

УДК 533.9.07+533.6.08

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Залогин Г.Н., Красильников А.В., Пластинин Ю.А., Рудин Н.Ф.

ЦНИИ машиностроения, г.Королёв, Московская область

[E-mail: krartur@mail.ru](mailto:krartur@mail.ru)

Аннотация

Предложен способ синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) путем сублимации смеси углеродного порошка с катализаторами в плазменном потоке инертного газа, генерируемого в ВЧ-плазмотроне. Конденсация паров углерода в фуллереносодержащую сажу проходила на холодной мишени, расположенной в рабочей камере установки. Проведены исследования состава материала, на котором конденсировался углеродный пар, на характеристики получаемых нанотрубок. В качестве таких материалов использовались металлические пластинки из нержавеющей и обычной стали, углеродная ткань, Мо, Та, Al, Cu. Показаны преимущества разработанного способа получения УНТ по сравнению с известными. Диагностика параметров струй аргоновой плазмы и плазмы с частицами углерода проводилась спектральным методом. Анализ состава синтезируемой сажи проводился современными высокоинформативными методами (рамановская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия и др.). В результате проведенных экспериментов получены образцы сажи, содержащие УНТ малого диаметра < 2 нм, характерного для однослойных нанотрубок.

CARBON NANOTUBES PRODUCTION IN A PLASMA OF HIGH FREQUENCY GAS DISCHARGE AND ITS IDENTIFICATION

A method for the carbon nanotubes (CNTs) synthesis by subliming a mixture of carbon powder with a catalyst in an inert gas plasma flow generated in the HF plasma torch is presented. A carbon vapor condensation in fullerene soot held on a cold target located in the installation chamber. The nanotubes characteristics research of the material composition on which the condensed carbon vapor produced is carried out. As such materials metal plates made of stainless and carbon steel, carbon cloth, *Mo*, *Ta*, *Al*, *Cu* are used. The advantages of the developed method for CNTs producing in comparison with the known ones are showed. The parameters of an argon plasma jet and plasma with carbon particles diagnostic was carried out by the spectral method. The composition of the synthesized carbon soot was carried out with modern highly informative methods using (Raman spectroscopy, transmission electron microscopy, etc.). In the result of the experiments the samples of the soot, containing CNTs of small diameter < 2 nm, characteristic of single-walled nanotubes, are obtained.

1. Состояние вопроса

Среди углеродных наночастиц особый интерес, с точки зрения практических приложений в высоких технологиях, представляют следующие типы углеродных наноструктур: наноалмазы, графены, карбины, фуллерены, онионы и углеродные нанотрубки.

Уже давно существует технология детонационного синтеза наноалмазов, мировое производство которых в настоящее время составляет несколько тонн в год. В отличие от этого в настоящее время не существует промышленной технологии производства

однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) в то время как именно они представляют наибольший интерес, и по оценке экспертов ведущих стран мира входят в число приоритетных для развития технологий, основанных на применении наноматериалов.

Углеродные нанотрубки были открыты на несколько лет позднее фуллеренов, в 1991 году. Их открыл японский ученый (специалист в области электронной микроскопии) Сумио Ииджима. Интересно, что в саже собранной со стенок камеры установки дугового испарения углеродные нанотрубки отсутствовали. Они были обнаружены в так называемом катодном депозите – осадке цилиндрической формы, который формировался на графитовом катоде в процессе дугового испарения [1]. Типичная установка для реализации электродугового способа получения УНТ описана в [2].

Дальнейшие исследования и усовершенствования этого способа показали, что наибольший выход нанотрубок в электродуговом способе получается в атмосфере гелия при давлении около 500 Торр. (Оптимальным давлением для формирования фуллеренов является $P \sim 100$ Торр).

Метод получения УНТ, основанный на сублимации графита при воздействии на него электронного пучка, описан в [3]. Процесс сублимации осуществляется в высоком вакууме (10^{-6} Торр). Пары конденсировались на кварцевой подложке.

Получение УНТ путем конденсации паров углерода, полученных нагревом углеродной фольги, описано в [4]. В этом случае пар осаждался на свежесколотом высокоориентированном пиролитическом графите (HORG) при вакууме 10^{-8} Торр.

Использование лазера для сублимации графита описано в [5]. Графитовая мишень помещалась в печь при $T=1200$ С в атмосфере гелия или аргона. Конденсированный материал собирался на медной охлаждаемой поверхности. Добавление в графитовую мишень катализатора (смесь равных частей Co и Ni) существенно увеличило выход и улучшило качество получаемых УНТ.

В работе [6] показано, что многослойные УНТ можно получать пиролизом бензола в присутствии водорода. Этот метод основан на пиролизе паров бензола в керамическом реакторе с центральным графитовым стержнем в присутствии водорода при $T = 1000$ С. Осаждаемый на графитовом стержне материал содержит многослойные УНТ, по структуре и качеству похожие на полученные в процессе дугового испарения.

В работе [7] описан электрохимический синтез УНТ. Он включает электролиз расплавленного хлорида лития в графитовой ячейке, где анодом был графитовый тигель, а катодом – графитовый стержень, вводимый в раствор. После пропускания тока в 30 А и ряда операций по выделению получались многослойные УНТ.

Способ получения фуллереносодержащей сажи, основанный на сублимации графиты путем его нагревания токами высокой частоты, описан в [8].

В последнее время интенсивно развивается каталитический способ получения УНТ. Он заключается в разложении углеродосодержащего вещества (например, ацетилена) в химическом реакторе с последующим осаждением углерода на специально подготовленных каталитических подложках [9].

Несмотря на большое количество описанных выше способов, для получения УНТ в промышленных масштабах, для большинства из них имеются принципиальные трудности по геометрическому и энергетическому масштабированию установок с целью промышленного получения в количествах, достаточных для практического использования. Несмотря на большой интерес к проблеме формирования УНТ в настоящее время нет общепризнанной модели их роста, что естественно затрудняет разработку технологий по их производству. Поэтому во всем мире продолжают активные поиски эффективных методов синтеза УНТ. Одним из таких методов, который разрабатывается в последнее время, является высокотемпературный плазмохимический метод, в котором для сублимации исходного углеродосодержащего вещества используется плазменный поток, генерируемый

электродуговым или высокочастотным индукционным плазмотроном (ВЧ-плазмотроном) [10-17]. Результаты исследований по синтезу однослойных УНТ, проведенных канадскими учеными в ВЧ-плазмотроне [18, 19], дали определённые обнадеживающие результаты.

Поток плазмы, генерируемый в ВЧ-плазмотроне, в силу конструктивных особенностей установки (отсутствия электродов) не содержит примесей металла электродов, характерных для электродуговых плазмотронов, и поэтому их применение предпочтительнее.

Преимуществами установок такого типа для получения наночастиц, по сравнению с наиболее распространенными электродуговыми являются:

- отсутствие ограничений по вкладываемой мощности и связанное с этим существенное увеличение производительности (возможность геометрического и энергетического масштабирования);

- возможность работы с исходными химическими веществами в различных агрегатных состояниях (порошки, газы, жидкости);

- простота подготовки смесей исходных материалов с катализаторами;

- прохождение процесса формирования наноструктур на значительном удалении от зоны воздействия высокочастотного электромагнитного поля и излучения разряда;

- возможность дистанционной диагностики основных параметров, определяющих процесс формирования наноматериалов, в частности, спектральные измерения состава и температуры газа и фуллереносодержащей смеси (через окна, имеющиеся в рабочей части установки);

- возможности оптимизации процесса за счет независимого регулирования давления, энергозатрат, соотношений расходов плазмообразующего газа, углеродсодержащего вещества и катализатора;

- квазиодномерность течения смеси газа и паров углерода (течение в канале или осесимметричной струе) в отличие от веерной струи в электродуговой установке дает возможность формирования потока, используя различные дополнительные устройства – сопла и теплообменники для формирования областей с оптимальной температурой и изменение геометрических параметров (расстояние от индуктора до сажеуловителя). В плазме ВЧ-разряда энергия (тепловой поток), подводимая к поверхности частицы от окружающего (плазмообразующего) газа, при давлении $P = 10^4$ Па составляет величину $q \sim (5-20)$ МВт/м² и возрастает с уменьшением молярной массы используемого плазмообразующего газа и с увеличением давления [20]. Эти значения существенно превышают соответствующую величину, реализуемую в установках дугового испарения или магнетронах [21]. Такие высокие значения этого параметра позволяют диспергировать в плазменном потоке самые тугоплавкие материалы.

Кроме того, физические и газодинамические особенности течения газа в таких установках и отдельных ее элементах (разрядной камере, струе и в пограничном слое около моделей) достаточно хорошо изучены [22, 23], что позволяет проводить расчетно-теоретические исследования по оптимизации процесса получения углеродных наноструктур.

Следует отметить, что разработка плазмохимических способов получения наночастиц является многодисциплинарной проблемой, включающей такие области науки как физика газового разряда, физическая и химическая кинетика, неравновесная газовая динамика, теплообмен, газовая динамика многофазных сред, физическая химия гетерогенных превращений и, возможно, многие другие. Использование для получения фуллереносодержащей сажи крупномасштабной высокотемпературной газодинамической установки с хорошо изученными параметрами и разработанным математическим обеспечением для их расчета позволит сместить акценты в сторону комплекса традиционных задач, успешно решаемых на данной установке в течение длительного времени. В то же время проведение такого рода исследований приводит к необходимости привлечения широкого круга специалистов.

2. Описание установки

Наиболее распространенная конструкция ВЧ-плазмотрона представляет собой цилиндрическую трубу (разрядную камеру) с проницаемыми для высокочастотного электромагнитного поля стенками (как правило, из кварцевого стекла), помещенную в индуктор, соединенный с ВЧ-генератором. Принципиальная схема установки, на которой получены исследуемые в данной работе наноматериалы из углерода, представлена на рис. 1, а её основные технические параметры приведены в таблице 1.

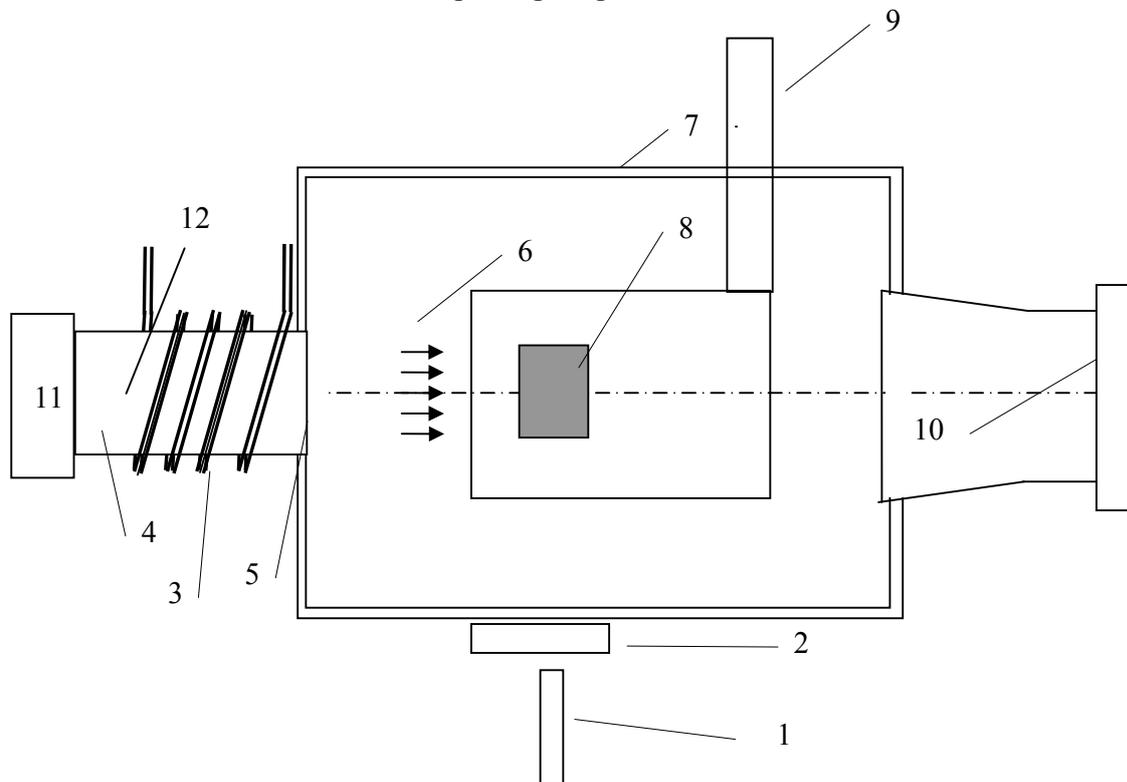


Рис. 1. Схема установки У-13ВЧП

Высокочастотный генератор и высокочастотный плазмотрон являются основными системами установки. Нагрев газа и образование плазмы происходит внутри разрядной камеры 4, помещенной внутри индуктора 3. Высокочастотный электрический ток подается от генератора на индуктор. В результате внутри разрядной камеры создается переменное электромагнитное поле с частотой 440 кГц. Это поле инициирует и поддерживает разряд в газе, подаваемом в разрядную камеру. Рабочий газ поступает в разрядную камеру через газоформирователь 11, проходит сквозь зону разряда, нагревается и затем поступает в рабочую камеру 7. Экспериментальные образцы или детали для нанесения покрытий 8 размещаются на специальной державке 9, которая вводится в высокотемпературный газовый поток 6 с помощью механизма ввода – вывода 9. Из рабочей части газ поступает в выхлопной коллектор 10. Во время калибровки установки измерительные зонды также размещаются на механизме ввода – вывода вместо моделей. В качестве разрядной камеры используются кварцевая труба. Рабочая камера снабжена специальным оптическим окном 2, через которое оптическими приборами 1 проводятся измерения температуры газа спектральными методами или поверхности исследуемого материала с помощью пирометра. Ввод порошка в плазменный поток возможен как вместе с плазмообразующим газом через завихритель или через канал, расположенный в торце разрядной камеры вблизи ее оси. Возможна также подача исходного материала ниже по потоку через специальное устройство,

расположенное между разрядной и рабочей камерами. Конструктивно оно представляет собой полое кольцо, в которое поступает исходный продукт из специального сосуда за счет перепада давления. Затем через 36 отверстий диаметром 2,5 мм, расположенных равномерно по кольцу, поступает в плазменный поток перпендикулярно направлению его движения. Это устройство используется при проведении экспериментов с материалами, имеющими меньшие энергии сублимации (испарения), чем у графита. Во всех используемых способах подачи исходный продукт поступал в плазменный поток из специального сосуда за счет перепада давления.

Таблица 1

Технические параметры установки

Напряжение, кВ	10
Мощность высокочастотного генератора, N, кВт	1000
Рабочий газ	воздух, азот, аргон, углекислый газ и др.
Размеры рабочей части, м	0.8 x 0.8 x 0.8
Частота электромагнитного поля, кГц	440
Время непрерывной работы, с	6000 и более

Установка работает в дозвуковом и сверхзвуковом режимах. Параметры газа, достигаемые на этих режимах, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры плазменных струй

Параметр	Дозвуковой режим	Сверхзвуковой режим
Число Маха, M	0,3	2,5
Температура газа в рабочей части, T, К	3000 - 10000	5000 - 10000
Расход газа, G, г/с	6 - 30	5 - 20
Давление торможения на модели, p, бар	0,01 – 1	0,03 – 0,15
Скорость потока, V, м/с	100 - 1000	2000 - 3000
Диаметр потока газа, мм	180	50

Химическая чистота воздушной плазмы подтверждена специальными спектроскопическими измерениями. За счет начальной окружной закрутки подаваемого через газоформирователь газа разряд отжимается от стенок разрядной камеры, и возникает сложная газодинамическая картина течения с рециркуляционной зоной. Полученная расчетным путем по методике [24] температура газа в разрядной камере превышает 10000К. После истечения газа из разрядной в рабочую камеру его температура в струе несколько снижается, но остается достаточно высокой (~8000-9000К вблизи оси струи) на большом расстоянии от индуктора.

Следует отметить, что ВЧ-плазмотроны и ранее использовались в технологических процессах получения мелкодисперсных порошков SiO_2 , MgO , ZrO , Al_2O_3 [25].

3. Методика и условия проведения экспериментов

Эксперименты проводились в дозвуковом потоке аргона при расходе газа $G = 10$ г/с и давлении в рабочей камере $p = 150$ мбар. Мелкодисперсный углеродный порошок с размерами частиц $d \sim 20$ мкм смешивались с катализаторами в пропорции С/катализатор $\sim 98/2$ % по весу и подавался в плазменный поток тремя различными способами, описанными выше. Расход порошка составлял $\sim 0.5 - 2$ г/с. В качестве катализаторов использовались порошки магнетита (Fe_3O_4) и соединения иттрия (Y) и кобальта (Co).

В качестве сажеуловителя использовался массивный медный диск диаметром $D = 150$ мм, расположенный торцом к вектору скорости плазменной струи. Для исследования влияния материала подложки на формирование углеродных наноструктур, кроме меди использовались пластинки из различных материалов (нержавеющая сталь, сталь, углеродная ткань, Mo, Ta, Al, Cu) размерами 19x42 мм, которые устанавливались в специальные ячейки державки, прикрепленной шпильками к массивному медному диску (рис. 2). Под державкой с сажеуловителем находился медный поддон. Сажеуловитель вводился в плазменный поток после выхода установки на заданный режим работы. После этого в плазму подавался порошок углерода с катализатором. При длительности эксперимента 20-25 с температура подложек не превышала 400^0 К. После эксперимента на поверхности сажеуловителя и поддона наблюдается напыление углеродной сажи, которая и служила предметом исследований.

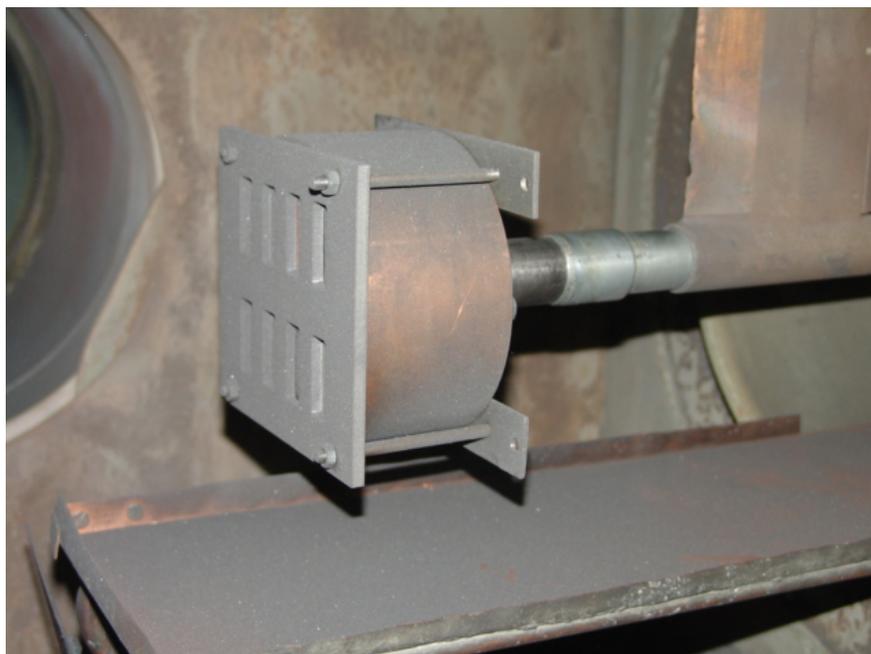


Рис. 2. Сажеуловитель с державкой для крепления образцов материалов в ячейках и поддона в рабочей части установки после проведения эксперимента

Во время всех экспериментов осуществлялась видеосъемка процесса через оптическое окно рабочей части установки. Плазменная струя аргона показана на рис. 3. На рис. 4 показана струя в момент подачи углеродного порошка в плазменный поток.

Подача графитового порошка в газ приводит к очень сильному возрастанию свечения плазмы, как внутри разрядной камеры, так и в струе, натекающей на сажеуловитель и наблюдаемой через иллюминаторы в рабочей части. При этом также наблюдается

увеличение регистрируемого тока в плазмотроне при фиксированном напряжении. Это свидетельствует об увеличении проводимости плазмы при вводе графитового порошка. Поскольку частицы графита проводимость газа увеличить не могут, то этот эффект связан по-видимому с образованием ионов C^+ и электронов.



Рис.3. Струя аргоновой плазмы



Рис.4. Струя аргоновой плазмы с углеродным порошком

4. Диагностика плазменного потока

Для диагностики параметров плазменных струй (энтальпии торможения, температуры, скорости и состава газа) на описываемой установке используется широкий арсенал методов и средств [26].

Здесь представлены результаты спектральных измерений параметров аргоновой плазмы и плазмы с частицами углеродного порошка.

Спектральная диагностика плазменного потока заключалась в определении температуры плазмообразующего газа в слое у поверхности модели как при работе с чистым аргоном, так и температуру газа и частиц при вводе углеродного порошка в струю аргона.

Для диагностики плазменной струи аргона и аргона с частицами сажи используют две системы оптических измерений:

- 1) система спектральных измерений абсолютной интенсивности излучения плазмы в области спектра 230 – 1100 нм;
- 2) система визуализации плазменного потока.

Система измерений с визуализацией потока включает в себя цифровую видеокамеру, оснащенную набором интерференционных фильтров. Камера позволяет визуализировать картину взаимодействия потока плазмы с моделью в диапазоне длин волн, соответствующих

наиболее интенсивным молекулярным и эмиссионным линиям, а также излучение частиц сажи в потоке аргона с моделью.

Система спектральных измерений включает в себя спектрометры высокого разрешения с волоконной оптикой, кварцевую линзу с фокусным расстоянием $f = 500$ мм, позиционную линейку с шаговым двигателем и закрепленным на ней объективом световода, компьютер с программным обеспечением, на вход которого подается сигнал с выхода спектрометра.

В зависимости от решаемой задачи, используют спектрометры с необходимым разрешением и диапазоном чувствительности в интервале длин волн от 230 до 1100 нм и временем регистрации спектра от 3 мс до 60 с. Кварцевая линза находится на двойном фокусном расстоянии от осевой линии модели и проецирует изображение плазмы в масштабе 1:1 на площадь торца световода. При этом ось визирования проходит параллельно площади модели и перпендикулярно ее оси на расстоянии до 15 мм от модели.

Позиционная линейка с шаговым двигателем и закрепленным на ней световодом обеспечивает сканирование потока в выбранном сечении в направлении от модели. Минимальный шаг сканирования 5 мкм, общий диапазон – 20 мм. Угловое разрешение объектива $6 \cdot 10^{-2}$ рад, а пространственное разрешение при сканировании составляет величину $0,6 \pm 0,2$ мм.

Температура плазмы без частиц определялась по относительной интенсивности линий Ag, зарегистрированных в процессе проведения экспериментов. Типичный спектр излучения плазмы Ag на расстоянии ≈ 5 мм от поверхности модели приведен на рис. 5, а при вводе частиц сажи – на рис. 6.

Температура определялась по отношению интенсивности излучения выбранных для диагностики пар линий $J^{(i)} / J^{(k)}$.

$$T = \frac{E_2^{(k)} - E_2^{(i)}}{\ln \left[\frac{J^{(i)} \cdot \lambda_i^3 g_i^{(k)} f_{12}^{(k)}}{J^{(k)} \cdot \lambda_k^3 g_i^{(i)} f_{12}^{(i)}} \right]} \quad (1)$$

Здесь λ - длина волны линии Ag в нм, E_2 – энергия верхнего уровня линии в эВ, g_1 и g_2 – статистические веса нижнего и верхнего уровней, f_{12} – сила осциллятора линии при переходе между верхним уровнем 2 и нижним - 1.

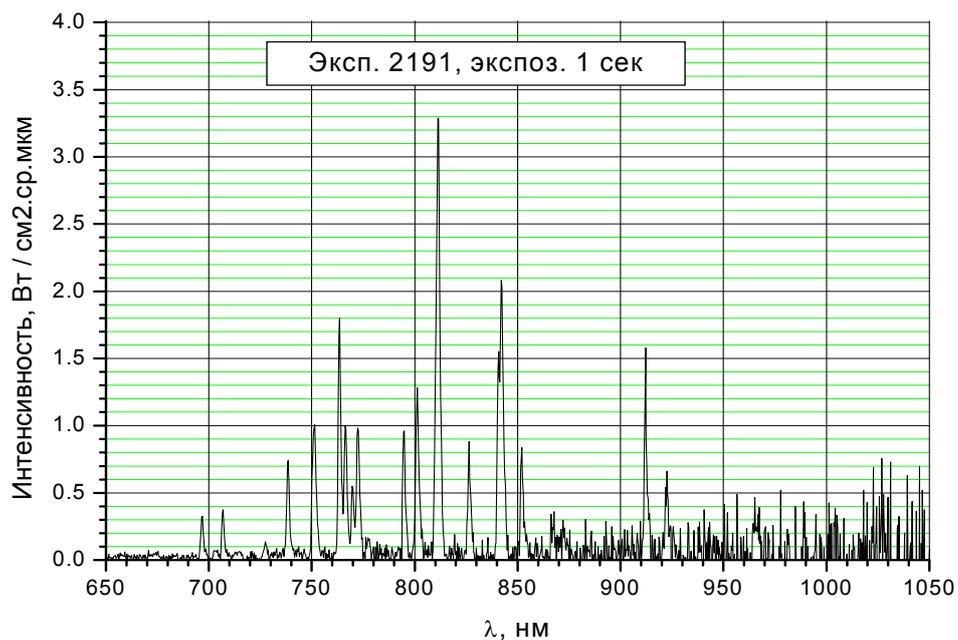


Рис.5. Яркость излучения плазмы аргона в эксперименте на расстоянии 5 мм от поверхности модели ($N = 100$ кВт)

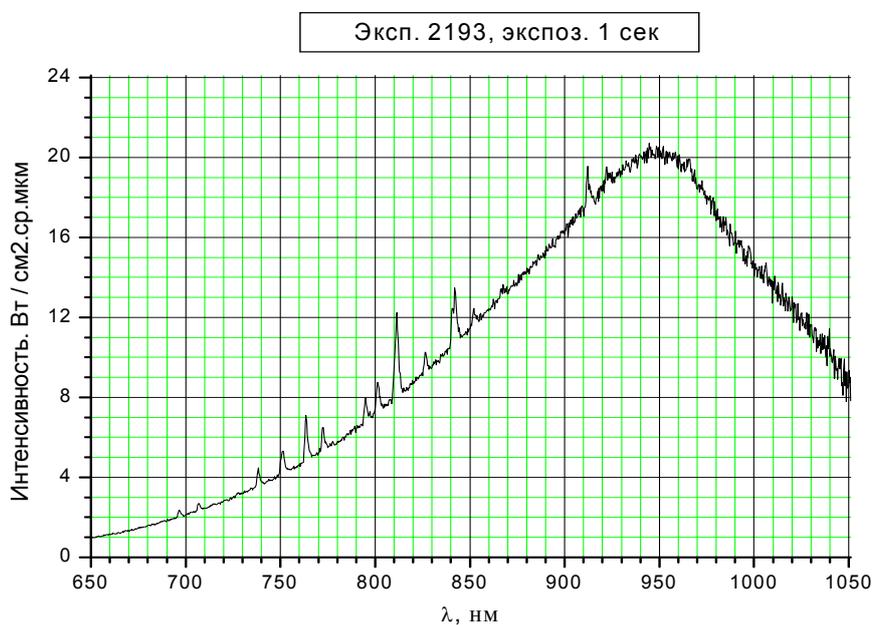


Рис.6. Яркость излучения плазмы аргона с частицами углерода на расстоянии 5 мм от поверхности мод

Для определения температуры частиц использовался закон смещения Вина. В результате проведенных спектральных исследований получены следующие основные результаты:

Анализ экспериментальных данных показал, что температура плазмы Ar при энерговыделении $N = 100$ кВт, определенная по формуле (1) на расстоянии от 5 до 10 мм от поверхности торца модели, составляет $T = 6500 \pm 300$ К. Температура аргона в потоке с частицами сажи также составляет $T = 6500$ К, а частицы сажи имеют температуру $T = 3100$ К. Это значение хорошо согласуется с данными расчетов, проведенных в [20]. Эти измерения показывают, что введение углеродного порошка не охлаждает плазменный поток.

5. Результаты диагностики получаемой сажи

При проведении диагностики состава получаемой сажи использовались современные методы: рентгеновский фазовый анализ, фотолюминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия). Типичные спектры фотолюминесценции образцов сажи представлены на рис. 7.

Эксперимент 2590, люминесценция.

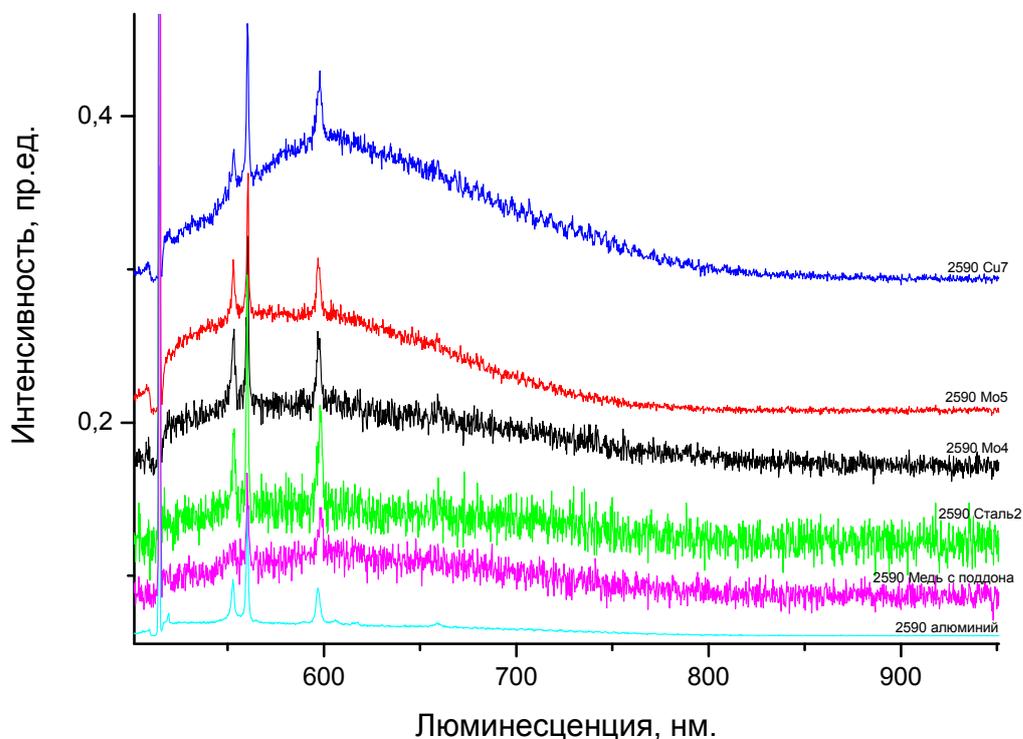


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции сажи осажденной на различных материалах

Анализ спектров люминесценции показал, что исследуемый материал, в основной своей массе люминесцирует под воздействием лазерного луча. Эта люминесценция связана как с адсорбцией примесных веществ на поверхности материала, так и продуктами, полученными в самом материале.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) представлены на рис.8-10.

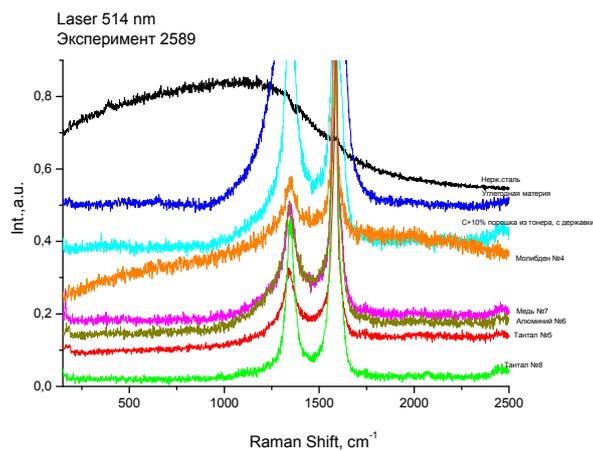


Рис. 8. Рамановские спектры сажи, полученной в ВЧ-плазмотроне на различных подложках

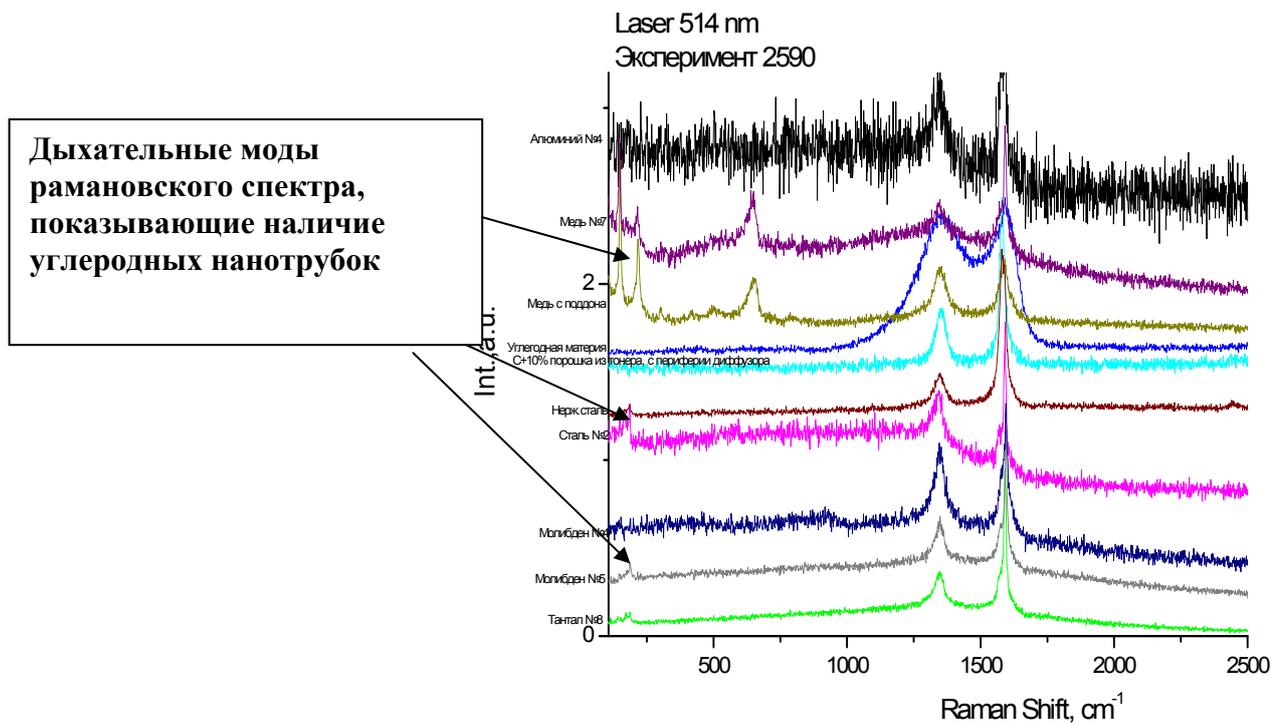


Рис.9. Рамановские спектры сажи, полученной в ВЧ-плазмотроне на различных подложках

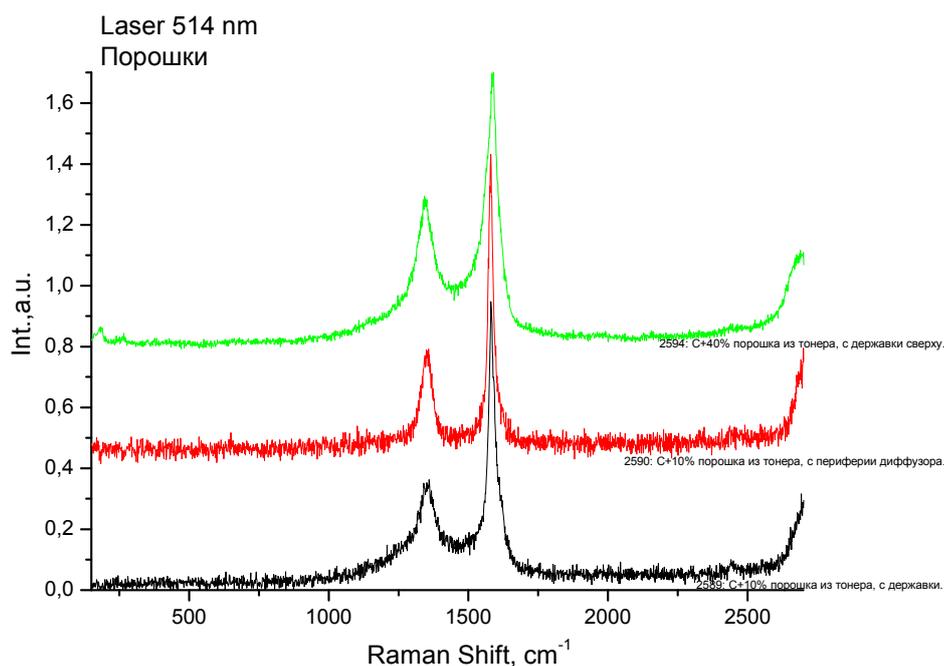


Рис. 10. Рамановские спектры сажи, полученной в ВЧ-плазматроне на различных подложках

Анализ спектров КРС, полученных в результате синтеза в высокочастотном плазматроне материала показал, что в случае использования гептана без катализатора углеродные нанотрубки не образуются (в пределах обнаружения метода, который составляет 1 – 5%). Использование же катализатора при распылении графита приводит к образованию на подложках двустенных (возможно и одностенных) и многостенных углеродных нанотрубок (о чем свидетельствуют линии дыхательных мод в области до 200 см^{-1} на рисунках). Фуллерены и карбин в заметном количестве не обнаружены ни в одном материале. При анализе образцов сажи установлено, что наибольшее количество многостенных углеродных нанотрубок наблюдается в эксперименте с образованием сажи на медном сажеуловителе. Отсутствие фуллеренов в полученной саже связано с высокой температурой газа. Их образование может происходить только ниже по потоку, когда температура газа снизится до уровня $2500 - 2000\text{ К}$.

Согласно данным, приведенным в обзоре [27], радиальная или, как ее еще называют, дыхательная мода, расположенная в области $\Delta\nu = 150 - 200\text{ см}^{-1}$, содержит важную информацию о распределении по диаметрам однослойных нанотрубок. Диаметр этих трубок d можно оценить по частотному сдвигу радиальной моды, используя соотношение [28].

$$d = 223.75 / \Delta\nu$$

Здесь $\Delta\nu$ – сдвиг частоты КР в обратных сантиметрах, d – диаметр ОСУНТ в нанометрах. В работе [29] вместо 223.75 используется коэффициент 248, который, по мнению авторов, дает лучшее согласие с экспериментальными данными.

Результаты экспериментов с получением нанотрубок путем конденсации паров углерода на различных подложках дали новые результаты как качественного, так и количественного характера. В составе сажи, сконденсировавшейся на медной подложке, как

находящейся на медной модели в потоке, так и на поддоне, расположенном под моделью, наблюдаются три достаточно ярко выраженных пика на частотах $\Delta\nu = 153, 217$ и 642 см^{-1} (рис.9). Диаметры нанотрубок, определенные по приведенной формуле с коэффициентом 248 равны 1.62, 1.14 и 0.39 нм соответственно. Последнее значение соответствует минимально возможному диаметру ОСУНТ. Пики меньшей интенсивности наблюдаются также на тантале, алюминии, молибдене и стали. Они состоят из совокупности линий. Максимальные значения сигнала приходятся на частоту $\Delta\nu = 184 \text{ см}^{-1}$ ($d = 1.35 \text{ нм}$). Линии с частотой 642 см^{-1} на других материалах не наблюдаются.

Обычно [27] трубки малого диаметра $d < 2 \text{ нм}$ относят к однослойным. Многослойные трубки имеют существенно большие диаметры $d = 10\text{-}30 \text{ нм}$. Трубки такого диаметра, согласно [27] не могут исследоваться методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

В работе [18] углеродные нанотрубки получали в плазме ВЧ-разряда и их анализ проводился методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием лазера с длиной волны $\lambda = 514.5 \text{ нм}$ (такой же, как в данной работе). Типичный рамановский спектр полученной сажи показан на рис.11.

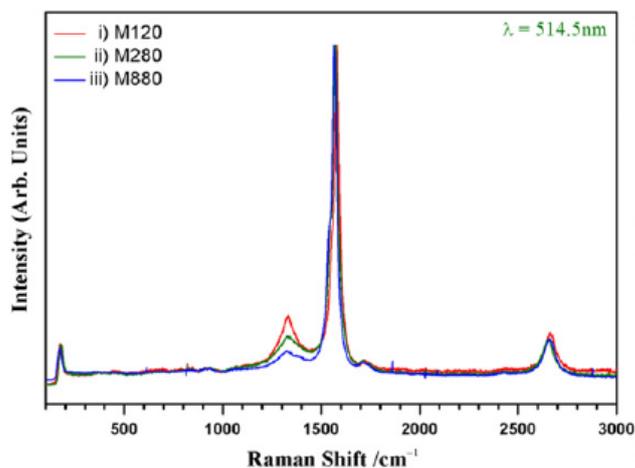


Рис.11. Рамановский спектр сажи из работы [18]

Спектр, приведенный на этом рисунке, полностью согласуются со спектрами на рис. 8 и 9. На всех рисунках имеются два основных максимума $\Delta\nu = 1350 \text{ см}^{-1}$ (D-мода) и $\Delta\nu = 1580 \text{ см}^{-1}$ (тангенциальная G мода) и более слабые пикеты при $\Delta\nu < 200 \text{ см}^{-1}$ (дыхательная мода). В работе [18] имеющийся максимум при $\Delta\nu = 120 \text{ см}^{-1}$ (диаметр трубки $d \approx 2 \text{ нм}$) однозначно интерпретируется как наличие ОСУНТ.

Таким образом, на формирование и рост углеродных нанотрубок влияние оказывает не только состав катализатора присутствующего в газовой фазе, но и материал подложки на которой конденсируются пары углерода.

Изучение тонкой структуры образцов осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) при ускоряющем напряжении 160 кВ с использованием просвечивающего микроскопа JEM-2010, имеющего разрешение по линиям кристаллической решетки 0.145 нм. Для проведения элементного анализа образцов методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS) данный микроскоп оборудован системой INCA Energy Oxford Instruments.

Образцы для электронно-микроскопических исследований готовились при ультразвуковом диспергировании снятых с подложки образцов сажи в спирте. После диспергирования полученная взвесь наносилась на медную сетку, покрытую аморфной

углеродной пленкой. Результаты ПЭМ показаны на рис.12 для случая, когда углеродный порошок подавался через завихритель и рис.13, когда использовался медный сажеуловитель.

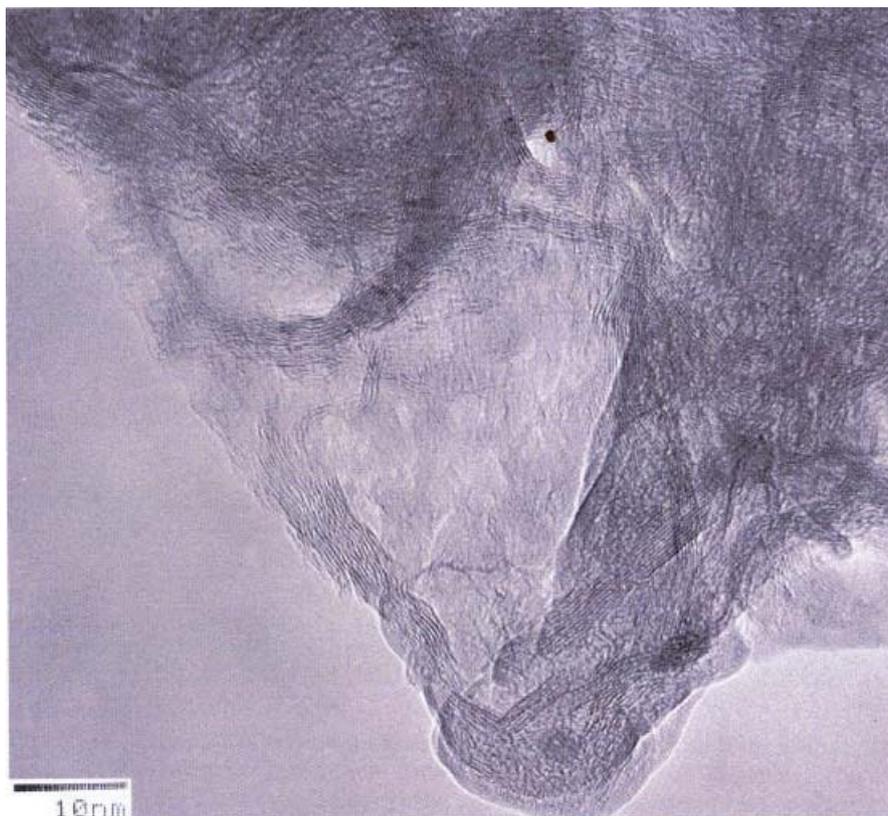


Рис.12. Графитовые пакеты на ПЭМ изображении образца сажи

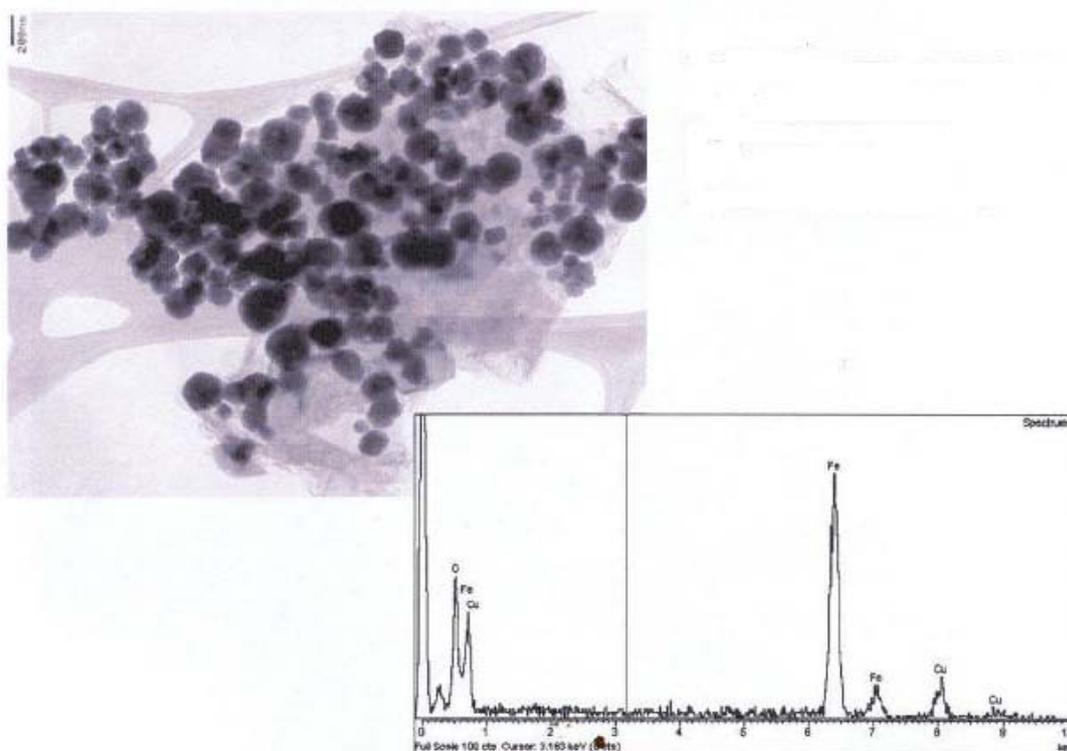


Рис.13. ПЭМ изображение частиц сажи (сверху) и EDS спектр от отдельной наночастицы

На рис. 13 представлены частицы образца сажи, содержащие кроме разупорядоченного графита наночастицы оксида железа. Внизу EDS спектр от отдельной наночастицы.

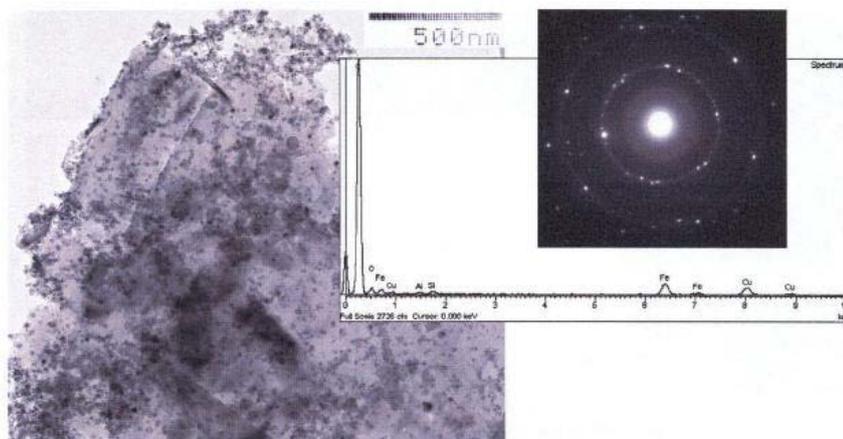


Рис.14. Электронно-микроскопическое изображение частиц образца сажи, микродифракционная картина и типичный EDS спектр

На рис.14 представлено типичное электронно-микроскопическое изображение частиц сажи, микродифракционная картина и типичный EDS спектр от образца сажи (*Cu* пики обусловлены медной сеткой). Основное структурное состояние – переплетенные графитовые пакеты, между которыми располагаются частицы карбида железа.

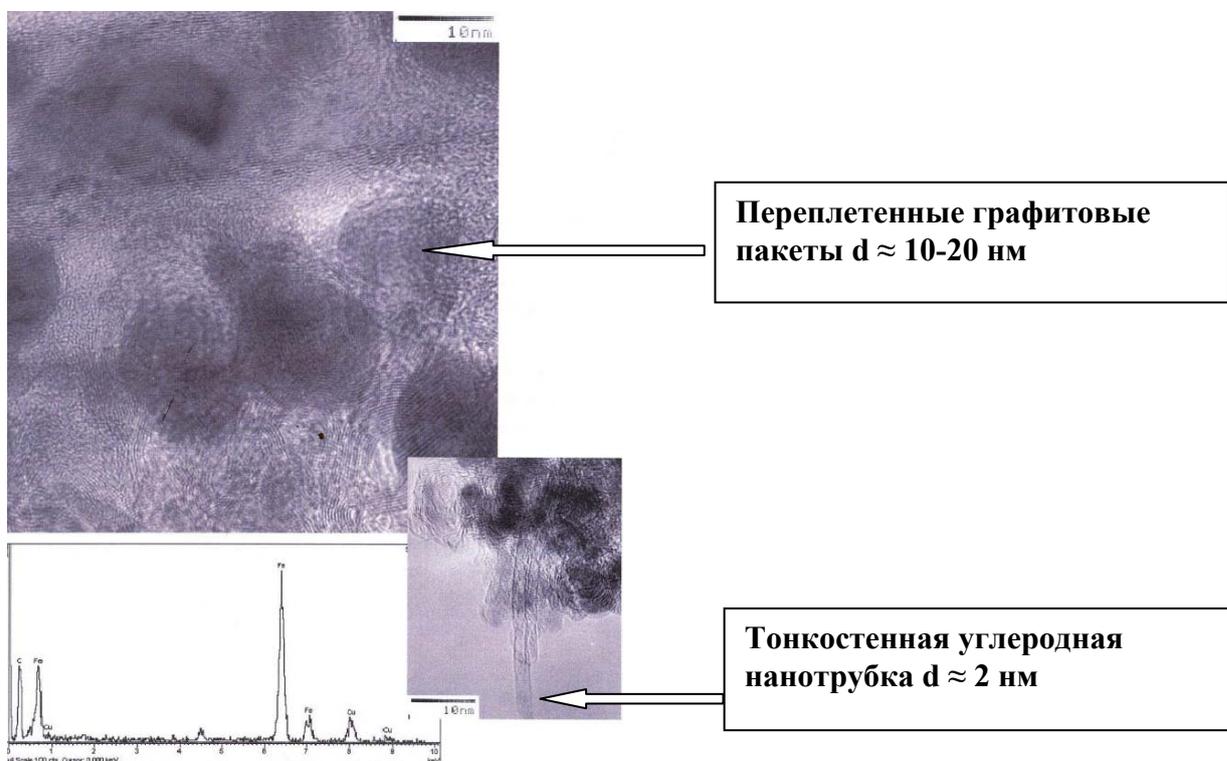


Рис.15. Микрофотография углеродных наноструктур, полученных в ВЧ-плазмотроне

На рис. 15 представлено типичное ПЭМ изображение образца сажи с EDS спектром от отдельной железосодержащей частицы. На рисунке видны круглые наночастицы железа или карбида железа размерами порядка 20 нм. Нижнее ПЭМ изображение показывает тонкостенные нанотрубки, найденные в образце сажи, синтезированной в ВЧ-плазмотроне.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов (г. Троицк, Московская область) Высыкайло Ф.И., Денисову В.Н., Кириченко А.Н., Татьянину Е.В., проводивших анализ синтезированной в ВЧ-плазмотроне фуллереносодержащей сажи.

Выводы

1. Разработан плазмохимический способ получения фуллереносодержащей сажи, содержащей углеродные нанотрубки (УНТ). Способ основан на сублимации смеси углеродного порошка с катализаторами в плазменном потоке инертного газа, генерируемого в ВЧ-плазмотроне. Конденсация паров углерода в фуллереносодержащую сажу проходит на холодной мишени, расположенной в рабочей камере установки.
2. Разработан и реализован способ спектральной диагностики параметров плазмы аргона с частицами углерода.
3. Анализ состава сажи, синтезированной в ВЧ-плазмотроне, при конденсации паров углерода на различных материалах, с использованием метода комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) показали, что положения пиков дыхательных мод спектра на различных материалах соответствуют различным длинам волн. Т.е. диаметры получаемых нанотрубок зависят не только от состава используемого катализатора, но и от материала, на котором происходит конденсация углеродного пара.
4. Положения максимумов излучения дыхательных мод спектра свидетельствует о наличии в полученной саже УНТ с диаметром меньшим 2 нм. Такие диаметры обычно приписывают одностенным углеродным нанотрубкам.
5. Изучение тонкой структуры образцов на просвечивающем электронном микроскопе и их элементного анализа методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показало, что основным структурным компонентом сажи являются переплетенные графитовые пакеты размером 10-20 нм, между которыми располагаются частицы карбида железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №10-08-699а.

Библиографические ссылки

1. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Москва: Техносфера, 2003.-336 с.
2. Saito Y., Nishikudo K., Kawadata K., Matsumoto T. Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc-discharge. J. Appl. Phys., 80, 3062 (1996).
3. Kosakovskaja Z. Ja., Chernozatonskii L.A., Fedorov E.A. Nanofilament carbon structures. JETP Letters, 56, 26 (1992).
4. Ge M., Sattler K. Vapor-condensation generation and STM analysis of fullerene tubes. Science, 260, 515 (1993).
5. Guo T., Nicolaev P., Rinzler A.G. et al. Self assembly of tubular fullerenes. J. Phys. Chem., 99, 10694 (1995).
6. Endo M., Takeuchi K., Igarashi S. et al. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). L. Phys. Chem. Solids, 54, 1841 (1993).

7. Hsu W.K., Hare J. P., Terrenes M. et al. Condensed phase nanotubes. *Nature*, 377, 687 (1995).
8. Патент № 2266866. Установка для получения фуллереносодержащей сажи. ЦНИИмаш. Приоритет от 27 января 2004 г.
9. Ткачев А. Г. и др. "Проблемы организации производства углеродных наноматериалов каталитическим пиролизом углеводородов". Труды конф. "Нанотехнологии-производству", 2005, с.53-59:
10. Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжев Г.А. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов // ЖТФ, 2000, Т. 70. Вып.5. С.1-7.
11. Залогин Г.Н., Кислов В.В., Кнотько В.Б., Парфенов В.Н. Использование мощных высокочастотных индукционных плазмотронов для синтеза углеродных наноструктур// Докл. конф. «Нанотехнологии производству 2005», 30 ноября-1 декабря 2005 г., г. Фрязино.
12. Власов В.И., Залогин Г.Н., Красильников А.В., Кусов А.Л., Погорнева Т.М. Использование высокочастотных индукционных плазмотронов для промышленного получения наноструктурированных материалов и нанесения покрытий. «Интеграл» Из-во ООО «Энергоинвест». № 1(45) январь-февраль 2009 г. с. 16-18.
13. Vlasov V.I., Zalogin G.N., Krasilnikov A.V., Kusov A.L. High frequency induction plasmotron application for various types nanostructure materials and coverings production. 3- rd EUCASS 2009. Versailles, France, 6-9 June. 2009.
14. Райкунов Г.Г., Залогин Г.Н., Красильников А.В. Получение наноструктурированных материалов и покрытий в потоке ВЧ-плазмотрона. Актуальные проблемы авиационных и аэрокосмических систем. Процессы, модели эксперимент. № 1(30), 2010 г. Казанский гос. Тех. Ун-тет. г. Казань. С.84-99.
15. Патент RU 2423318 С2. Способ получения фуллереносодержащей сажи и устройство для его осуществления. ЦНИИмаш. Опубликовано 10.07.2011. Бюл. №19.
16. Амиров Р.Х., Асиновский Э.И., Исакаев Э.Х., Киселёв В.И. Установка для синтеза углеродных нанотрубок на базе плазмотрона с расширяющимся каналом выходного электрода // Тез. XXII Межд. конф. "Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество", 1-6 марта 2007, п. Эльбрус, Кабардино-Балкарская респ., Россия.
17. Marković Z., Todorović- Marković B., Mohai I., Károly Z., Gál L., Föglein K., Szabó P.T., Szépvölgyi J. Optimization of fullerene synthesis in RF thermal plasma. // Fifth General Conference of the Balkan Physical Union, August 25-29, 2003, Vrnjačka Banja, Serbia and Montenegro.
18. Keun Su Kim, German Cota-Sanchez, Christopher T Kingston et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(2007), 2375-2387.
19. Keun Su Kim, Matey Imris, Ali Shahverdi et al. Single-Walled Carbon Nanotubes Prepared by Large-Scale Induction Thermal Plasma Process: Synthesis, Characterization, and Purification. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 4340-4348.
20. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л. Сублимация частиц углерода в плазменном потоке, генерируемом в высокочастотном индукционном плазмотроне // ЖТФ, 2007, Т. 77. Вып.1. С.1-7.
21. Митин А.В., Митин В.С., Шарипов Э.И. // Сб. докл. Межд. Научн.-практической конф. "Нанотехнологии - производству", Фрязино, 2004, с. 154-167.
22. Власов В.И., Залогин Г.Н., Землянский Б.А. Применение высокочастотных индукционных плазмотронов при испытаниях высокотемпературных материалов и покрытий. Интенсификация технологических процессов: материалы, технологии, оборудование. Из-во ООО «Наука и технологии» 2009. №3, с. 32-43.
23. Власов В.И., Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. Методика и результаты экспериментального определения каталитической активности материалов при высоких температурах // Изв. РАН. МЖГ. 2003. № 5. С. 178-189.
24. Власов В.И. Теоретические исследования течения высокотемпературного газа в разрядной и рабочей камерах ВЧ-плазмотрона // Космонавтика и ракетостроение. 2001. № 23. с. 18-26.
25. Дресвин С.В., Паскалов Г.З. Основные технологические применения высокочастотных плазмотронов // XI Всесоюз. Конф. "Применение токов высокой частоты в электротехнологии". Тез. Докл., ч. 1, Ленинград, 1991, с. 12-13.

26. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кнотько В.Б. Диагностика неравновесного плазменного потока высокочастотного индукционного плазмотрона с применением двойного каталитического зонда. Космонавтика и ракетостроение. 2000. № 1. с.22-32.
27. Воробьева А. И. Аппаратура и методы исследований углеродных нанотрубок. УФН, т. 180, № 3, 2010, с. 265-288.
28. Bandow S. et al. Phys. Rev. Lett. 80 3779 (1998).
29. Jorio A. et al. Phys. Rev. Lett. 86 1118 (2001).

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2011 г.