им. аль-Фараби, Научный сотрудник, angel.86@bk.ru

Щур Д.В., Институт Проблем Материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, Украина
кандидат химических наук, Заведующий отделом
Служебный адрес ул. Кржижановского 3, 03680, Киев, Украина