

УДК 537.52; 538.9; 539.26

ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ ПОДГОРНЫЙ

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры геологии и геофизики физико-технического факультета ПетрГУ
podgvlad@psu.karelia.ru

СЕРГЕЙ ДМИТРИЕВИЧ КУЩ

научный сотрудник Института проблем химической физики РАН (г. Черноголовка)
ksd@icp.ac.ru

АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ ЯКОВЛЕВ

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета ПетрГУ
yakov@psu.karelia.ru

БОРИС ЗАЛМАНОВИЧ БЕЛАШЕВ

доктор технических наук, старший научный сотрудник Института геологии КарНЦ РАН
belashev@krc.karelia.ru

О НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗА ФУЛЛЕРЕНОВ И НАНОТРУБОК В УСЛОВИЯХ АРГОНОВОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА

В статье обсуждены режимы работы аргоновой и гелиевой дуг и некоторые их особенности. Установлено, что внутренняя часть аргонового депозита содержит углеродные стержни, распадающиеся в отдельных случаях на пучки многостенных углеродных нанотрубок. Показано, что аргоновая сажа содержит не менее 4 структурных фаз. Обнаружено, что основными газами, выделяющимися при нагреве аргоновой черни, являются пары воды, кислород и оксиды углерода.

Ключевые слова: дуговой разряд, графит, катодный депозит, фуллереновая чернь, многостенные нанотрубки

ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых распространенных методов получения фуллеренов является использование дугового разряда с графитовыми электродами. В качестве буферного газа обычно применяют гелий. Аргон является более распространенным и более дешевым газом, чем гелий; кроме того, он характеризуется меньшим потенциалом ионизации и, следовательно, меньшей мощностью дуги. Однако выход фуллеренов при использовании аргона как буферного газа не превышает 2 %, тогда как в случае гелиевой дуги эта величина значительно больше (до 15 %) [3].

В наших работах разработан и освоен метод получения наноструктурных материалов с помощью аргонового дугового разряда [10, 11]. В настоящей работе сообщается о некоторых результатах этого исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальная установка состояла из вакуумного колпака, водоохлаждаемой разрядной

камеры цилиндрической формы, системы напуска газа и источника напряжения 60 В [9], [10], [11]. В качестве испаряемого анода использовались графитовые стержни марки ОСЧ 7–3 диаметром 6 мм. Камера размещалась внутри вакуумного колпака. Через смотровые окна, имеющиеся на колпаке, можно было визуально контролировать процессы поджига и горения дуги [9].

Объектом исследования служили в основном продукты испарения, образующиеся на стенках разрядной камеры и колпака, на электродах и других деталях внутри разрядной камеры и колпака. Морфология этих веществ исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-200, просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-125 и оптических микроскопов. Элементный анализ производился с помощью электронного растрового микроанализатора Vega-Teskan и элементного анализатора CHNSO Vario Micro cube (фирма Elementar Analysensysteme GmbH, ФРГ). Термогравиметрические (ТГ) и масс-спектрометрические исследования продуктов испарения выполнялись на термоанализаторе STA-409 PC Luxx, совмещенном с масс-спектрометром QMS-403 C (фирма NETZSCH,

ФРГ). Все значения массовых чисел m/e указаны в атомных единицах массы.

Рентгеноструктурные исследования производились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения.

Фуллерены из фуллеренсодержащих саж многократно (не менее 5 раз) экстрагировали свежими порциями толуола (или о-ксилола) при комнатной температуре. Полученные экстракты анализировали спектрофотометром марки Spectord M80 в видимой области в диапазоне длин волн 14000–35000 см^{-1} . В качестве стандартного образца сравнения использовали экстракт, включающий, по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии: C_{60} – 74,11, C_{70} – 23,02, C_{76+} – 2,41, C_{60}O – 0,41 масс. % [6].

Нерастворимые углеродные остатки после экстракции, называемые далее как соответствующая чернь, отделяли от жидкого экстракта фуллеренов фильтрованием, промывали ацетоном и сушили в вакууме при температуре $T = 420 \text{ K}$ в течение примерно 6 часов.

Величина выхода экстракта определялась двумя способами. В первом (весовом) методе измерялось изменение массы сажи до и после экстракции из нее фуллеренов. Во втором методе производилось сравнение оптической плотности окрашенного настоя с плотностями набора эталонных настоев, содержащих различные количества экстракта и одинаковое количество растворителя [10].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Режимы работы аргоновой дуги

В процессе исследований было установлено, что аргоновая дуга может гореть в трех различных режимах.

1. Непосредственно после нагрева и замыкания электродов при межэлектродном зазоре $d = 0,1\text{--}0,5 \text{ мм}$ реализовывался режим термокаатода. В этом случае дуга стабильно горела при почти постоянном напряжении $U = 22\text{--}23 \text{ В}$, токе разряда $I = 60\text{--}80 \text{ А}$ и неизменной величине d . Причем в процессе даже длительного горения в этом режиме никакой регулировки зазора не требовалось, поскольку высота образующегося на катоде нароста из материала анода почти в точности равнялась длине фрагмента анодного стержня, испаренного в этих условиях.

Во время формирования нароста на водоохлаждаемых стенках камеры осаждалось некоторое количество сажи. Среднюю скорость v образования этой сажи можно определить по соотношению $v = \Delta m / \Delta t$, (Δm – масса сажи, образовавшейся на стенках разрядной камеры, Δt – длительность горения дуги). На рис. 1 приведена зависимость v от давления аргона p при постоянном токе разряда $I = 50 \text{ А}$.

Как видно, максимальное значение v не превышает 17 мг/мин и с увеличением давления аргона скорость образования сажи постепенно уменьшается почти до 6 мг/мин.

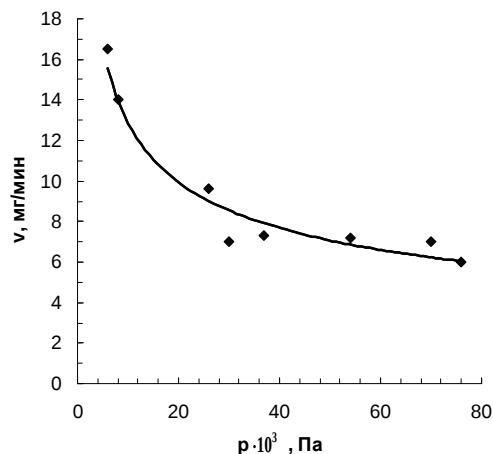


Рис. 1. Зависимость скорости образования сажи v от давления аргона

Зависимость выхода фуллеренов w от давления аргона в этом режиме носит немонокотонный характер, максимальный выход не превышает 4 масс. % (рис. 2).

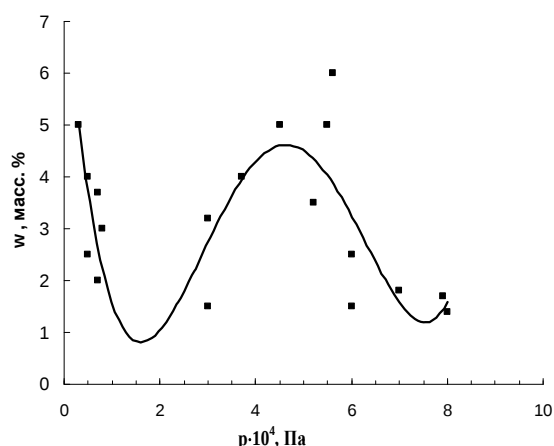


Рис. 2. Зависимость выхода фуллеренов w от давления аргона

Средняя скорость роста высоты катодного депозита (а следовательно, и скорость испарения анода) в этом режиме находилась в диапазоне 1,2–1,5 мм/мин.

2. С увеличением межэлектродного зазора до $d = 2\text{--}3 \text{ мм}$ и токах разряда $I \geq 150 \text{ А}$ визуально наблюдался переход дуги в режим с катодным пятном. При этом на катоде появлялось ярко светящееся пятно, произвольным образом перемещающееся по поверхности. Выход фуллеренов в этом режиме составлял менее 1 масс. % практически при всех исследованных давлениях аргона [10].

Такой низкий уровень выхода фуллеренов в этом режиме можно объяснить эмиссией из катодного пятна ионов углерода с аномально высокой энергией [7], которые способны разрушить образующиеся линейные и кольцевые структуры из атомов углерода в зоне их формирования [1].

В случае гелиевой дуги высокая подвижность атомов и ионов этого газа приводит к бы-

струму уменьшению энергии этих аномальных ионов. В аргоновой дуге скорость процесса передачи тепла к водоохлаждаемой стенке намного меньше и энергию аномальных ионов не удается погасить до зоны формирования фуллеренов. По этой причине образование фуллеренов в плазме дуги с катодным пятном менее вероятно, чем в плазме дуги с термокатодом. К тому же большие токи разряда могут приводить к увеличению скорости разлета углеродной плазмы [1].

3. В отдельных случаях при параметрах разряда и величине зазора, характерных для режима с термокатодом, в наших исследованиях наблюдался режим разряда с аномально высокой скоростью испарения анодного стержня (от 2,5 до 4 мм/мин). При этом в области стыка анодного стержня с катодным депозитом визуально отмечено появление небольшого ярко светящегося сгустка, вращающегося по окружности вокруг анодного стержня. По-видимому, этот режим является комбинацией режима дуги с термокатодом и режима с анодным пятном, перемещающимся по кромке анодного стержня. Причины появления подобного режима нами не были установлены.

Ожидалось, что более высокие скорости испарения анода в этом режиме могут способствовать более высокому выходу фуллеренов. Однако, как показали наши исследования, выход фуллеренов не превышал 4 масс. %, то есть он был таким же, как в режиме с термокатодом, где скорость испарения анода была почти в 2 раза меньше. Вместе с тем в катодном депозите, образующемся в этом режиме, были замечены следы фуллерита. В качестве иллюстрации на рис. 3 показан фрагмент дифрактограммы этого образования.

Наблюдаемые на дифрактограмме небольшие пики (111), (220) и (311) по своему местоположению совпадают с соответствующими рефлексами ГЦК структуры фуллерита C_{60} . Таким образом, при высокой скорости испарения анода часть молекул фуллеренов может замуровываться в депозите.

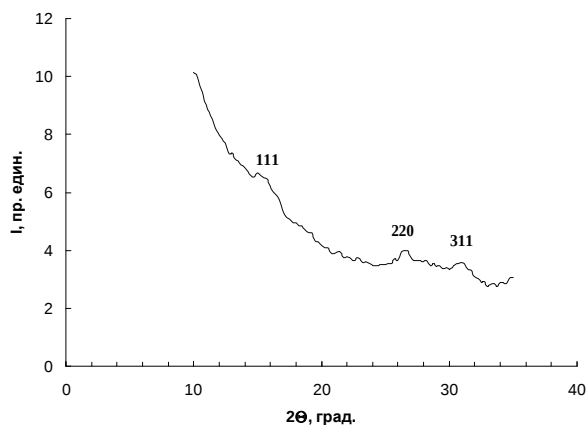


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы катодного депозита

2.2. Сравнение с гелиевой дугой

С целью сравнения в качестве буферного газа в нашей конструкции был использован гелий при сходных параметрах разряда. Было обнаружено, что напряжение горения гелиевой дуги при прочих равных условиях почти в 1,5 раза больше ($U = 30\text{--}32\text{ В}$) по причине, очевидно, более высокого потенциала ионизации атомов гелия ($\phi = 24,58\text{ эВ}$) по сравнению с аргоном ($\phi = 15,76\text{ эВ}$) и, соответственно, мощность этой дуги также намного выше. Скорость испарения анода в этих условиях составляла 4–6 мм/мин и намного превышала скорость роста высоты депозита. Поэтому в этом режиме приходилось непрерывно поддерживать величину межэлектродного расстояния. Выход фуллеренов в этих условиях составлял в среднем около 12 масс. %, что находится в хорошем согласии с литературными данными [3]. В наших условиях гелиевая дуга работала в основном только в режиме термокатода. Переход в режим с катодным пятном происходил при несколько большем, чем в случае аргона, значении межэлектродного расстояния: $d \geq 4\text{ мм}$. Кроме того, в случае гелиевой дуги выход фуллеренов в определенных пределах слабо зависел от величины межэлектродного зазора и, следовательно, от режима работы дуги. Очевидно, что решающее значение для образования фуллеренов имеют более высокие энергии электронов, ионов и атомов в углеродно-гелиевой плазме по сравнению с их значениями в углеродно-аргоновой плазме при одинаковой концентрации атомов углерода.

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы сажи, полученной в гелиевой (кривая 1) и аргоновой (кривая 2) дугах при давлении газа $p = 8 \cdot 10^3\text{ Па}$.

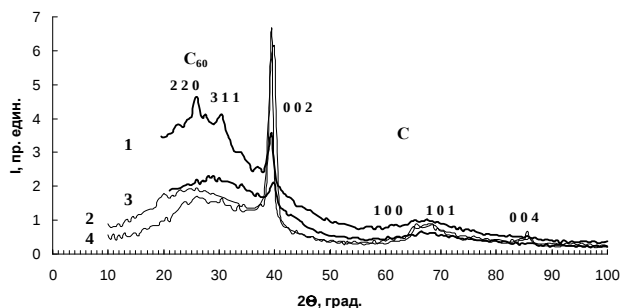


Рис. 4. Дифрактограммы сажи при $p = 8 \cdot 10^3\text{ Па}$: 1 – от разряда в He, 2 – от разряда в Ar, 3 – после экстракции фуллеренов (He разряд), 4 – после экстракции фуллеренов (Ar разряд)

Представленные данные иллюстрируют значительную разницу в составе саж от этих дуг. На кривой 1 на фоне обширного аморфного гало, простирающегося в диапазоне углов 2θ от 20° до 55° , отчетливо различаются рефлексы (220) и (311) ГЦК структуры фуллерита C_{60} и междусеточный рефлекс графита (002). Другие рефлексы графита на этой кривой практически не видны. На кривой 2 высота аморфного гало значительно

меньше (почти в 2 раза) и рефлекссы фуллерита C_{60} на ней едва заметны. При этом высота графитового пика (002), наоборот, почти в 2 раза больше, чем в гелиевой саже, и более отчетливо проявляются рефлекссы (100), (101) и (004) гексагонального графита.

Разница в высотах максимумов (220), (311) на кривых 1 и 2, по-видимому, обусловлена тем, что размер кристаллитов C_{60} , образующихся на пути пролета молекул от дуги до водоохлаждаемой стенки в гелиевой дуге, по меньшей мере существенно больше, чем их размер в условиях аргоновой дуги.

После экстракции фуллеренов из гелиевой сажи (кривая 3) фуллеритовые пики исчезают, а аморфное гало по-прежнему присутствует на дифрактограмме, хотя оно меньше по высоте. Другими словами, нерастворимому остатку сажи после экстракции фуллеренов (или фуллереновой черни), не окрашивающей растворитель в характерный при наличии фуллеренов красно-коричневый цвет [2], свойственно аморфное гало на рентгеновской дифрактограмме в области углов, характерных для фуллеренов.

Дифрактограмма аргоновой сажи после экстракции фуллеренов (кривая 4) практически не отличается от исходной кривой 2. Этот результат можно объяснить, по-видимому, незначительностью количества удаляемого вещества после этого процесса (в данном случае – порядка 1 масс. %). Полученные данные означают, что в исходной саже присутствует не менее трех различных структурных фаз: частицы фуллерита, частицы сажи графитоподобной структуры и, возможно, аморфный углерод. Две последние фазы, очевидно, не способны растворяться в органических растворителях.

Следует заметить, что только в случае аргоновой дуги в саже обнаруживается также небольшое количество частиц субмиллиметровых размеров, представляющих собой конгломерат спеченных микроскопических сфероидальных объектов. Образование зародышей и рост этих частиц можно наблюдать визуально на стыке кромки анода и депозита, то есть, вообще говоря, в периферийной части дугового разряда.

На рис. 5 приведена микрофотография фрагмента наиболее типичных таких частиц. Как видно, эти частицы состоят из большого количества сфероидальных спеченных более мелких (порядка нескольких микрон) объектов. Их химический состав следующий: 96 масс. % углерода и 4 масс. % кислорода. Наличие кислорода обусловлено, очевидно, его адсорбцией из атмосферного воздуха на поверхности этих объектов. Дифрактограмма этих частиц включает только рефлекссы (002), (100), (101) и (004) гексагонального графита и не содержит гало при малых углах (рис. 6).

Итак, в аргоновой дуге при испарении анода синтезируется еще одна (четвертая) фаза, наиболее близкая по структуре к графиту.

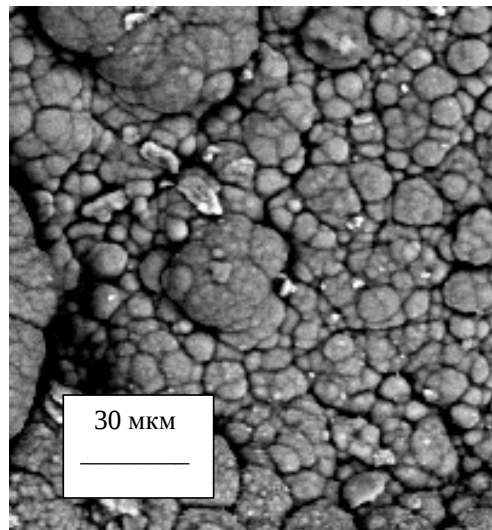


Рис. 5. Микрофотография углеродных частиц из сажи

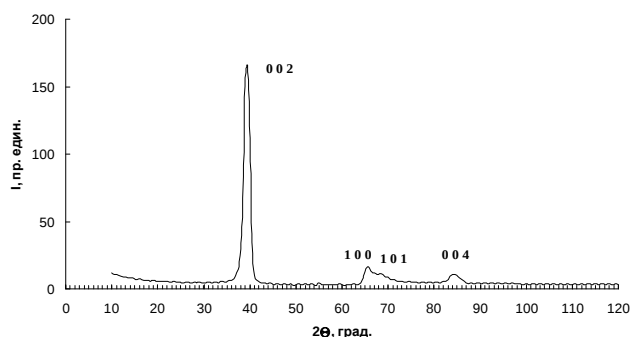


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма углеродных частиц

Для полноты картины следует упомянуть еще об одной компоненте, иногда наблюдаемой в саже при синтезе фуллеренов в аргоновом и гелиевом дуговых разрядах, а именно о волокнообразных объектах длиной порядка нескольких миллиметров и толщиной в десяток микрон [13]. По внешнему виду эти образования напоминают волокна целлюлозы [5]. С помощью электронного микроанализатора был исследован химический состав более чем в 40 точках обнаруженных объектов. Их основными компонентами являлись углерод и кислород. Относительное содержание этих элементов в волокнах изменялось в таких пределах: для углерода – от 45 до 85 ат. %, для кислорода – от 45 до 15 ат. %.

Нам не удалось установить природу этих объектов и их происхождение. В этой связи мы не можем отнести их к отдельной фазе.

2.3. Исследования аргоновой и гелиевой черней

Исследования аргоновой и гелиевой черней методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в основном подтверждают полученные данные.

На рис. 7 приведены окислительные термограммы различных черней. Как видно, температура начала окисления, характеризующая реакционную способность, повышается в ряду: ге-

лиевая обычная (полученная при стандартном межэлектродном расстоянии $d = 1$ мм [6]), аргоновая, гелиевая специальная (полученная при $d = 10$ мм [6]) черни.

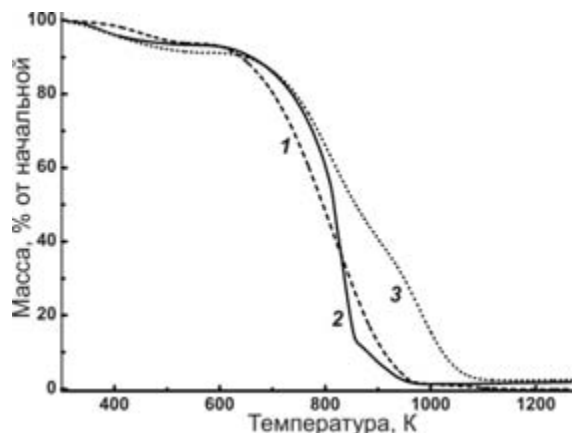


Рис. 7. Окислительные термограммы черни: 1 – гелиевая специальная ($d = 10$ мм [6]), 2 – аргоновая, 3 – гелиевая обычная ($d = 1$ мм [6])

Аргоновая чернь хотя и окисляется легче обычной, содержит после хранения на воздухе меньше адсорбированного кислорода (1,9 масс. %) по сравнению с обычной гелиевой чернью (7,1 % масс. [6]). Элементный состав аргоновой черни приведен в таблице.

Элементный состав аргоновой черни

Образец	Содержание, масс. %			
	С	Н	Аг	О
1	97,26	0,909	0,08	1,57
2	96,55	0,997	0,56	1,578
3	97,89	0,704	0,35	1,639

Следует заметить, что более высокая реакционная способность аргоновой черни по сравнению с гелиевой обычной, вообще говоря, не согласуется с наличием в ее составе достаточно большого количества частиц графита, о чем свидетельствует максимум (002) на рис. 3. Известно, что графит характеризуется низкой реакционной способностью и плохо окисляется. С этих позиций обнаруженный факт не находит объяснения и требует дополнительного изучения и интерпретации.

Масс-спектральный состав аргоновой черни иллюстрирует рис. 8. Как видно, при термодесорбции выделяются кислород (m/e 32), вода (m/e 17, 18, 1) и оксиды углерода: CO (m/e 28), CO_2 (m/e 44), причем выделение этих компонент происходит при близких температурах, что указывает, по-видимому, на смешанную (физическую и химическую) сорбцию кислорода и воды из атмосферы черню.

Заметим, что аналогичные результаты ранее были получены для гелиевых специальной и обычной черней [6].

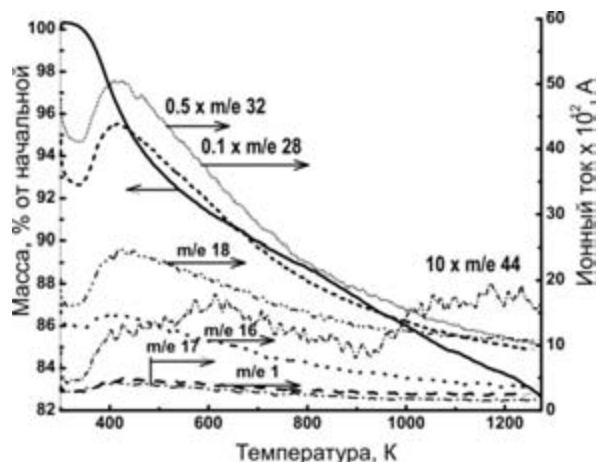


Рис. 8. Термограмма в токе аргона аргоновой черни с масс-спектральным анализом газовых продуктов

На рис. 9 приведены типичные кривые ТГ и ДСК аргоновой черни при давлениях аргона $p = 3 \cdot 10^4$ Па (кривые 1, 2) и при $p = 5 \cdot 10^4$ Па (кривые 3, 4). Анализ кривой 3 показывает, что ее можно представить как суперпозицию (сумму) трех тепловых экзоэффектов с максимумами при 750, 860 и 900 К. Тепловой эффект Q этих реакций можно оценить как площадь участка от оси абсцисс до соответствующей части кривой 3. Согласно этой процедуре были получены следующие значения Q : 12,3, 4,9 и $1,8 \cdot 10^6$ Дж/кг.

Кривая 4 на этом же рис. 9 аппроксимируется как сумма четырех тепловых экзоэффектов при 730 К ($Q = 17,6 \cdot 10^6$ Дж/кг), 840 К ($Q = 4,3 \cdot 10^6$ Дж/кг), 910 К ($Q = 2,4 \cdot 10^6$ Дж/кг) и 1005 К ($Q = 0,6 \cdot 10^6$ Дж/кг). Можно предположить, что самые низкотемпературные тепловые эффекты (при 750 и 730 К) относятся к окислению аморфного углерода, более высокотемпературные (860 и 840 К) – к окислению графитизированных частиц, и самые высокотемпературные (900, 910 и 1005 К) – к окислению графитовых частиц. Величины тепловых эффектов этих реакций, вообще говоря, подтверждают высказанное предположение.

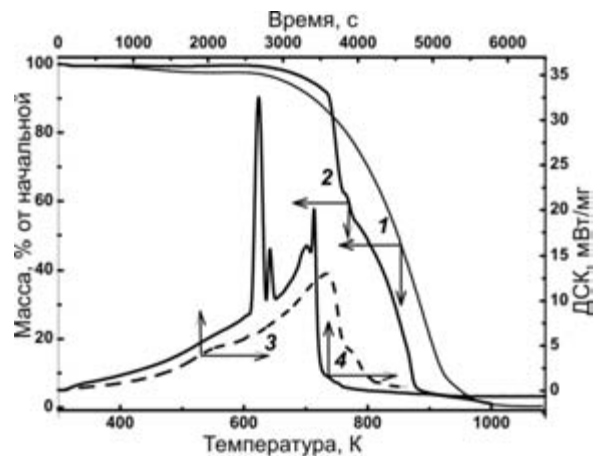


Рис. 9. Окислительные термограммы (1, 2) и кривые ДСК (3, 4) аргоновой черни: 1, 3 – $p = 3 \cdot 10^4$ Па, 2, 4 – $p = 5 \cdot 10^4$ Па

Далее полученная в наших исследованиях аргоновая чернь размещалась в различных местах внутри разрядной камеры и производилось исследование ее влияния на выход фуллеренов.

При размещении примерно 1 грамма черни внутри отверстий, просверленных в катодной пластинке или в графитовом держателе анода, выход фуллеренов составлял ту же величину, что и при отсутствии черни, то есть выход был около 3,5–4 масс. %. Затем около 10 граммов черни размещалось в графитовой кювете на дне разрядной камеры на расстоянии около 2 см от анода. При такой конструкции по мере сгорания анода происходил не только постепенный излучательный нагрев всей черни (до температуры $T \geq 1800$ К) по всей длине кюветы, но и бомбардировка ее поверхности атомами и ионами углеродно-аргоновой плазмы. После испытаний в этих условиях наблюдалось даже уменьшение выхода экстракта примерно до 1 масс. %. Мы полагаем, что в этих условиях в процессе нагрева из черни выделяются адсорбированные газы (в частности, кислород), которые и способствуют уменьшению выхода фуллеренов.

Многочисленный прогрев этой черни в условиях дугового разряда постепенно приводил к увеличению выхода до прежнего уровня. При этом на всех этапах в самой черни не было обнаружено появление молекул фуллеренов.

На рис. 10 показаны рентгеновские дифрактограммы этой черни на разных этапах ее обработки в вышеописанных условиях дугового разряда. Видно, что с увеличением времени обработки черни в дуге происходит уменьшение уровня гало в области малых углов, стабилизирующееся, в конечном счете, при некотором постоянном значении, не зависящем от времени обработки. При этом высоты максимумов, близких к рефлексам графита (002), (100), (101), (004), практически не изменяются.

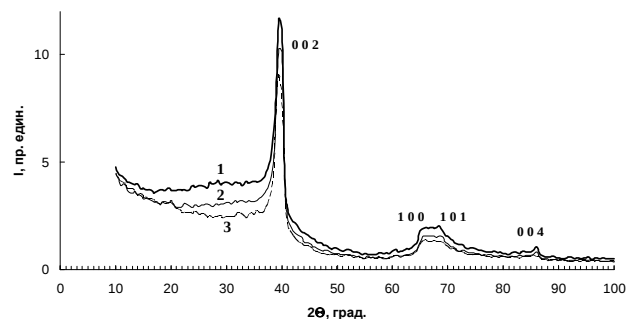


Рис. 10. Рентгеновские дифрактограммы аргоновой черни на разных этапах плазменной обработки:
1 — в исходном состоянии, 2 — после однократной обработки,
3 — после пятикратной обработки в дуге

Полученные данные указывают на то, что наблюдаемый достаточно высокий уровень рассеяния в области углов 2θ до 40° на дифрактограмме черни (см. кривые 3, 4 рис. 4 и 10) обусловлен в основном рассеянием излучения на

углеродных слабоупорядоченных структурах, возможно, частично спеченных. Такими структурами могут быть графитизированные частицы.

2.4. Исследования катодного депозита

В аргоновой дуге при всех исследованных давлениях аргона на поверхности катода напротив анода наблюдалось формирование катодного депозита в виде стержня цилиндрической формы. Средняя скорость роста высоты этого образования составляла до 1,5 мм/мин. Его удельный вес, определенный по отношению массы образца к его геометрическому объему, равнялся примерно $1,2 \cdot 10^3$ кг/м³. Это значение практически совпадает с плотностью углеродного депозита, полученного в работе [4] в схожих условиях. Визуально цилиндр-нарос представлял собой пористое образование из спекшихся частиц серого цвета. Максимально возможная длина выращенного цилиндра составляла 130 мм.

На рис. 11 представлена фотография двух депозитов, полученных в аргоновой дуге. Как видно, длина этих образований превышает 70 мм, а их диаметр близок к диаметру исходного графитового стержня.

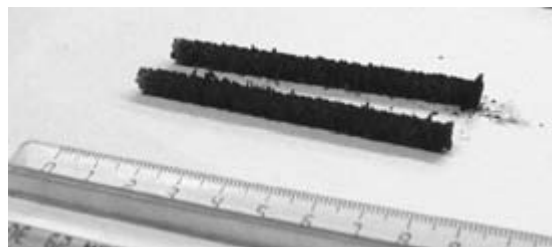


Рис. 11. Фотография катодных депозитов, полученных в аргоновой дуге

На рис. 12 представлены микрофотографии разломов двух наростов-депозитов, полученных при давлениях аргона $p = 3 \cdot 10^4$ Па (а) и $p = 1 \cdot 10^4$ Па (б). Как видно, эти образования состоят из наружной квазичилиндрической оболочки и своеобразной внутренней части. В большинстве случаев последняя представляет собой пучок почти параллельных тонких углеродных стержней диаметром около 40 мкм. Все эти стержни направлены вдоль оси симметрии нароста-депозита [12], [14].

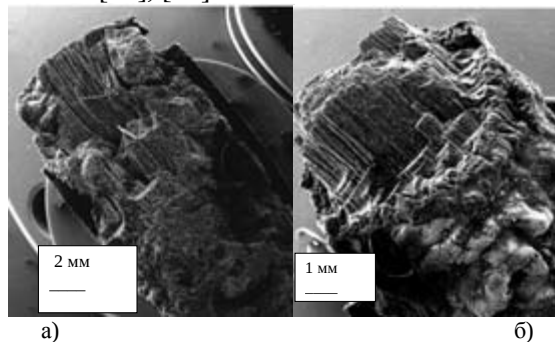


Рис. 12. Микрофотографии продольных разломов катодных депозитов: а) $p = 3 \cdot 10^4$ Па, б) $p = 1 \cdot 10^4$ Па

В наших исследованиях было установлено, что морфология и внутренняя структура наростов-депозитов в значительной степени зависела от давления p аргона в разряде. При величинах $p \geq 3 \cdot 10^4$ Па формировались наросты с рыхлой внутренней структурой и, следовательно, большой внутренней поверхностью. В частности, в них внутренние стержни легко отделялись друг от друга (см. рис. 12а). Причем в этом случае дуга горела очень стабильно, без замыканий, при неизменной величине d . Если же давление p находилось в диапазоне $(8 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4)$ Па, то наружная форма нароста заметно отличалась от цилиндрической, на ней обнаруживались большие выступы и впадины; при этом внутренняя структура нароста была намного более плотной, и смежные углеродные стержни в ней практически смыкались без зазора (рис. 12б). В этом режиме неоднократно отмечались случаи замыкания электродов из-за неравномерного роста толщины нароста-депозита по сечению.

В процессе электронно-микроскопических исследований депозитов было установлено, что при давлениях аргона $p \leq 3 \cdot 10^4$ Па внутренние стержни состоят из мелких сфероидальных образований и содержат достаточно небольшое количество многостенных нанотрубок [10]. В случае более высоких давлений аргона ($p \geq 5 \cdot 10^4$ Па) при определенных условиях образовывались стержни, которые обладали повышенной механической прочностью на излом и которые при механическом сдавливании расщеплялись на более тонкие (диаметром порядка 1 мкм) и короткие (длиной около 3–5 мм) объекты, которые, в свою очередь, распадалась на еще более тонкие образования. Сложную внутреннюю структуру этих стержней иллюстрирует рис. 13. Именно такие стержни содержали наибольшее количество многостенных нанотрубок по всей их длине. В условиях дугового разряда эти нанотрубки, по-видимому, соединялись друг с другом частицами аморфного углерода, формируя тем самым более толстые образования, видимые на рис. 13.

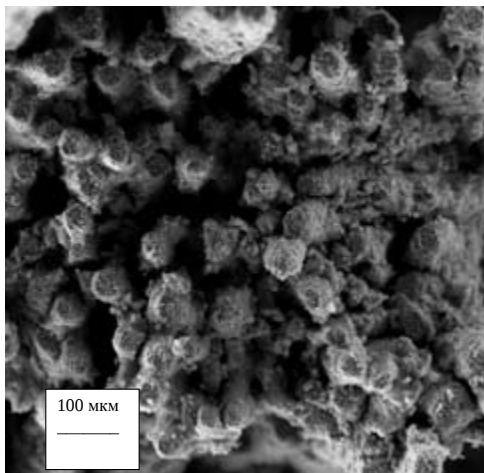
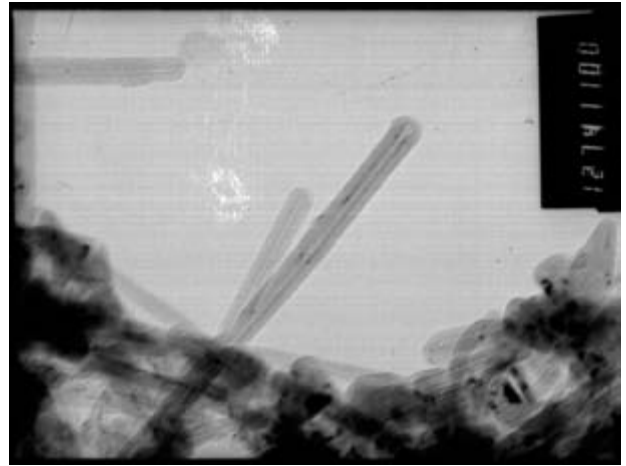
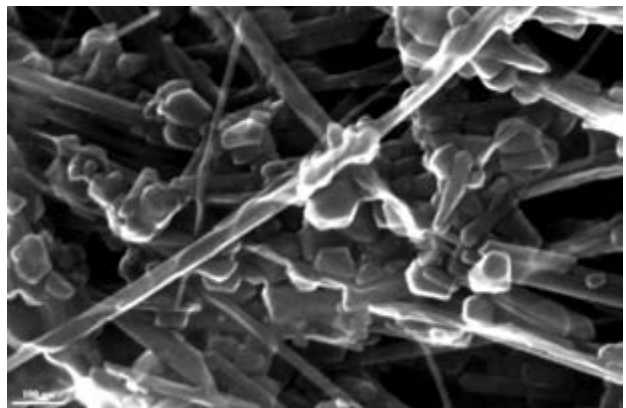


Рис. 13. Микрофотография поперечного разлома катодного депозита $p = 5 \cdot 10^4$ Па



а



б

Рис. 14. Микрофотография одного из стержней внутренней части депозита, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа

На рис. 14 представлена микрофотография одного из стержней, полученная на просвечивающем электронном микроскопе. Объект для наблюдения получен методом угольной реплики. В ряде случаев вместе с угольной репликой с поверхности образца отделялись малые фрагменты, так называемые извлечения. На представленном изображении отчетливо различаются нанообъекты в виде трубок, внешний диаметр которых составляет порядка 30 нм, а внутренний – 10 нм. Эти объекты являются, очевидно, многостенными углеродными нанотрубками. Кроме прямолинейных нанотрубок, хорошо различимых в центральной части этой фотографии, в нижней части можно различить также несколько изогнутых нанотрубок. Мы полагаем, что эти нанотрубки в процессе синтеза навивались вокруг центральной оси стержня.

Как следует из рис. 14, плотность нанотрубок в данном извлечении достаточно высокая. По нашим предварительным оценкам, их количество может достигать 40 масс. %.

Полученные результаты указывают на то, что при определенных условиях углеродный пар в

плазме обладает тенденцией к формированию волокнообразных структур на катоде в достаточно широком диапазоне поперечных размеров от нано- до микроструктур. Можно предположить, что эта тенденция реализуется в основном только при достаточно высоких давлениях аргона, то есть в условиях наиболее интенсивного охлаждения углеродных атомов и комплексов буферным газом.

Некоторые из полученных депозитов использовались вместо графитового анода. Было обнаружено, что в этом случае внутренняя структура вновь образовавшегося катодного депозита снова приобретает волокнообразную микроструктуру, но нанотрубок в его составе не обнаруживается. На стенках камеры в этих условиях образуется фуллеренсодержащая сажа с максимальным выходом экстракта около 2 масс. % [9].

Нами были проведены достаточно обширные рентгеноструктурные исследования катодных депозитов-наросов, полученных при различных давлениях аргона. Практически на всех дифрактограммах наблюдались только достаточно широкие максимумы, совпадающие по своему местоположению с рефлексами (002), (100), (101) и (004) гексагонального графита [12], [14]. Таким образом, в состав депозита могут входить графитоподобные частицы, аморфный углерод и многостенные угле-

родные нанотрубки, которые, как известно [8], характеризуются в основном рефлексами графита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован фазовый состав продуктов испарения аргонового и гелиевого дуговых разрядов. При использовании аргонового депозита в качестве анода выход экстракта фуллеренов несколько меньше, чем при использовании графитового стержня. Внутренняя часть этого депозита содержит углеродные стержни толщиной около 40 мкм, распадающиеся при механическом воздействии на более тонкие и короткие объекты. Предполагается, что этими объектами являются пучки многостенных углеродных нанотрубок. Основными газами, выделяющимися при нагреве аргоновой черни, являются пары воды, кислород и оксиды углерода. По своей сорбционной способности (содержанию кислорода) различные черни располагаются в ряд: гелиевая специальная, аргоновая, гелиевая обычная. Аргоновая сажа содержит не менее 4 структурных фаз: аморфный углерод, фуллерены, графитизированные частицы и частицы графита. Размещение аргоновой черни в разрядной камере не приводит к увеличению выхода фуллеренов, то есть фуллерены из аргоновой черни получить не удастся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Н. И., Дюжев Г. А. Кинетика углеродных кластеров в дуговом разряде от атомов к фуллеренам // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 5. С. 121–129.
2. Алешина Л. А., Подгорный В. И., Стефанович Г. Б. и др. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 9. С. 43–46.
3. Афанасьев Д. А., Богданов А. А., Дюжев Г. А. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде // ЖТФ. 1997. Т. 67. № 2. С. 125–128.
4. Золотухин И. В., Соколов Ю. В., Иевлев В. П. Структура, внутреннее трение и модуль упругости фракционного углеродного депозита // ФТТ. 1998. Т. 40. № 3. С. 584–586.
5. Йиргенсонс Б. Природные органические макромолекулы: Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 554 с.
6. Куш С. Д., Куюнко Н. С. Фуллереновая чернь: строение, свойства и каталитические приложения // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 2. С. 59–65.
7. Месяц Г. А., Баренгольц С. А. Механизм генерации аномальных ионов вакуумной дуги // УФН. 2002. Т. 172. № 10. С. 1113–1130.
8. Мурадян В. Е., Полякова Н. В., Шульга Ю. М. и др. Синтез и исследование фторированных углеродных многостенных нанотрубок // IX Междунар. конференция «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Севастополь: АНЕУ, 2005. С. 386–387.
9. Подгорный В. И. Некоторые результаты исследования распыления шунгита и графита в дуговом разряде // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2008. № 4. С. 100–106.
10. Подгорный В. И., Белашев Б. З., Киселев В. П. и др. Исследование морфологии, элементного состава и структуры продуктов распыления дугового разряда в аргоне // Материаловедение. 2007. № 9. С. 37–44.
11. Подгорный В. И., Яковлев А. Н. Некоторые особенности получения фуллеренов с помощью дугового разряда в аргоне // Материаловедение. 2005. № 9. С. 42–47.
12. Подгорный В. И., Яковлев А. Н., Белашев Б. З. О некоторых особенностях получения фуллеритов в аргоновой дуге // IX Междунар. конференция «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Севастополь: АНЕУ, 2005. С. 396–397.
13. Podgornyi V. I., Kiselev V. P., Yakovlev A. N. et al. On possible synthesis of some organic microstructures in a process of fullerene fabrication by means of argon arc discharge // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems / Ed. by B. Baronowski et al. Springer Science, 2008. P. 307–312.
14. Podgorny V. I., Yakovlev A. N., Belashev B. Z. On some special features of carbon nanostructure fabrication in argon arc discharge // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Ed. by T. N. Veziroglu et al. Springer Science, 2007. P. 745–752.