

## Исследование продуктов плазменного синтеза дугового разряда с графитовым катодом и составным анодом

© В.И. Подгорный,<sup>1</sup> Б.З. Белашев,<sup>2</sup> В.А. Колодей,<sup>2</sup> Р.Н. Осауленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Петрозаводский государственный университет,  
185910 Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup> Институт геологии Карельского научного центра РАН,  
185910 Петрозаводск, Россия  
email: podgvlad@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 30 апреля 2014 г.)

Методами комбинационного рассеяния (КР) света, рентгеноструктурного анализа, рентгеновского микроанализа и электронной микроскопии исследованы состав, структура и морфология соединений, образующихся в условиях аргонового дугового разряда с графитовым катодом и составным анодом. Среди продуктов синтеза преобладают графитоподобные вещества, карбиды металлов, в отдельных случаях присутствуют микрокристаллиты металлов, фуллерены и углеродные нанотрубки. Установлено, что в случае анодов с добавкой никеля карбиды не образуются. Спектры КР свидетельствуют о синтезе однослойных углеродных нанотрубок в дугах с анодами (C–Fe) и (C–Ni–V). В случае анодов (C–Ni) и (C–V) данные электронной микроскопии указывают на существование волокнистых углеродных структур микронных размеров в продуктах синтеза.

### Введение

Одним из методов получения порошков карбидов металлов является их плазменный синтез в условиях дугового разряда с графитовыми электродами. С этой целью применяется составной анод, содержащий различные добавки в том или ином виде [1]. Кроме порошков карбидов металлов в этом случае в разрядной камере возможно образование микрокристаллов карбидов и углеродных микроволокон, инсталлированных молекулами карбидов [2]. Следует также учитывать возможность образования в этих условиях фуллеренов и углеродных нанотрубок, поскольку многие металлы являются эффективными катализаторами их формирования [3]. Помимо этого, карбиды могут выступать, в частности, в роли катализаторов синтеза и других углеродных нано- и микроструктур и, возможно, графенов в том числе.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния различных металлов, вводимых в межэлектродный зазор, на состав, структуру и морфологию продуктов синтеза, образующихся в процессе горения дугового разряда.

### 1. Экспериментальная установка и методика исследований

Дуговой разряд поджигался между двумя графитовыми электродами в водоохлаждаемой разрядной камере цилиндрической формы. Камера размещалась в горизонтальном положении внутри вакууммированного корпуса [1,4]. Катод представлял собой графитовую пластинку, анод — стержень диаметром 6 мм из графита марки ОСЧ 7-3. Исследуемая добавка в виде отрезков фольги (как правило, марки ВЧ) размещалась внутри полости

диаметром 3.5 мм и глубиной 45 мм, высверленной в торце анодного стержня. Вся остальная часть полости заполнялась чернью, т.е. веществом, остающимся после экстракции фуллеренов из сажи дугового разряда в аргоне [5]. В качестве таких добавок испытывались наиболее типичные катализаторы получения однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ): железо, никель и ванадий.

Поджиг разряда производился путем омического нагрева электродов при их кратковременном соприкосновении. В качестве буферного газа использовался аргон марки ВЧ. Исследования проводились при двух режимах горения дуги: в первом (режим 1) — при давлении аргона  $p = (2-3) \cdot 10^4$  Па, токе разряда  $I = 50$  А, напряжении горения  $U = 16-18$  В и во втором (режим 2) — при  $p = (6-7) \cdot 10^4$  Па,  $I = 90$  А,  $U = 22-23$  В. Первый режим характерен для синтеза карбидов металлов [1] и фуллеренов [4], а второй режим является оптимальным для синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в дуге [5]. В обоих режимах время горения дуги составляло 20–30 min.

Объектом исследования являлись порошкообразные продукты горения дуги, образующиеся на стенках разрядной камеры, и катодный нарост (депозит), формирующийся из продуктов испарения анода. Их морфология исследовалась с помощью электронного сканирующего микроскопа Hitashi SU 1510 и оптических микроскопов. Элементный состав объектов определялся с помощью рентгеновского микроанализатора Vega Teskan. Рентгеноструктурный анализ производился с использованием дифрактометра ДРОН-4 (Cu  $K_{\alpha}$ -излучение). Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались спектрометром Nicolet Omega XP Dispersive Spectrometer, длина волны излучения — 532 nm, мощность — 1.5 mW.

Таблица 1. Состав продуктов испарения из разрядной камеры

Режим, анод	Формула соединения	Карбид, %	Графитоподобное вещество, %	Металл, %	Фуллерены
1	2	3	4	5	6
1, C–Fe	Fe <sub>3</sub> C	26.7	17.3	56	–
1, C–V	V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	68.1	31.9	–	Следы
1, C–Ni	–	–	82	18	»
2, C–Fe	–	–	35.9	64.1	–
2, C–Ni–V	V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	9.1	47.2	43.7 (Ni)	–

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза в режиме 1 показывают достаточно узкие и четкие рефлексы, которые идентифицируются в общем случае либо с линиями соответствующего карбида, либо с гексагональным графитом, либо (в отдельных случаях) с линиями металла [1]. Наличие фуллеритов также должно проявиться в виде рефлексов на дифрактограммах. О присутствии небольшого количества фуллеренов может свидетельствовать окраска экстракта сажи в *o*-ксилоле (или толуоле) в красно-коричневатый цвет [4,5].

Идентификация состава и определение относительной концентрации продуктов испарения дугового разряда производились на основе рентгеновских дифрактограмм по методике, описанной в работе [1]. Результаты этих исследований суммируются в табл. 1.

В первом столбце указаны режим работы и тип анода, во втором — полиморфная фаза синтезированного карбида, в третьем — его относительная концентрация в образце, в четвертом и пятом — количество графитоподобного вещества и металла в продуктах испарения соответственно. В шестом столбце указывается на наличие фуллеренов.

Из приведенных данных видно, что наибольший выход карбидов наблюдается в случае ванадия. Карбид никеля в продуктах распыления не обнаружен. Этот факт можно связать с химической природой этого металла и с тем, что в условиях высоких температур дугового разряда образующиеся молекулы разлагаются на исходные компоненты. Наличие в исследуемых продуктах горения чистого металла позволяет предположить, что использование подложки из никеля при синтезе графенов из углеводородов [6] обусловлено именно этим свойством.

В случае анода (C–Fe) в режиме 1 дуги синтезируется карбид Fe<sub>3</sub>C и в продуктах распыления присутствует достаточно большое количество металла. Этот результат может быть связан с тем, что образование молекул карбида в этих условиях ограничивается поступлением в плазму атомов углерода из анодного графита, имеющего намного более высокую температуру плавления по сравнению с железом. С другой стороны, в режиме 2 дуги карбида железа в продуктах синтеза не обнаруживается,

а присутствуют только железо и графит. Кроме того, в режиме 2 в случае анода с двумя добавками (C–Ni–V) карбид никеля также не синтезируется, но зато в продуктах синтеза обнаруживается карбид ванадия V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

Молекулы фуллеренов присутствуют в продуктах распыления дуг в режиме 1 с анодами (C–Ni) и (C–V).

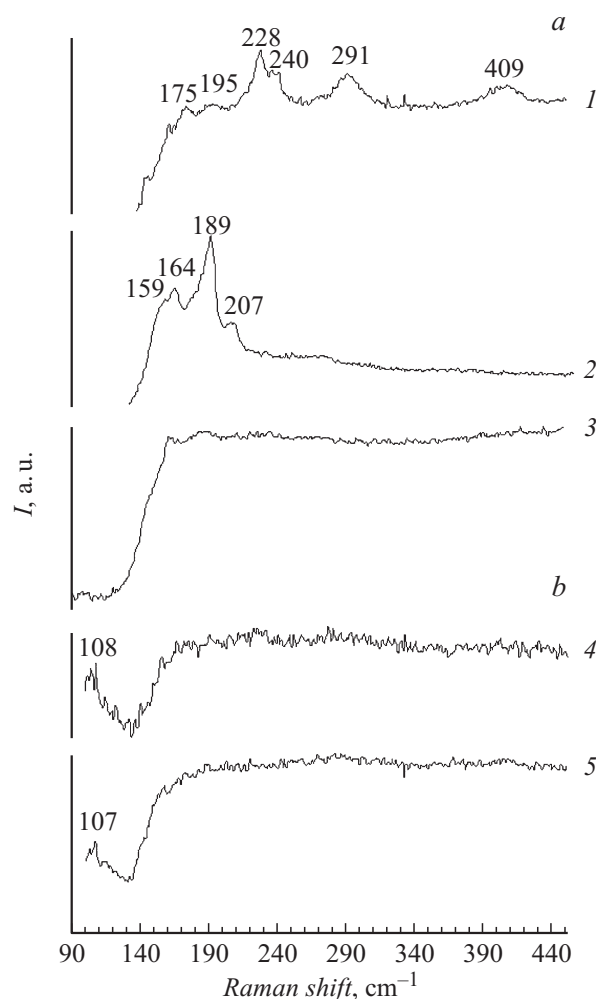


Рис. 1. Фрагменты спектров КР продуктов синтеза: *a* — в режиме 1 дуги с анодами: 1 — (C–Fe), 2 — (C–V), 3 — (C–Ni); *b* — в режиме 2 дуги с анодами: 4 — (C–Fe), 5 — (C–Ni–V).

Информативным методом идентификации углеродных нанотрубок является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света, позволяющая обнаружить однослойные углеродные нанотрубки и оценить их диаметры [7].

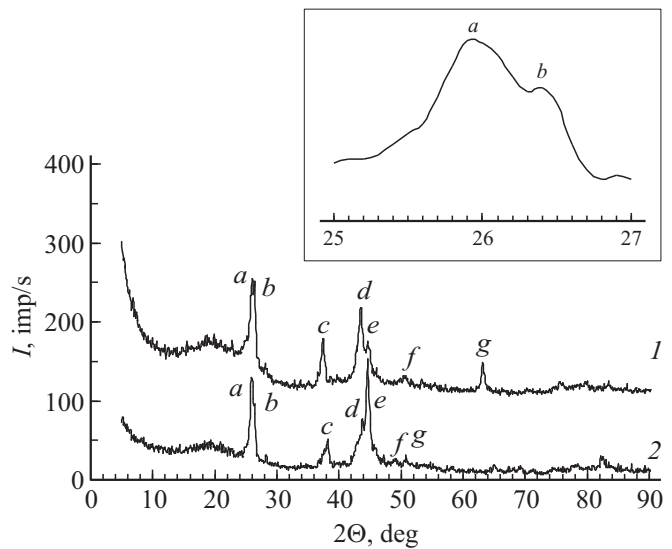
На рис. 1 представлены фрагменты спектров КР продуктов синтеза в низкочастотном диапазоне ( $90\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ ), причем кривые 1–3 получены при работе дуги в режиме 1, а кривые 4, 5 — при работе в режиме 2. Представленная часть спектра позволяет наблюдать радиальные дыхательные моды (РДМ) углеродных нанотрубок [7] и фоновый спектр компонент продуктов горения дуги.

На кривой 1 различаются достаточно слабые полосы колебаний при  $175$  и  $195\text{ cm}^{-1}$  и более интенсивные полосы при  $228$ ,  $240$ ,  $291$  и  $409\text{ cm}^{-1}$ . На кривой 2 видны слабые полосы колебаний при  $159$ ,  $164\text{ cm}^{-1}$  и более четкие максимумы при  $189$ ,  $207\text{ cm}^{-1}$ . На кривой 3 не видно никаких полос колебаний. На кривых 4, 5 только на начальных участках проявляются отчетливые максимумы при  $108$  и  $107\text{ cm}^{-1}$ .

Полосы колебаний, наблюдаемые на кривых 1, 2, несомненно характеризуют спектр фононов решеток карбидов  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{V}_8\text{C}_7$  соответственно. Отсутствие таких полос на кривой 3 вполне согласуется с отсутствием карбида никеля в продуктах испарения дугового разряда. Местоположение и форма максимумов, наблюдаемых на кривых 4, 5, является типичным для РДМ одностенных углеродных нанотрубок (см., например, работу [7]). Достаточно небольшая полуширина этих максимумов может свидетельствовать о незначительности разброса синтезированных нанотрубок по диаметрам. Примерную величину этого диаметра  $D$  (в нм) можно оценить по формуле [7]:  $D = 223.75/(\Delta\omega - 6.5)$ , где  $\Delta\omega$  — рамановский сдвиг частоты (в  $\text{cm}^{-1}$ ). Исходя из этой формулы получаем  $D \approx 2.2\text{ nm}$ .

На остальных кривых никаких особенностей в области значений волнового вектора  $90\text{--}140\text{ cm}^{-1}$  не наблюдается. Таким образом, режим 2 дугового разряда в аргоне является оптимальным как для получения МУНТ, так и ОУНТ. Дополнительным аргументом, свидетельствующим о получении ОУНТ, в нашем случае являются рентгеновские дифрактограммы продуктов распыления, приведенные на рис. 2.

Пики  $a, b, e$  на кривой 1 представляют собой дифракционные максимумы от гексагонального графита, а пики  $c, d, f, g$  — рефлексы карбида ванадия  $\text{V}_4\text{C}_3$  [8]. На кривой 2 пики  $a, b, e$  относятся к рефлексам графита, а пики  $c, d, f, g$  — к рефлексам железа [8]. Следует заметить, что основной рефлекс (002) графита на кривых рис. 2 состоит из двух четко разрешающихся максимумов (см. врезку): более широкого максимума  $a$ , соответствующего межплоскостному расстоянию  $d = 0.342\text{ nm}$ , и более узкого максимума  $b$ , соответствующего  $d = 0.338\text{ nm}$ . Этот факт может свидетельствовать о наличии в продуктах распыления двух разновидностей графитоподобных частиц, различающихся межплоскостным расстоянием и размерами.

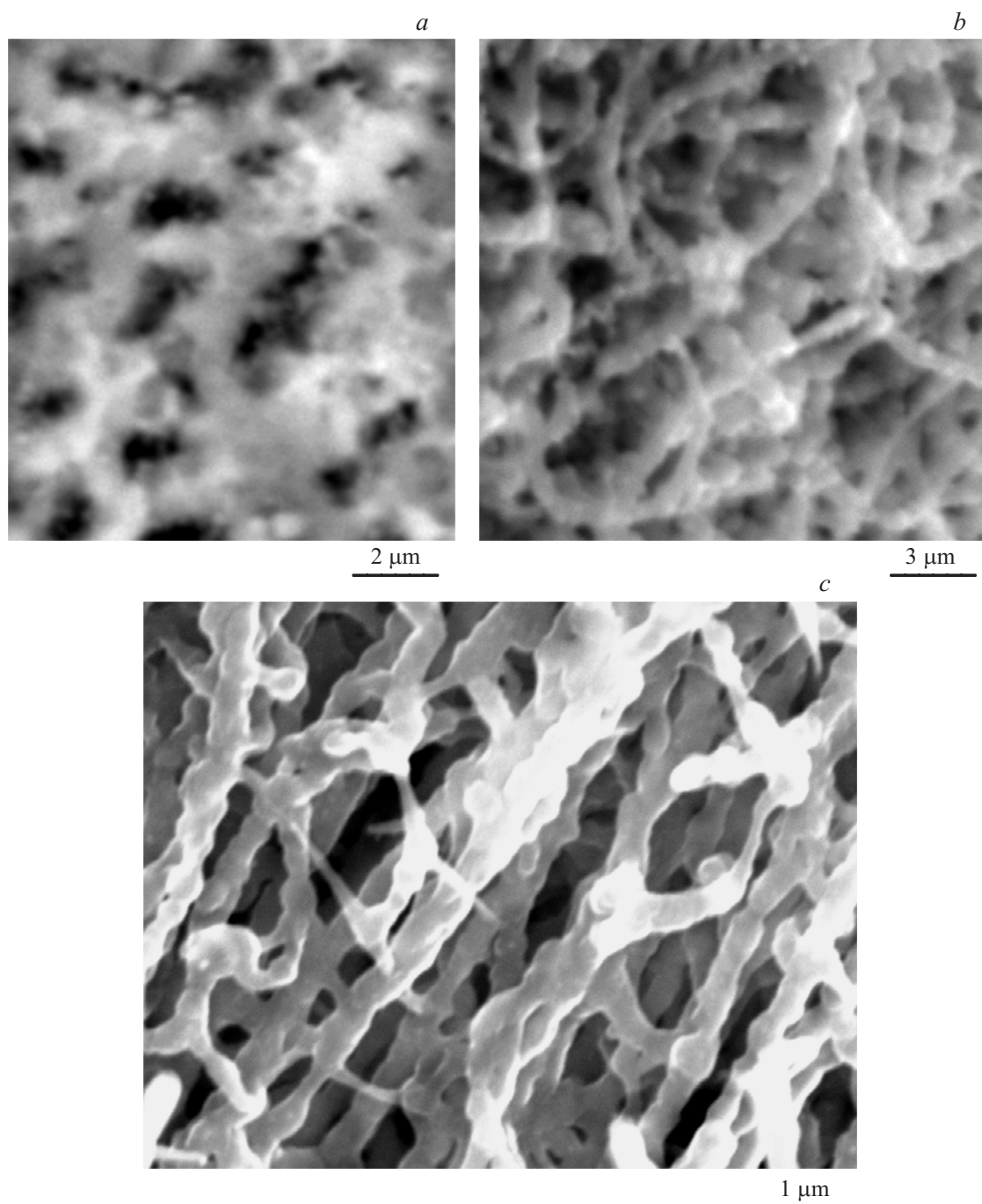


**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза дуги в режиме 2 с анодами: 1 — (C–Ni–V), 2 — (C–Fe). На врезке представлены пики  $a, b$  в увеличенном масштабе.

Кроме того, особенностью обеих кривых рис. 2 является наличие ярко выраженного диффузного гало в области углов  $2\Theta = 20^\circ$ , практически не наблюдаемого на дифрактограммах сажи, полученной в режиме 1 дугового разряда (см., например, работу [1]), и весьма низкая интенсивность максимумов кристаллических фаз (менее  $200\text{ imp/s}$ ), более чем на порядок меньшая интенсивности рассеяния (при одинаковых условиях рентгенографирования) от продуктов, полученных в режиме 1 дуги. Эти результаты свидетельствуют о низкой доле кристаллической составляющей в продуктах распыления в режиме 2 дуги и значительной доле рентгеноаморфной компоненты, каковой, по-видимому, являются произвольным образом ориентированные ОУНТ.

Во всех случаях в высокочастотной области КР-спектров наблюдались два максимума, один из которых (вблизи  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) называется G-модой и соответствует тангенциальным колебаниям смежных атомов углерода, находящихся на графеновой плоскости. Другой пик, вблизи  $1350\text{ cm}^{-1}$ , обозначает D-моду, отражающую степень дефектности графенов в графитоподобных структурах (и в углеродных нанотрубках в том числе) [9]. Указанные полосы характерны как для углеродных нанотрубок, так и для присутствующих в продуктах распыления графитоподобных структур. Перекрытие полос разных компонент делает данную область не информативной для анализа углеродных нанотрубок, поэтому эта часть спектров КР не приводится.

На рис. 3 представлены микрофотографии фрагментов продуктов испарения, содержащие нано- и микро-структуры. Паутиноподобная структура рис. 3,  $a$  и  $b$  свойственна наноструктурным образованиям [10]. Четко выраженная волокнистая структура (диаметр волокон порядка  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ), наблюдаемая в продуктах синтеза дуги с анодом (C–Ni) (рис. 3,  $c$ ), подтверждает полезность



**Рис. 3.** Микрофотографии продуктов синтеза с анодами: *a* — (C–Fe), *b* — (C–V), *c* — (C–Ni).

никеля как катализатора формирования длинномерных углеродных структур.

В табл. 2 приведен элементный состав объектов, наблюдаемых на микрофотографиях рис. 3.

**Таблица 2.** Элементный состав объектов

Анод	(C–Fe)	(C–V)	(C–Ni)
Углерод, at.%	99.2	93.3	95.1
Металл, at.%	0.8	6.7	4.9

Из табл. 2 следует, что основной компонентой всех объектов, наблюдаемых на рис. 3, является углерод, независимо от наличия или отсутствия карбидов в продуктах синтеза. Эти данные подтверждают наличие углеродной основы, наблюдаемых на рис. 3 объектов.

## Заключение

В условиях дугового разряда в разрядной камере в заметных количествах синтезированы карбиды железа

и ванадия. Показано, что при тех же условиях никель карбидов не образует. Кроме карбидов в продуктах синтеза в большинстве случаев обнаруживаются графитоподобное вещество, кристаллиты металлов, молекулы фуллеренов.

В продуктах синтеза, полученных в режиме 2 дугового аргонового разряда, проявились типичные радиально-дыхательные моды ОУНТ. Высокие давления буферного газа являются необходимым условием для формирования нанотрубок.

Электрон-микроскопические исследования подтверждают синтез углеродных волокон в дуге с анодом (С–Ni) и косвенным образом указывают на наличие нано- и микроструктур в дугах с анодами (С–V) и (С–Fe).

## Список литературы

- [1] Подгорный В.И., Белашев Б.З., Осауленко Р.Н., Терновой А.Н. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 7. С. 77–83.
- [2] Подгорный В.И., Осауленко Р.Н., Чугин В.П. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 11. С. 1–6.
- [3] Раков Е.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 376 с.
- [4] Алешина Л.А., Подгорный В.И., Стефанович Г.Б., Фофанов А.Д. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 9. С. 43–46.
- [5] Подгорный В.И., Куц С.Д., Блинова Л.Н. // Журнал общей химии. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 201–206.
- [6] Елецкий А.В., Искандеров И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. // УФН. 2011. Т. 181. Вып. 1. С. 233–245.
- [7] Qiu H., Shi Z., You L. et al. // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 516–521.
- [8] X-ray Diffraction Data Cards (ASTM. Philadelphia).
- [9] Knight D.C., White W.B. // J. Mater. Res. 1989. Vol. 4. P. 385–390.
- [10] Краткая энциклопедия по структуре материалов / Под ред. Д.В. Мартина. М.: Техносфера, 2011. С. 518.