

05;10

Структурные превращения наноглобулярного углерода под воздействием импульсного электронного пучка с высокой плотностью энергии

© Ю.Г. Кряжев, Н.Н. Коваль, В.А. Лихолобов, А.Д. Тересов,
В.А. Дроздов, М.В. Тренихин

Омский научный центр СО РАН
Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
E-mail: koval@oree.hcei.tsc.ru

Поступило в Редакцию 19 июля 2011 г.

При воздействии на глобулярный углерод (технический углерод марки Т-900) субмиллисекундных импульсов электронного облучения с плотностью энергии 40 J/cm^2 наблюдаются ярко выраженные структурные превращения углерода с образованием высокоупорядоченных графитоподобных структур и оригинальных морфологических построений. Это подтверждается методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Физика и химия углеродных наноструктурированных материалов (УНМ) — фуллеренов, нанолуковиц, нанотрубок, графенов, наноалмазов, наноглобул, нановолокон, нанопористых материалов и других — в настоящее время относится к приоритетным направлениям мировой науки. Отличаясь по характеру межатомных связей, конфигурации, размерами и взаимоорганизации структурных элементов, различные типы углеродных наночастиц и наноматериалов характеризуются своей

спецификой свойств и оригинальными, зачастую нетрадиционными путями использования.

Для синтеза УНМ часто используется подход, основанный на превращениях углеродсодержащего вещества при сильных энергетических воздействиях (взрыв, электрический разряд, высокие температуры, интенсивное облучение и т.п.), обуславливающих диссоциацию углерод-углеродных связей и формирование энергетически выгодных структурных модификаций. Образование при этом целого набора вариантов „сборки“ углеродного скелета затрудняет выделение целевого индивидуального продукта заданной структуры.

Контролируемый синтез УНМ возможен при соответствующем подборе исходного вещества — предшественника и целенаправленном выборе вида и параметров энергетического воздействия.

Одним из немногих перспективных и освоенных в многотоннажном производстве предшественников УНМ является технический углерод (сажа), представляющий собой дисперсию углеродных нано- или микросфер. Имеются указания на возможность структурных превращений частиц глобулярного углерода при высокоэнергетических воздействиях. В частности, под воздействием электронного пучка в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения наблюдалось превращение сферических частиц углерода в углеродные нанолуковицы, при последующем нагревании которых до 700°C происходило из преобразование в наноалмазы [1]. Образование нанолуковиц диаметром до 90 nm на поверхности изотропного графита под действием сильноточного (до 17 kA/cm^2) высоковольтного (до 30 kV) импульсного ($2\text{--}4\text{ }\mu\text{s}$) разряда с медным катодом наблюдалось в [2]. Облучение дисперсии технического углерода лазером в деионизированной водной среде дает возможность получать гидрофильные углеродные луковицы, структура которых зависит от мощности лазерного излучения [3].

Учитывая прогресс, достигнутый в создании источников для высокоэнергетических воздействий, и доступность наноглобулярного углерода, исследование подобных его превращений является актуальной задачей как в научном, так и в практическом отношении.

В данном сообщении излагаются предварительные результаты исследований в области воздействия на дисперсный технический углерод электронного облучения низкоэнергетическим (до 20 keV) пучком электронов с плотностью энергии 40 J/cm^2 при длительности импульса $100\text{ }\mu\text{s}$ и числе импульсов 100.

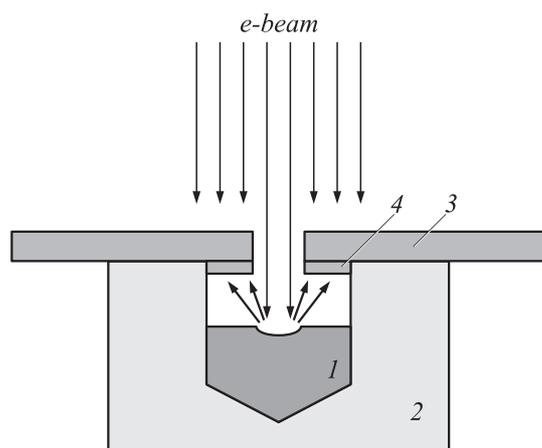


Рис. 1. Схема эксперимента по электронно-пучковому облучению дисперсного углерода.

Объектом исследования являлся технический углерод марки Т-900. Порошок углерода 1 помещали в графитовый тигель 2 высотой 15 мм, диаметром 12 мм, прикрытый медной диафрагмой 3 с диаметром отверстия 5 мм для прохождения пучка электронов внутрь тигля (рис. 1). Порошок в тигле предварительно спрессовывался вручную и тигель помещался в вакуумную камеру с установленным на ней электронным источником с плазменным катодом. Вакуумная камера откачивалась турбомолекулярным насосом до давления $3 \cdot 10^{-3}$ Па с последующим постоянным напуском аргона в область электродной системы электронного источника. При этом в рабочей камере давление повышалось до рабочего давления $3.5 \cdot 10^{-2}$ Па.

Генерация электронного пучка осуществлялась с помощью импульсного электронного источника с плазменным катодом на основе дугового разряда низкого давления с сеточной стабилизацией границы эмиссионной плазмы [4], входящего в состав вакуумной электронно-пучковой установки „СОЛО“. Источник позволяет генерировать электронный пучок диаметром 1–2 см с параметрами: энергия ускоренных электронов 5–25 keV; амплитуда тока пучка 20–200 А; длительность импульса 20–200 μ s; частота следования импульсов 0.3–20 Hz; плот-

ность энергии пучка $10\text{--}100\text{ J/cm}^2$. Все основные параметры пучка можно было регулировать плавно и независимо друг от друга.

Эксперименты показали, что после облучения 100 импульсами пучка длительностью $100\ \mu\text{s}$ с плотностью энергии 40 J/cm^2 наблюдается существенное (до 50%) снижение начальной массы исходного углеродного порошка 1 в тигле 2 и осаждение частиц углерода 4 на медной диафрагме 3 (рис. 1). Исследованию подвергались как остаточная 1, так и осажденная 4 фракции углерода. Структуру полученных продуктов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на электронном микроскопе JEM-2100 „JEOL“.

Согласно ЭМ-данным исходный дисперсионный углерод Т-900 состоит преимущественно из достаточно правильных сферических частиц (глобул) диаметром от 100 до 400 nm (рис. 2, *a*), при этом наблюдается близкая к аморфной структура с невысокой степенью упорядоченности графеновых слоев, составляющих глобулы (рис. 2, *b*). Расстояние между слоями такой структуры составляет $0.36\text{--}0.42\text{ nm}$.

Результаты ПЭМ ВР обеих полученных при облучении дисперсного углерода фракций (осажденной и остаточной) свидетельствуют о глубокой структурной перестройке материала, в результате которой формируются частицы оригинальной морфологии, напоминающей срез бутона розы (рис. 2, *c*). На ЭМ-снимках этих частиц (рис. 2, *d*) наблюдается характерная для графита высокая степень упорядоченности графеновых слоев (расстояние между слоями составляет $0.36 \pm 0.01\text{ nm}$). Картины дифракции электронов розоподобных частиц представлены несколькими довольно четкими кольцами (рис. 2, *c*). Межплоскостные расстояния, определенные по дифракционной картине, имеют следующие значения: 0.355 nm , 0.219 , 0.176 и 0.126 nm ($\pm 0.003\text{ nm}$). При этом картины дифракции исходных глобул содержат несколько „размытых“ (нечетких) колец (рис. 2, *a*). Полученные дифракционные картины подтверждают возрастание степени структурной упорядоченности графеновых слоев, образующих розоподобные структуры, по сравнению с исходными глобулами. Остаточная фракция характеризуется меньшей степенью упорядоченности и более низким содержанием розоподобных частиц по сравнению с осажденным продуктом. Однако морфология и размеры частиц остаточной и осажденной фракций дисперсного углерода Т-900 аналогичны.

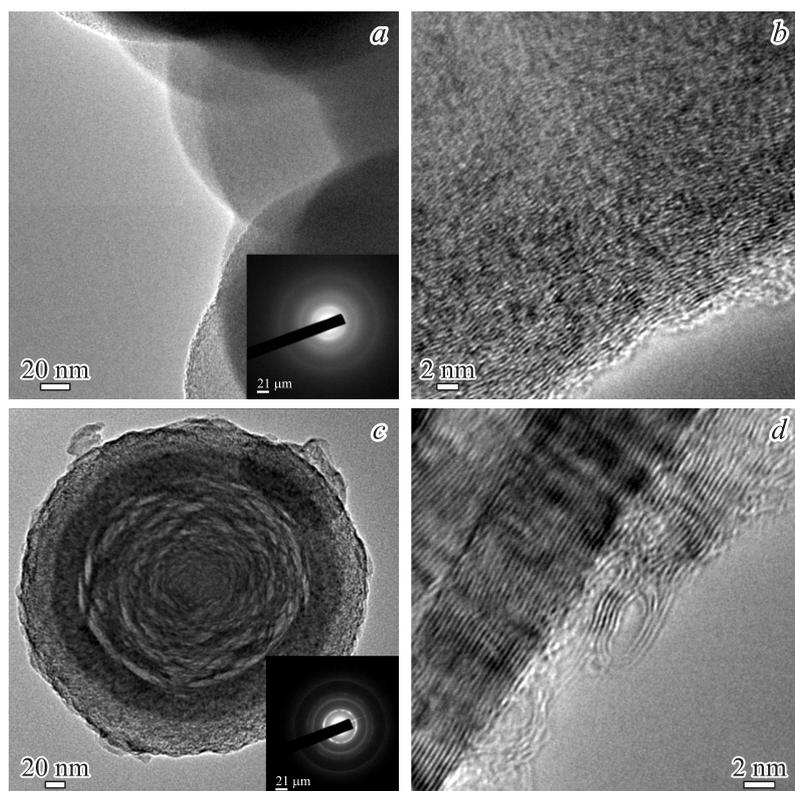


Рис. 2. Изображения ПЭМ ВР исходной (*a, b*) и осажденной после облучения электронным пучком (*c, d*) фракции дисперсного углерода Т-900. Параметры облучения: плотность энергии в импульсе 40 J/cm^2 ; длительность импульса $100 \mu\text{s}$; частота следования импульсов 1 Hz ; количество импульсов 100.

Следует отметить существенные отличия полученных „розоподобных“ частиц от описанных в литературе так называемых углеродных лукович [1]. Последние состоят из концентрических (вложенных одна в другую) графеновых сфер размерами обычно $20\text{--}30 \text{ nm}$ и менее. В нашем случае при облучении пучком высокоэнергетических электронов технического углерода Т-900 зафиксировано образование глобулярных

структур диаметром от 100 до 500 nm, на срезе которых наблюдаются ряды параллельных пространственно протяженных графеновых слоев, которые не формируются в четкие концентрические сферы, а имеют изломанную геометрию по окружности.

Таким образом, на примере технического углерода Т-900 была показана возможность применения импульсного субмиллисекундного электронного пучка высокой плотности энергии для структурных превращений частиц глобулярного углерода с образованием новых модификаций наноструктурированного углерода. Полученные структуры могут представлять интерес для их дальнейшей структурной перестройки и, в частности, для синтеза наноалмазов [1]. В настоящее время ведутся исследования режимов облучения дисперсного углерода с размером частиц, отличным от технического углерода Т-900.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ 10-08-90007-Бел_а, проектом программы президиума РАН № 27 и интеграционным проектом СО РАН № 43.

Список литературы

- [1] *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications* / Ed. by Liming Dai. Dayton: Elsevier, 2006. 733 p.
- [2] *Kensuke Uemura, Vladimir Kukhta, Purwadi Raharjo, Eiji Osawa* // Proc. 9th Int. Conf. Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk, Russia, 2008. P. 241–245.
- [3] *Shengliang Hu, Peikang Bai, Fei Tian, Shirui Cao, Jing Sun* // Carbon. 2009. V. 47. P. 876–883.
- [4] *Koval N.N., Grigoryev S.V., Devyatkov V.N., Teresov A.D., Schanin P.M.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 2009. V. 37. N 10. P. 1890–1896.