

PACS numbers: 61.48.-c, 68.37.Hk, 81.05.ub, 81.20.Ka, 81.70.Cv, 81.70.Pg, 82.80.Bg

Влияние акустического поля на содержание фуллеренов и нанотрубок в углеродном конденсате

И. В. Осипова, Е. А. Гончарова, Г. А. Глущенко*, А. В. Черепакхин*,
С. М. Жарков, Г. Н. Чурилов

*Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия*
**Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Россия*

В данной работе представлены результаты исследования влияния акустического поля на содержание углеродных наноматериалов. Синтез выполнялся в высокочастотной дуге с низкочастотной модуляцией в потоке углеродно-гелиевой плазмы атмосферного давления. Экспериментально показано, что при соответствии частоты модуляции тока дуги и частоты акустического резонанса камеры, в которой идет синтез, наблюдаются максимальный выход фуллеренов и минимальный выход нанотрубок.

У даній роботі наведено результати дослідження впливу акустичного поля на вміст вуглецевих наноматеріалів. Синтеза виконувалася у високо-частотній дузі з низькочастотною модуляцією в потоці вуглецево-гелійової плазми атмосферного тиску. Експериментально показано, що при відповідності частоти модуляції струму дуги і частоти акустичного резонансу камери, у якій іде синтеза, спостерігаються максимальний вихід фуллеренів і мінімальний вихід нанотрубок.

Influence of acoustic field on content of carbon nanomaterials is studied. Synthesis is carried out in a high-frequency arc with low-frequency modulation in a stream of carbon-helium plasma under atmospheric pressure. As shown experimentally, in the case of coincidence of frequencies of arc-current modulation and acoustical resonance of the chamber, in which a synthesis is being performed, the maximum yield of fullerenes and the minimum yield of nanotubes are observed.

Ключевые слова: нанотрубки, фуллерены, плазма, модуляция дуги.

(Получено 15 апреля 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптимальные температура и электронная концентрация, при которых скорость образования фуллеренов в плазме максимальна, составляют 2500–3500 К и 10^{16} см⁻³ соответственно [1, 2]. Содержание фуллеренов в углеродном конденсате зависит от размера этой области плазмы, которая в свою очередь зависит от размера камеры, от давления и рода газа, от тока дуги (частоты, величины). Увеличения объема плазмы с оптимальными параметрами для образования фуллеренов можно достигнуть путем осуществления питания дуги высокочастотным (ВЧ) током, а также путем возбуждения звука в камере [3]. При этих условиях величина содержания фуллеренов в углеродном конденсате, образующемся при остывании потока углеродно-гелиевой плазмы атмосферного давления, составляет 5–10 масс.% [1, 3]. В этой работе мы представляем результаты исследования процесса синтеза фуллеренов и нанотрубок в углеродно-гелиевой плазме атмосферного давления в высокочастотной дуге с низкочастотной (НЧ) модуляцией.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка, описанная в [3], была модернизирована. Размеры камеры соответствовали акустическому резонатору, настроенному на частоту 5,3 кГц при заполнении её гелием. Ток ВЧ-дуги можно было модулировать низкой частотой, в диапазоне от 0,1 до 15 кГц.

В данной плазмохимической установке при распылении графитовых электродов в ВЧ-дуге были получены: углеродный конденсат, составляющий 80 масс.% от распыляемого углерода и электродный депозит 20 масс.%. Такое низкое содержание электродного депозита объясняется использованием переменного ВЧ-тока дуги и одинаковыми термическими условиями работы электродов. Для получения углеродных нанотрубок, в качестве катализатора, использовался никель. Порошок никеля забивался в осевое отверстие углеродного стержня марки С-3 диаметром 6 мм, который служил внутренним электродом. Элементный состав образцов регистрировался методом рентгенофлуоресцентного анализа спектрометром Bruker Pioneer S4. Порошок никеля содержит: Ni — 99,19 масс.%, Cu — 0,16 масс.%, Zn — 0,14 масс.%, Si — 0,09 масс.%, Fe — 0,07 масс.%. Отношение массы вводимого никеля к углероду соответствовало 1:30. При этом содержание никеля в углеродном конденсате составило 6,3 масс.%, а в электродном депозите 0,9 масс.%. Из углеродного конденсата были выделены фуллерены и углеродные нанотрубки. Рабочими параметрами установки при синтезе являлись: ток дуги — 280 А, частота — 44 кГц, расход гелия — 8 л/мин, расход воды на охлаждение — 10 л/мин. Исследования проводились как на частоте акустического

резонанса 5,3 кГц, так и на не резонансных частотах.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические исследования показали, что большая часть углеродного конденсата полученного как с использованием ВЧ-дуго, так и ВЧ-дуго с НЧ-модуляцией, представлена в виде УНТ, содержащих металлические частицы никеля, размер которых находится в диапазоне от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров [4]. Кипячение углеродного конденсата, полученного в ВЧ-дуге, в концентрированной азотной кислоте с последующим отмыванием осадка водой позволило выделить УНТ в количестве 48 масс.% с содержанием Ni 0,1 масс.%. По результатам просвечивающей электронной микроскопии, выполненной на микроскопе JEOL JEM-2100, диаметр выделенных многостеночных нанотрубок составляет 4–5 нм, при этом количество углеродных слоев в одной нанотрубке меняется от 12 до 14. Отличительной особенностью получаемых нами нанотрубок является то, что диаметр внутренней центральной полости соответствует межслоевому расстоянию 3,34 Å (рис. 1). В [5] были обнаружены многостеночные нанотрубки с диаметром внутренней центральной полости 4 Å. Изображение полученных многостеночных УНТ можно было бы интерпре-

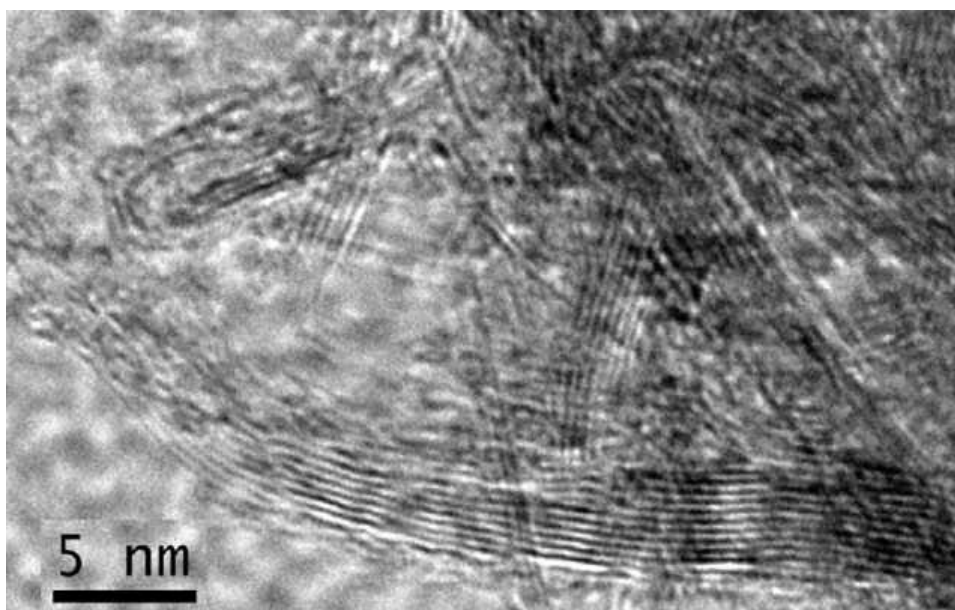


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение многостеночных УНТ.

тировать как изображение пучков ОНТ [6], однако отсутствие в КР-спектре дыхательной моды, характерной для ОНТ, не позволяет нам так интерпретировать результаты электронно-микроскопических исследований. Воздействие НЧ-модуляции с частотой 5,3 кГц на ВЧ-дугу проявилось в уменьшении содержания УНТ в углеродном конденсате до 39 масс. %.

Исследования методом окислительной термогравиметрии были выполнены на приборе NETZSCH STA 449 C, Jupiter при использовании двух тиглей для образца и эталона, изготовленных из корунда (Al_2O_3). Нагрев образцов углеродного конденсата (масса образца 2,756 мг), УНТ (масса образца 10,732 мг) и электродного депозита (масса образца 15,206 мг) выполнялся в потоке 10% O_2/Ar при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. На термограмме углеродного конденсата (рис. 2, *a*), в области от 250°C до 500°C наблюдается пик, характеризующий непрерывное окисление аморфного углерода (до 400°C) и УНТ. В области от 650°C до 900°C наблюдается пик, характеризующий окисление графитизированных частиц. Окисление частиц никеля начинается при 500°C и сопровождается постепенным увеличением наклона кривой ДТГ. Температурные интервалы окисления этих веществ совпадают с интервалами, описанными в [7]. На термо-

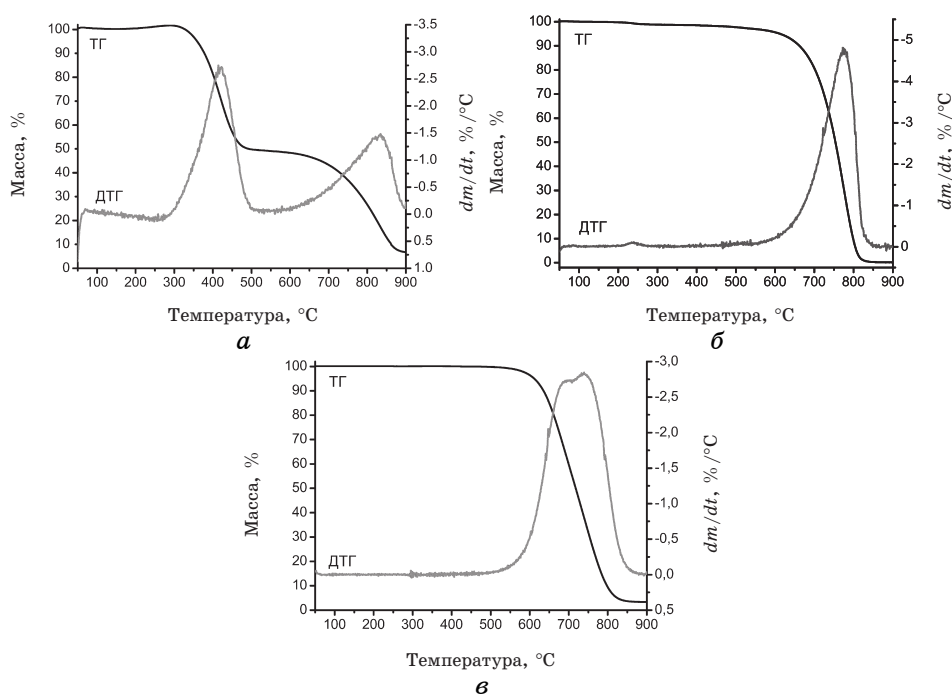


Рис. 2. Окислительные термограммы: *a* — исходного углеродного конденсата; *б* — очищенных многостеночных УНТ; *в* — электродного депозита.

грамме УНТ в области от 600°C до 850°C наблюдается один пик (рис. 2, б). Сравнение термограммы с данными [8] позволило подтвердить результаты электронной микроскопии о том, что все получаемые данным методом нанотрубки являются многостеночными. Термограмма электродного депозита характеризует процесс окисления графитизированных частиц в области от 550°C до 900°C (рис. 2, в).

Выделение фуллеренов из углеродного конденсата осуществлялось в аппарате Сокслета при использовании бензола в качестве растворителя. Для хроматографических исследований использовались толуольные растворы фуллеренов (в концентрации 1 мг/мл). Аналитические исследования были выполнены на хроматографе Agilent Technologies 1200 Series при разделении фуллереновой смеси на колонке Cosmosil «Buckyprep waters» 4,6×250 мм в потоке толуола 1,5 мл/мин.

Хроматограмма фуллереновой смеси, полученной при модуляции ВЧ-дуги частотой, соответствующей акустическому резонансу, — 5,3 кГц, — и при введении никеля в процессе синтеза, прописанная на длине волны 323 нм, представлена на рис. 3. При таких условиях синтеза зарегистрировано наибольшее количество высших фуллеренов в образующейся фуллереновой смеси. Площади пиков поглощения индивидуальных фуллеренов по отношению к общей площади поглощения всей фуллереновой смеси составляют: C₆₀ — 70,7%, C₇₀ — 20,3%, высших фуллеренов (C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂, C₈₄ и другие) — 5,8%, оксидов C₆₀ и C₇₀ — 3,2%. Сравнение относительного содержания компонентов фуллереновой смеси, полученных в ВЧ-дуге атмосферного давления при введении никеля в процессе синтеза и НЧ-модуляции ВЧ-дуги, представлены в табл.

По оптическим плотностям поглощения растворов C₆₀ и C₇₀ с учетом их экстинкций ($\epsilon_{60} = \epsilon_{70} = 30000 \text{ л/М}\cdot\text{см}$, для $\lambda = 323 \text{ нм}$ [1]) и закона Бугера–Ламберта–Бэра, были определены массы фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в растворах с заданной концентрацией. В фуллереновой смеси, полученной в углеродно-гелиевой плазме ВЧ-дуги атмосферного давления, в 1 мг содержится 0,76 мг C₆₀ и 0,24 мг C₇₀.

Установлено, что введение никеля в процессе синтеза увеличивает отношение фуллеренов C₆₀ к C₇₀ по массе на 30–35%. При НЧ-модуляции ВЧ-дуги на частоте акустического резонанса 5,3 кГц отношение фуллеренов C₆₀ к C₇₀ уменьшается на 8–9 масс.%. Отношение C₆₀/C₇₀ в фуллереновой смеси, полученной при модуляции ВЧ-дуги на частоте 5,3 кГц и при введении никеля в процессе синтеза, составляет 2,98.

НЧ-модуляция ВЧ-дуги позволяет увеличить содержание фуллеренов в углеродном конденсате. В случае, когда содержание фуллеренов без модуляции составляло 5 масс.%, введение модуляции с частотой, совпадающей с частотой акустического резонанса, позволило увеличить его до 8,4 масс.%. Кроме того, введение никеля в

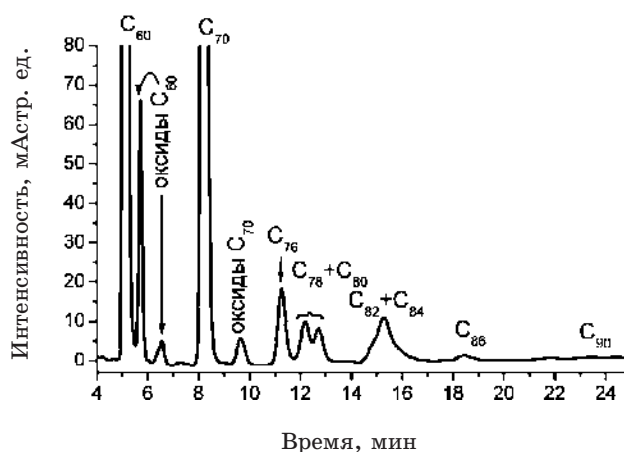


Рис. 3. Хроматограмма фуллереновой смеси ($\lambda = 323$ нм).

ТАБЛИЦА. Влияние высокочастотной (ВЧ) модуляции дуги и введения никеля на относительное содержание компонентов фуллереновой смеси ($\lambda = 323$ нм) $S_{\text{пика}}/S_{\text{общей}}$, %.

Условия синтеза в ВЧ-дуге	C_{60}	Оксиды C_{60}	C_{70}	Оксиды C_{70}	C_{76}	C_{78}	C_{80}	$C_{82} + C_{84}$	$C_{86} + C_{90}$
—	72,86	3,46	19,88	0,59	0,95	0,67	0,29	1,20	0,10
+ Ni	77,59	4,04	15,29	0,70	0,72	0,55	0,24	0,89	—
+ модуляция	70,12	4,62	20,92	0,74	1,12	0,76	0,30	1,35	0,07
+ Ni, модуляция	70,65	2,73	20,32	0,52	1,45	0,96	0,80	2,15	0,42

процессе синтеза также способствовало увеличению содержания фуллеренов в углеродном конденсате. Введение никеля в плазму дуги, модулированную резонансной частотой, позволило получить содержание фуллеренов в углеродном конденсате 9,5 масс.%. Содержание никеля в фуллеренах не превышало 0,01 масс.%.

4. ВЫВОДЫ

Влияние НЧ-модуляции ВЧ-дуги на резонансной частоте камеры выполненной в виде акустического резонатора приводит к увеличению содержания фуллеренов на 3–4 масс.%, при этом отношение C_{60}/C_{70} уменьшается на 8–9% и уменьшению содержания углерод-

ных нанотрубок на 9–10 масс. % в углеродном конденсате.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда РФФИ (проект № 08-08-00521 и № 09-03-00383). Исследования продуктов синтеза были проведены при содействии ЦКП СФУ и ЦКП КНЦ СО РАН.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Чурилов, Н. В. Булина, А. С. Федоров, *Фуллерены: Синтез и теория образования* (Ред. В. Ф. Шабанов) (Новосибирск: Изд-во СО РАН: 2007).
2. G. N. Churilov, A. S. Fedorov, and P. V. Novikov, *Carbon*, **41**: 173 (2003).
3. G. N. Churilov, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **16**: 395 (2008).
4. I. V. Osipova, N. G. Vnukova, G. A. Glushchenko et al., *Physics of the Solid State*, **51**: 1972 (2009).
5. L. C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara et al., *Nature*, **408**: 50 (2000).
6. C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier et al., *Nature*, **388**: 756 (1997).
7. B. P. Tarasov, V. E. Muradyan, Yu. M. Shul'ga et al., *ISJAE*, **6**: 4 (2002).
8. R. A. DiLeo, B. J. Landi, and R. P. Raffaele, *J. Appl. Phys.*, **101**: 064307 (2007).