

06

Исследование структуры, морфологии и элементного состава продуктов испарения дугового разряда с составным графит-ванадиевым анодом

© В.И. Подгорный, Р.Н. Осауленко, В.П. Чугин

Петрозаводский государственный университет
E-mail: podgvlad@psu.karelia.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2013 г.

Проведено исследование кристаллической структуры, морфологии и элементного состава продуктов испарения аргонового дугового разряда с графитовыми электродами, содержащими ванадий. Показано, что синтезируемый в этих условиях карбид ванадия V_8C_7 входит в состав как продуктов распыления, образующихся на стенках разрядной камеры, так и нароста (депозита), образующегося на катоде. Впервые в этом наросте обнаружены углеродные волокна диаметром до $0.5 \mu m$, наружные слои которых армированы молекулами карбида ванадия. Предполагается, что эти волокна являются многостенными микротрубками. Кроме того, нарост содержит микрокристаллы карбида и волокна, покрытые микрокристаллами.

Карбиды многих металлов обладают уникальным сочетанием высоких термических свойств, химической стойкости и высокой механической прочности. По этим причинам они находят широкое применение во многих областях [1]. Существуют разнообразные методы их получения, отличающиеся размерами и структурой кристаллов конечного продукта, степенью загрязнения различными примесями и их сортом. Одним из наиболее перспективных методов масштабного

производства карбидов и пленок на их основе является, по-видимому, плазмохимический синтез при высоких температурах в импульсных плазмотронах [2,3]. Кроме того, высокая степень рафинирования карбидов достигается при их получении в условиях дугового разряда в инертном газе [4].

Как известно, дуговой разряд с графитовыми электродами в инертном газе можно использовать также для получения углеродных нанотрубок. Однако в этих условиях синтезируются в основном многостенные углеродные нанотрубки, которые накапливаются в катодном депозите. С целью получения одностенных углеродных нанотрубок в тех же условиях внутри анодного графитового стержня размещают катализатор. В качестве такого катализатора, как правило, используют порошки переходных металлов: железа, кобальта, никеля или их смеси [5]. Ванадий также относится к классу переходных металлов. Однако литературные данные об использовании этого металла в качестве катализатора процесса синтеза углеродных нанотрубок довольно скудные. С этих позиций представляется интересным исследовать возможность как получения карбида ванадия в условиях дугового разряда с графитовыми электродами, так и использования ванадия в качестве катализатора в этих условиях.

Экспериментальная установка состояла из вакуумного колпака, разрядной камеры, системы напуска газа и источников питания [6]. В качестве распыляемого анода использовались графитовые стержни диаметром 6 мм с центральной полостью диаметром 3.5 мм и глубиной 50 мм. Эта полость заполнялась отрезками пластинки ванадия марки ВЧ. Методика подготовки и зажигания разряда в атмосфере аргона практически не отличалась от соответствующей методики при получении фуллеренов и нанотрубок, описанной в работе [7]. Давление аргона марки ВЧ составляло $2 \cdot 10^4$ Па, ток разряда — 60 А, время горения дуги — около 30 мин, межэлектродный зазор варьировался от 1 до 0.1 мм.

Объектами исследования являлись, во-первых, продукты горения разряда, осаждающиеся на стенки разрядной камеры, и, во-вторых, нарост, который формируется на поверхности катода из продуктов испарения анодного материала (как правило, этот нарост называют катодным депозитом [6,7]). Морфология этих веществ исследовалась с помощью оптических микроскопов и растрового электронного микроскопа типа РЭМ-200. Элементный анализ производился с помощью электронного

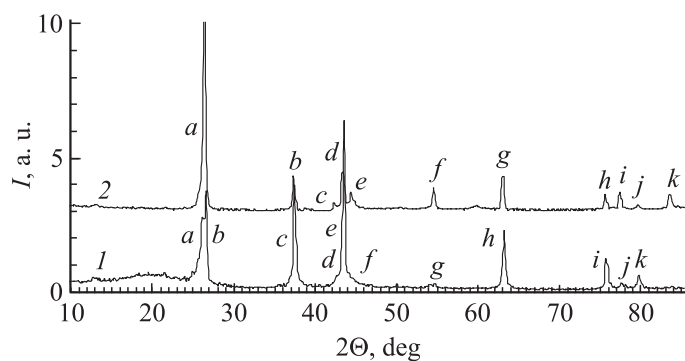


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм: 1 — продуктов распыления со стенок разрядной камеры, 2 — катодного депозита.

растрового микроанализатора Hitashi SU 1510. Рентгеноструктурные исследования производились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

В процессе исследований установлено, что напряжения горения дуги во всех режимах работы независимо от величины межэлектродного зазора составляет 15–18 V (для чисто графитовых электродов эта величина в тех же условиях составляла 22 V [6]). Этот факт свидетельствует о том, что введение атомов ванадия в межэлектродный зазор приводит к увеличению электропроводности плазмы.

На рис. 1 представлены дифрактограммы порошкообразных продуктов испарения дуги, собранных со стенок разрядной камеры (кривая 1), и катодного депозита (кривая 2). На кривой 1 четкие пики *c*, *e*, *h*, *i*, *j*, *k* идентифицируются с рефлексами карбида ванадия V_8C_7 кубической структуры (пространственная группа $P4_132$, период элементарной ячейки $a = 0.8328 \text{ nm}$) [8]. Два близко расположенных пика *a* и *b*, соответствующих межплоскостным расстояниям $d = 0.3403 \text{ nm}$ и $d = 0.3352 \text{ nm}$, необходимо связать с рефлексом (002) гексагонального графита. Прочие графитовые рефлексы (100), (101), (004) здесь едва заметны (см. пики *d*, *f*, *g*). Отсюда следует, что в синтезированных порошках присутствует не менее двух разновидностей частиц, дающих эти два пика *a*, *b*. Один из них (пик *b*) может соответствовать гексагональному графиту и, вообще говоря, межслоевым

отражениям МУНТ, другой (пик a) может быть связан с отражениями от графитоподобного вещества. Наконец, небольшое гало, наблюдаемое на кривой I в области углов вблизи $2\theta = 20^\circ$, по своему местоположению в точности соответствует гало, наблюдаемому на дифрактограммах фуллеренсодержащей сажи (см., например, работу [7]). В этой связи его наличие можно связать с присутствием небольшого количества фуллеренов в продуктах распыления. Действительно, экстракт продуктов испарения дуги в o -ксилоле имел коричневый цвет, характерный для наличия в нем C_{60} , C_{70} [6].

По соотношению интенсивностей, отвечающих максимумам различных фаз на кривой I , можно определить относительное содержание отдельных компонентов порошка. Такая оценка дает для V_8C_7 60% и для прочих частиц — 40%.

Как видно из кривой 2 (рис. 1), пики b, d, f, g, h, i, j, k соответствуют рефлексам карбида V_8C_7 . Пик a и намного более заметные (по сравнению с кривой I) пики c, e, f отвечают дифракционным линиям гексагонального графита. Соотношение интенсивностей максимумов для этих фаз дает следующую их относительную концентрацию: V_8C_7 — 10%, прочие частицы — 90%. Отсюда следует, что карбид ванадия может синтезироваться и не распадаться на составные части даже в условиях высоких температур катодного электрода.

На рис. 2 показаны характерные микрофотографии поверхности катодного депозита. На них отчетливо видны три разновидности синтезируемых в депозите объектов. Во-первых, это неоднородные по диаметру протяженные волокна с внешним диаметром от 0.1 до $0.5 \mu m$ (a, b); во-вторых, объемные микрокристаллы размером до $1 \mu m$ (c); и в-третьих, протяженные объекты (волокна), поверхность которых практически поностью покрыта вышеупомянутыми микрокристаллами (c).

Исследования элементного состава наблюдаемых объектов с помощью микроанализатора дают следующую концентрацию c атомов в их объеме: микрокристаллы (независимо от местоположения) — углерод — $c = 69-61$ at.%, ванадий — $c = 31-39$ at.%, волокна — углерод — $c = 99-88$ at.%, ванадий — $c = 1-12$ at.%. Исходя из этих результатов и рентгеноструктурных исследований, можно предположить, что синтезируемые микрокристаллы состоят из карбида V_8C_7 и слоя углерода, адсорбированного на их поверхности в дуге и обеспечивающего его повышенную концентрацию c при микроанализе.

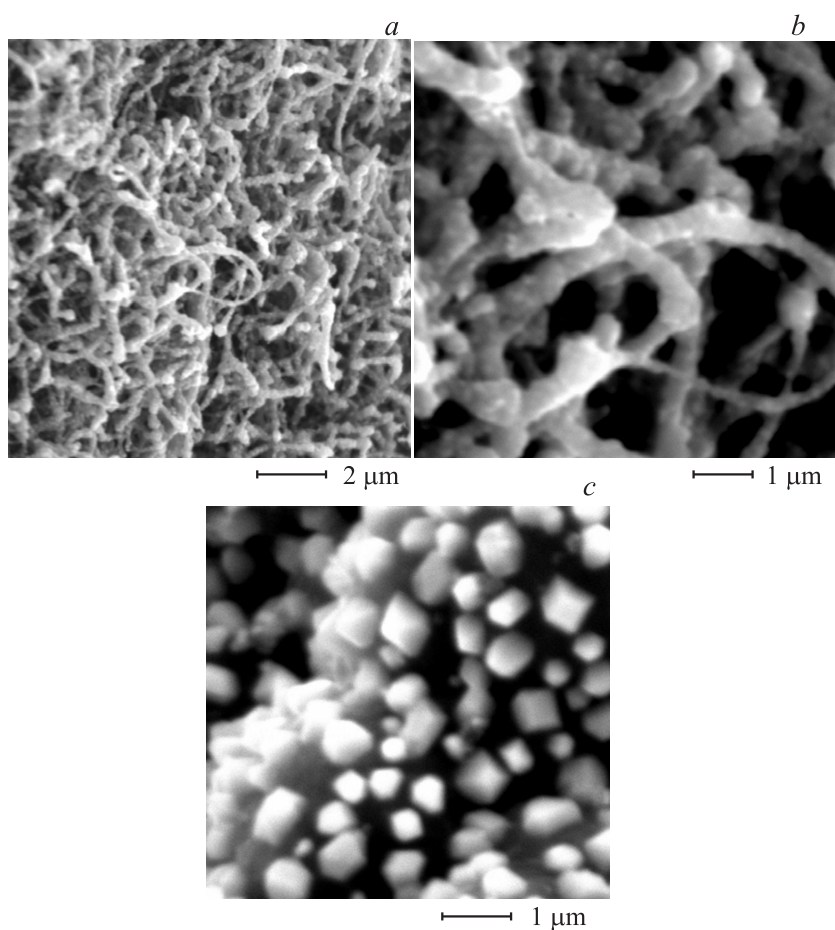


Рис. 2. Микрофотографии катодного депозита: *a, b* — волокна, *c* — микрокристаллы.

Поскольку углерод является основной компонентой синтезированных волокон и, как следует из кривой 2 рис. 1, кроме пика *a* интенсивность других рефлексов графита на дифрактограмме весьма слабая, то с большой долей вероятности можно предположить, что эти волокна представляют собой многостенные микротрубки, межслоевая

дифракция от которых соответствует пику a ($d = 0.3376$ nm). В процессе синтеза наружные слои этих объектов армируются молекулами карбида ванадия, формирующими при длительном горении разряда наблюдаемые вдоль волокон микрокристаллы (рис. 2, *c*).

Таким образом, в условиях аргонового дугового разряда с составным анодом графит–ванадий можно синтезировать соединение карбида ванадия V_8C_7 . Кроме того, ванадий, очевидно, способствует формированию в катодном депозите углеродных волокон, армированных молекулами и микрокристаллами карбида ванадия. Такие волокна могут обладать уникальными физико-механическими свойствами.

Список литературы

- [1] *Стормс Э.* Тугоплавкие карбиды. М.: Мир, 1970. 340 с.
- [2] *Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кульментьева О.П.* и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 7. С. 111–118.
- [3] *Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кинякин В.С.* и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 24. С. 35–41.
- [4] *Li J., Lio C., Zhao B.* et al. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 1999. V. 195. N 3. P. 470–475.
- [5] *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 376 с.
- [6] *Алешина Л.А., Подгорный В.И., Стефанович Г.Б.* и др. // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 9. С. 43–46.
- [7] *Подгорный В.И., Куш С.Д., Яковлев А.Н.* и др. // ЖОХ. 2011. Т. 81. В. 2. С. 201–206.
- [8] X-ray Diffraction Date Cards. ASTM. Philadelphia.