

02;04;12

Исследование воздействия сверхвысоких давлений на углеродные нанотрубы

© А.М. Германский, Г.А. Дюжев, Д.В. Новиков,
В.М. Ойченко, Ю.П. Удалов

С.-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
С.-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. А.М. Бонч-Бруевича

Поступило в Редакцию 3 сентября 1998 г.

Исследуется возможность получения технических алмазов в аппаратах сверхвысокого давления при использовании в качестве сырья материала катодного депозита, образующегося при получении фуллеренов в дуговом разряде. Показано, что углеродные наноструктуры, присутствующие в катодном депозите, увеличивают число центров кристаллизации алмазов по сравнению со стандартным графитом.

Одним из перспективных практических применений фуллеренов является производство технических алмазов. Известно, что добавка фуллеренов в стандартную графитовую смесь, используемую для синтеза алмазов при сверхвысоких давлениях, увеличивает выход алмазов и сдвигает кривую распределения частиц по размерам в сторону ультрадисперсности.

Углеродные нанотрубы, обнаруженные экспериментально в 1991 г. [1], сразу вызвали повышенный интерес исследователей из-за наличия у них уникальных электрических [2] и механических [3,4] свойств.

Целью настоящей работы является изучение перспективности использования нанотруб при производстве искусственных алмазов.

Основным способом получения нанотруб, имеющим практическое значение, является испарение графита в дуговом разряде. Нанотрубы и другие наноструктуры входят составной частью в так называемый катодный депозит (или катодный "гриб"), "вырастающий" на катоде в процессе горения разряда. Образование этих структур происходит из атомизированного углерода [5,6] в условиях высоких температур по-

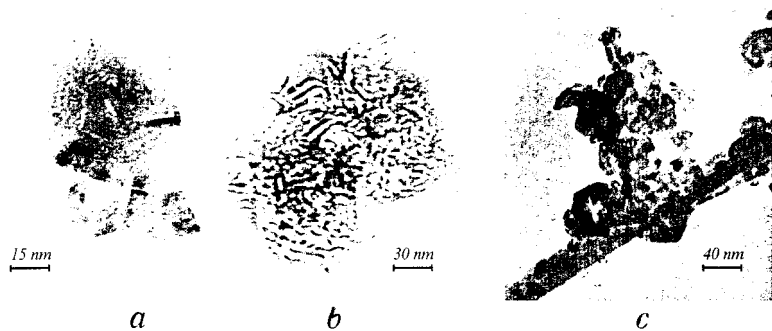


Рис. 1. Электронные микрофотографии некоторых наноструктур катодного депозита: *a* — полиэдрические структуры, *b* — скопление нанотрубок, *c* — нанотрубка с наростом.

верхности катода (более 4000 К) и интенсивной бомбардировки ионами, приходящими из плазмы на катод и ускоренными на прикатодном падении потенциала.

В работе использовался катодный депозит, полученный на промышленных установках для получения фуллеренов компании "Фуллереновые технологии" (г. Санкт-Петербург). Параметры разряда были следующими: ток 180 А, давление гелия 90 Torr, межэлектродное расстояние 5 мм. Полученные депозиты измельчались в шаровой мельнице до порошка с размером частиц менее 100 μm . По данным рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии наноструктуры составляли значительную часть измельченного порошка.

Порошок обрабатывался в аппарате сверхвысокого давления при следующих параметрах: температура 1400°C, давление 5 GPa, время обработки 30 с.

Анализ исходных порошков и продуктов, полученных в результате воздействия высоких температур и сверхвысоких давлений, выполнялся на растровом электронном микроскопе Super SEM (фирма Ahashi), просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100Л и рентгеновском дифрактометре ДРОН-04 на $\text{Cu } K_{\alpha}$ излучении при напряжении 40 kV и токе 20 mA.

Несколько типичных наноструктур, содержащихся в исходном порошке, приведены на рис. 1.

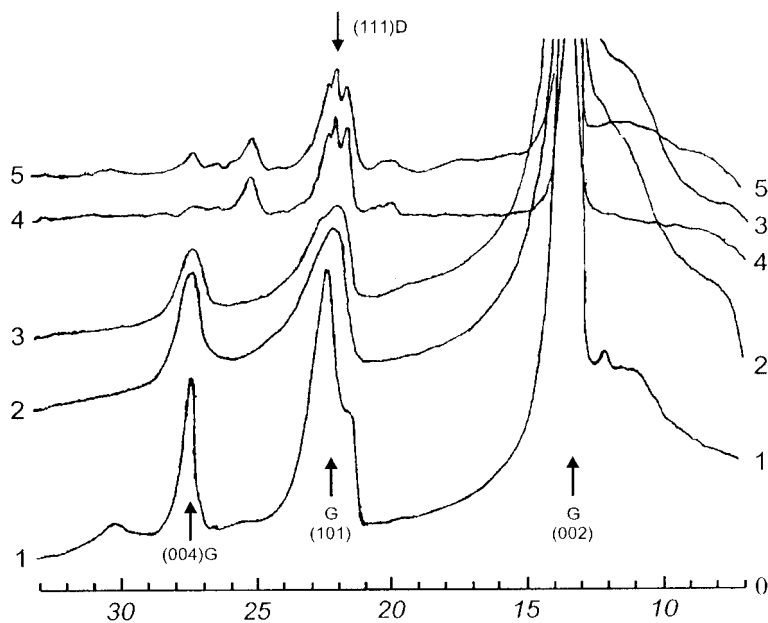


Рис. 2. Рентгенограммы образцов некоторых углеродных материалов: 1–1 — электродный графит марки ЭГ-15; 2–2 — исходный порошок катодного депозита; 3–3 — катодный депозит после обработки при 1400 К, давлении 5 GPa в течение 30 с; 4–4 — катодный депозит после обработки по режиму 3–3 в присутствии марганцево-никелевого катализатора; 5–5 — графит марки ЭГ-15 в смеси с марганцево-никелевым катализатором после обработки по режиму 3–3.

На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов различных углеродных материалов.

Кривая 1–1 получена для электродного графита марки ЭГ-15 и содержит набор рефлексов от плоскостей (002), (101) и (004), характерный для гексагональной и ромбической форм графитовой структуры.

Кривая 2–2 получена для исходного порошка катодного депозита. Видно, что основные рефлексы, присущие кристаллической структуре графита, сохранены. Наблюдаемое расширение рефлексов говорит о малой величине областей когерентного рассеяния (расчет по полуширине линий дает величину 3.2 nm).

Кривой 3–3 представлена рентгенограмма порошка катодного депозита после обработки его в аппарате сверхвысокого давления. Видно, что никаких структурных изменений в образце не произошло. Это говорит о высокой механической и термической прочности наноструктур, что согласуется с результатами работ [3,4].

В промышленной технологии получения искусственных алмазов обычно применяется графитовый порошок в смеси с марганцево-никелевым сплавом, используемым в качестве катализатора. Кривая 4–4 — результат обработки в аппарате сверхвысокого давления порошка катодного депозита в смеси с промышленным марганцево-никелевым катализатором. На кривой хорошо различим рефлекс (111) алмаза. Количество образовавшихся алмазов составляет около 20% по массе, а максимальный размер кристаллитов ($20 \div 50$) μm .

В параллельных опытах вместо катодного депозита использовался графит марки ЭГ-15 (кривая 5–5). В этом случае величина кристаллов алмазов составляла ($150 \div 200$) μm при общем содержании алмазов в спеле около 20% по массе.

Полученные результаты позволяют предположить, что углеродные наноструктуры в контакте с марганцево-никелевым расплавом эффективно взаимодействуют с образованием карбидов этих металлов. Активность же наноструктур в данном случае выражается в том, что возрастает число центров кристаллизации алмазов по сравнению со стандартным графитом, что приводит к уменьшению размеров кристаллитов алмаза.

Список литературы

- [1] *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. N 6348. P. 56–58.
- [2] *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.* Science of fullerenes and carbon nanotubes. Academic Press, 1995.
- [3] *Treacy M.M.J., Ebbesen T.N., Gibson J.M.* // Nature. 1996. V. 381. P. 678.
- [4] *Yacobson B.I., Brabec C.J., Bernholc J.* // Phys. Rev. Lettr. 1996. V. 76. N 14. P. 2511–2514.
- [5] *Pallaser R., Pang L.S.K., Prochazka L., Rigby D., Wilson M.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. N 24. P. 11634–11635.
- [6] *Dyuzhev G.* / Mol. Mat. 1996. V. 7. P. 61–68.