

# Никельсодержащие углеродные нанотрубки и наночастицы, полученные в плазме высокочастотной дуги

© И.В. Осипова<sup>\*,\*\*</sup>, Н.Г. Внукова<sup>\*,\*\*</sup>, Г.А. Глушченко<sup>\*\*</sup>, А.С. Крылов<sup>\*\*</sup>, Е.В. Томашевич<sup>\*\*\*</sup>,  
С.М. Жарков<sup>\*,\*\*</sup>, Г.Н. Чурилов<sup>\*,\*\*</sup>

\* Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

\*\* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

\*\*\* Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 сентября 2008 г.)

В окончательной редакции 26 января 2009 г.)

Приведены результаты исследования никельсодержащих углеродных наноструктур, полученных в процессе плазмохимического синтеза в потоке углеродно-гелиевой плазмы атмосферного давления при питании дуги высокочастотным током. Показано, что при таких условиях конверсия графита в углеродный конденсат составляет 98 wt.%, а содержание в нем углеродных нанотрубок и никеля — 72 и 10 wt.% соответственно. Последовательная обработка азотной и соляной кислотами позволила выделить очищенные углеродные нанотрубки и наночастицы никеля, покрытые углеродной оболочкой толщиной  $\sim 50$  nm, с содержанием никеля 4 wt.%. Приводятся данные о диаметрах образующихся нанотрубок и состоянии углерода в образцах.

Работа выполнена при частичной поддержке фондов РФФИ (проект № 08-08-00521) и Междисциплинарного интеграционного проекта (постановление № 55, проекта № 12).

PACS: 78.67.Ch, 81.07.-b

## 1. Введение

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) хорошо исследованы. Уникальные свойства этого материала показали возможности его применения для решения задач электроники, материаловедения и многих других областей техники и технологии. Применение УНТ существенно сдерживается высокой себестоимостью их производства. УНТ, обладающие уникальными электрическими, магнитными, оптическими и прочностными свойствами, обещают революцию в материаловедении и электронике. Кроме того, наноразмерность УНТ делает соблазнительной замену ими элементов аналогичного назначения в уже существующих приборах. УНТ, заполненные 3d-металлами и их соединениями, проявляют интересные магнитные и электрические свойства [1]. В связи с этим их получение и исследование актуальны не только с фундаментальной точки зрения, но и с точки зрения возможных приложений.

Существует довольно много способов получения УНТ. Большая их часть основана на конденсации углерода из газовой фазы при низком давлении с использованием катализаторов, обычно переходных металлов, позволяющих получать более упорядоченные структуры. Металлы группы VIII Периодической системы элементов (Fe, Co, Ni) в качестве катализаторов способствуют получению одностеночных нанотрубок.

Метод лазерной абляции позволяет получать до 96% одних только УНТ в образующемся углеродном конденсате, но является весьма дорогостоящим и трудоемким.

Для получения одного грамма бездефектных УНТ необходимо поддерживать строго определенную температуру 1200°С и давление 66500 Па в течение нескольких часов, а использование катализаторов требует весьма трудоемкого приготовления облучаемой мишени [2].

Наиболее распространенными методами синтеза УНТ являются лазерная абляция, химическое осаждение из газовой фазы и метод термического распыления графитового электрода в плазме дугового разряда в атмосфере He. Содержание УНТ в катодном депозите при электродуговом методе синтеза обычно не более 60%. Остальной углеродный конденсат, образующийся на охлаждаемых стенках разрядной камеры, содержит довольно малое количество УНТ. Кроме того, УНТ на поверхности катода собираются в цилиндрические пучки, а при нестабильном токе дуги проявляют тенденцию к спеканию. Выделение УНТ из катодного депозита — трудоемкий и дорогостоящий процесс. С другой стороны, хорошо известно, что перевод графита в углеродный конденсат, содержащий УНТ и фуллерены, без образования катодного депозита возможен при питании дуги переменным током ВЧ-диапазона [3].

## 2. Экспериментальная часть

В настоящей работе мы выделяли и исследовали компоненты конденсата, полученного в результате охлаждения плазмы из углерода, никеля и гелия, образующейся в ВЧ-дуге при атмосферном давлении [3]. Дуга зажигалась между двумя горизонтально расположенными графито-

выми стержнями диаметром 5.5 mm. Мелкодисперсный порошок никеля с размером частиц  $0.5 \mu\text{m}$  помещался в осевое отверстие графитовых стержней-электродов. Соотношение вводимого в плазму никеля и углерода составляло 1:7. Питание дуги осуществлялось током 350 А, частотой 66 kHz, что позволяло практически весь материал электродов (98%) переводить в конденсат, образующийся на стенках водоохлаждаемой камеры. Конденсат (образец № 1) со стенок камеры подвергался кипячению при температуре  $90^\circ\text{C}$  в концентрированной азотной кислоте в течение 3.5 h. Отфильтрованный (бумажный фильтр марки ФС-III) нерастворимый в кислоте осадок, который составил 76 wt.% от исходного конденсата, отмывали дистиллированной водой от кислоты и образовавшейся соли и высушивали при нормальных условиях (образец № 2).

Раствор, полученный при кипячении сажи в кислоте, выпаривали, после чего остаток отмывали в дистиллированной воде при температуре  $60^\circ\text{C}$  до достижения pH-раствора, равного 5. Полученный таким образом осадок растворяли в разбавленной хлороводородной кислоте при температуре  $90^\circ\text{C}$  и фильтровали. Нерастворившийся остаток снова отмывали дистиллированной водой и высушивали (образец № 3).

Структура и состав образцов исследовались методами порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-4), рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр Bruker Pioneer S4), комбинационного рассеяния КР (Horiba Jobin Yvon T64000), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и Оже-спектроскопии (сверхвысоковакуумный фотоэлектронный спектрометр SPECS). Изображения образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе с полевой эмиссией JEOL JSM-7001F.

### 3. Результаты и обсуждение

Исследование образцов №1–3 методом рентгенофлуоресцентного анализа показало, что в них содержится 10, 5 и 4 wt.% никеля соответственно. При анализе образцов №1–3 методом электронной микроскопии зарегистрировано, что большая часть углеродного конденсата представлена в виде УНТ, содержащих металлические частицы, размер которых находится в диапазоне от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров (рис. 1).

Спектры КР образцов №1–3 характеризуются общим набором колебаний УНТ в диапазоне от 10 до  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Во всех спектрах в области  $180 \text{ cm}^{-1}$  присутствует колебание, соответствующее „дыхательной“ моде (радиальным колебаниям нанотрубок). Спектр КР образца №2 в области „дыхательной“ моды одностеночной УНТ представлен на рис. 2. Положения максимумов лоренцевских компонент отвечают частотам 163, 169, 175, 182, 193 и  $199 \text{ cm}^{-1}$  и соответствуют нанотрубкам с диаметрами 1.44, 1.38, 1.33, 1.29, 1.21 и 1.78 nm соответственно [4].

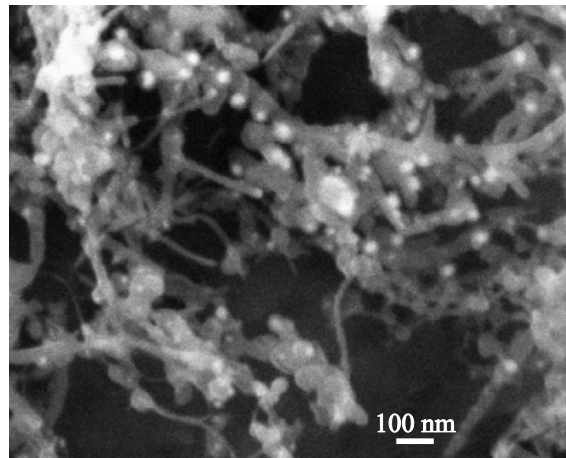


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение образца № 1.

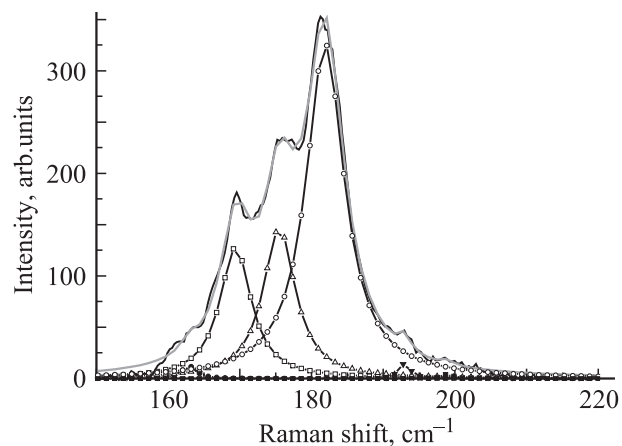


Рис. 2. Спектр КР образца № 2 в области „дыхательной“ моды УНТ.

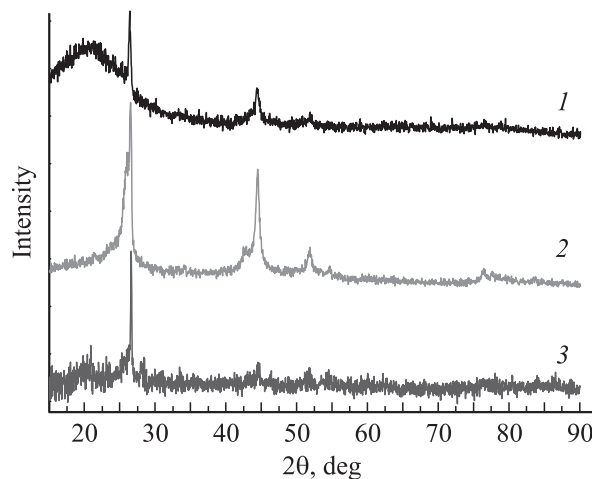


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ. 1 — образец № 1; 2 — образец № 2; 3 — образец № 3.

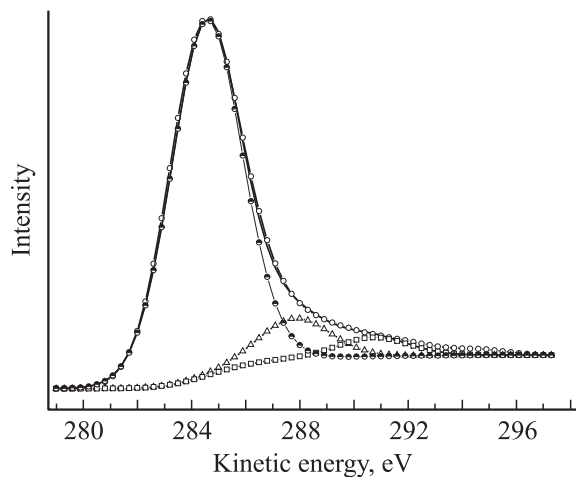


Рис. 4. Фотоэлектронный спектр образца №2 в области линии C1s.

На рентгенограммах образцов №1–3 присутствуют рефлексы никеля ( $44.3$  и  $51.7^\circ$ ) и графита ( $26.4^\circ$ ) (рис. 3). Кроме этих рефлексов на рентгенограмме образца №2 наблюдаются рефлексы меньшей интенсивности, соответствующие никелю ( $76.4^\circ$ ) и графиту ( $42.6$  и  $54.5^\circ$ ). Рефлекс  $25.8^\circ$ , присутствующий на рентгенограмме образца №2, соответствует структуре графита с расстоянием между слоями  $3.42 \text{ \AA}$ . Он проявляется после удаления мелкодисперсного углерода из конденсата. На рентгенограмме образца №1 в области  $10\text{--}30^\circ$  наблюдается гало от аморфной части, которое пропадает после его обработки азотной кислотой (образец №2).

Фотоэлектронный спектр в области линии C1s образца №2, содержащего очищенные УНТ, представлен на рис. 4. Гаусс-лоренцевское разложение экспериментальной линии C1s образца №2 позволило выделить компоненту, соответствующую связи C–C с гибридизацией  $sp^2$ , характеризующей УНТ ( $E = 284.6 \text{ eV}$ ) [5] и компоненты, характеризующие наличие двойных и одинарных связей C и O ( $E = 288.0$  и  $290.9 \text{ eV}$ ) [6]. Компонента линии C1s, соответствующая двойным и одинарным связям C и O, наблюдается и в образце №1. Методы фотоэлектронной и Оже-спектроскопии позволили установить, что образец №3 не содержит кислорода. Гаусс-лоренцевское разложение спектральной линии C1s образца №3 позволило выделить компоненты, соответствующие связи C–H ( $E = 283.0 \text{ eV}$ ), связи C–C с гибридизацией  $sp^3$ , характеризующие УНТ ( $E = 284.6 \text{ eV}$ ), и связи C–C с гибридизацией  $sp^2$  ( $E = 285.2 \text{ eV}$ ) [6], характеризующие искривление УНТ. Таким образом, метод позволил определить содержание УНТ в образцах №1–3: 72, 81 и 56 wt.% соответственно. Линия никеля Ni2p<sub>3/2</sub> в образцах №1–3 смещена на  $0.4 \text{ eV}$  в сторону больших энергий относительно металлического никеля, причем в образце №3 она проявляется только после стравливания поверхности ионным пучком на глубину  $\sim 50 \text{ nm}$ .

## 4. Заключение

Проведенные исследования показали, что метод получения УНТ в плазме дуги ВЧ-тока является одним из наиболее эффективных методов синтеза. В углеродно-гелиевой плазме при использовании никеля в качестве катализатора был получен углеродный конденсат с содержанием наночастиц никеля  $\sim 10 \text{ wt.}\%$  при конверсии графита  $\sim 98\%$ . В исходном углеродном конденсате и в остатке после обработки азотной кислотой содержание УНТ составило 72 и 81 wt.% соответственно. Последовательная обработка азотной и соляной кислотами позволила выделить частицы никеля, покрытые углеродом. Содержание в них никеля 4 wt.%, толщина углеродной оболочки не менее 50 nm. По спектру КР были определены диаметры УНТ, равные 1.44, 1.38, 1.33, 1.29, 1.21 и 1.78 nm.

В дальнейшем мы планируем опубликовать результаты исследований магнитных свойств образцов №1–3.

## Список литературы

- [1] A.D. Rud, A.E. Perekos, V.M. Ogenko, A.P. Shpak, V.N. Uvarov, K.V. Chuistov, A.M. Lakhnik, V.Z. Voynash, L.I. Ivaschuk. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3650 (2007).
- [2] П.Н. Дьячков. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. Бином, М. (2006). 293 с.
- [3] Г.Н. Чурилов. Патент RU 2320536 C2, 27.03.2008. МПК C01B31/00, B82B3/00.
- [4] E.D. Obratsova, J.-M. Bonard, V.L. Kuznetsov. *AIP Conf. Proc.* **442**, 132 (1998).
- [5] Е.М. Пажетнов, С.В. Кошечев, А.И. Боронин. *Кинетика и катализ* **44**, 450 (2003).
- [6] B. Parekh, T. Debies, P. Knight, K.S.V. Santhanam, G.A. Takacs. *J. Adhesion Sci. Technol.* **20**, 1833 (2006).