

# Вакуумные Технологии Получения Материалов, Содержащих Углеродные Наночастицы Спектральное

Э.М. Шпилевский<sup>1</sup>, П. Тувшинтур<sup>2</sup>, Г. Шилагарди<sup>2\*</sup>, С.А. Филатов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, 220072, Минск, П.Бровки, 15,

<sup>2</sup>Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия

Применяя вакуумные технологии получены содержащие углеродные наночастицы материалы: фуллеренсодержащая чернь, порошок фуллерита, пленки фуллерита и фуллерида, углеродные нанотрубки, пленки композиционных материалов на основе углеродных наночастиц и металлов.

Using vacuum technology derived materials containing carbon nanoparticles: fullerene black, fullerene powder, fullerite films and fulleride films, carbon nanotube film composite materials based on carbon nanoparticles and metal.

## I. ВВЕДЕНИЕ.

Обнаружение углеродных наночастиц (среди которых наиболее известны фуллерены и углеродные нанотрубки) повлекло бурное изучение как самих этих уникальных частиц, так и разработку способов их получения. Удивительные свойства этих частиц позволили рассматривать их как основу перспективных материалов [1]. Для получения материалов, содержащих углеродные наночастицы, оказались наиболее эффективными вакуумные технологии.

В настоящей работе подводятся итоги многолетних исследований авторами процессов получения продуктов, содержащих фуллерены и углеродные нанотрубки, а так же композиционных материалов на основе металлических и углеродных наночастиц.

## II. ПОЛУЧЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ ЧЕРНИ ФУЛЛЕРИТА.

В наших исследованиях молекулы фуллеренов, ультрадисперсные агрегаты углерода (УДАУ), углеродные нанотрубки получали на автоматизированном технологическом комплексе, разработанном с участием одного из авторов [2]. Технологический процесс базируется на деструкции графита электрическим дугowym разрядом, происходящем в разреженной атмосфере гелия, заполняющим предварительно вакуумированную камеру. Структурная схема комплекса приведена на рис 1.

Оптимизация технологии на деструкции графита обеспечивается выбором и автоматической стабилизацией режима дугowego разряда, расстояния между

электродами, давления инертного газа и режима его циркуляции.

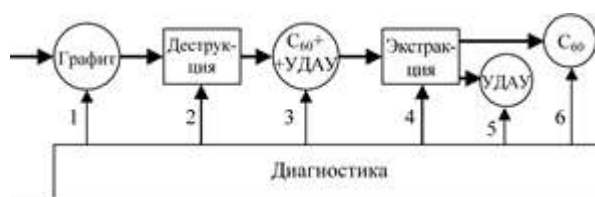


Рис.1. Структурная схема технологического комплекса по производству фуллеренов. 1, 3, 5, 6 — операции контроля качества материалов; 2, 4 — операции контроля технологических режимов

Получаемый деструкцией графита продукт содержит большое разнообразие УДАУ и молекулы фуллеренов как адсорбированных на углеродных агрегатах, так и в виде мельчайших агрегатов и кристалликов из фуллереновых молекул. Этот продукт называют фуллеренсодержащей сажой или фуллеренсодержащей чернью и используется как наполнитель, модифицирующий различные материалы.

Способность фуллеренов растворяться в неполярных растворителях используется для выделения их из фуллеренсодержащей черни путём экстракции (в наших работах использовался толуол или бензол) [3]. Однако в растворе содержатся фуллерены с различным числом атомов углерода. При электродуговом способе получения фуллеренов экспериментально установлены примерные соотношения  $C_{60} : C_{70} : C_{78} : C_{84} = 1 : 0,1 : 0,01 : 0,001$  при массовой доле фуллеренов  $C_{60}$  в фуллеренсодержащей саже 10...20 %. Смеси фуллеренов, как обычно, разделяли хроматографическим методом, изменяя состав наполнителя, тип элюента, способ введения смеси.

\*Electronic address: gshilagardi@yahoo.com

Установлено, что выход фуллеренов зависит в первую очередь от давления газовой среды, которое диктует частоту столкновений малых углеродных кластеров и условия охлаждения синтезированных молекул. На рис.2 представлены зависимости массовой доли фуллеренов от давления гелия в реакторной камере при разных значениях тока электрической дуги.

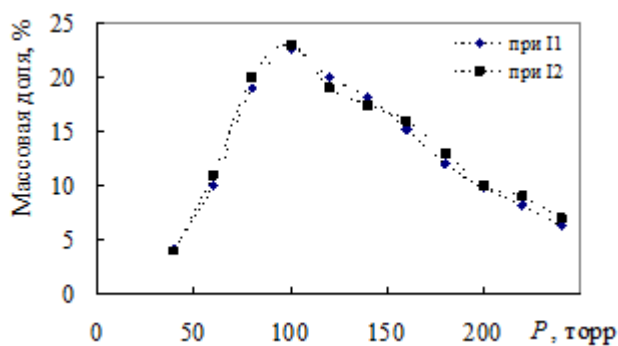


Рис.2. Зависимость массовой доли фуллеренов от давления гелия в реакторной камере (I1=30 и I2=40А)

После выпаривания растворителей получают порошок фуллеритов с соответствующим количеством атомов углерода (C60, C70, C80, C84, C96). После экстракции, хроматографического разделения и испарения растворителя порошок фуллерита C60 содержит кристаллиты размером 5...20 мкм. На рис. 3 представлен типичный вид кристаллов порошка фуллерита C60, а на рис. 4 — рентгеновская дифрактограмма, отражающая ГЦК структуру кристаллов C60.

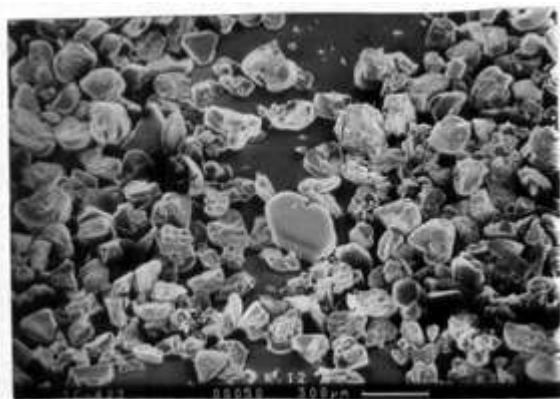


Рис. 3. Порошок фуллерита, полученного из фуллереносодержащей черни (растворитель — толуол)

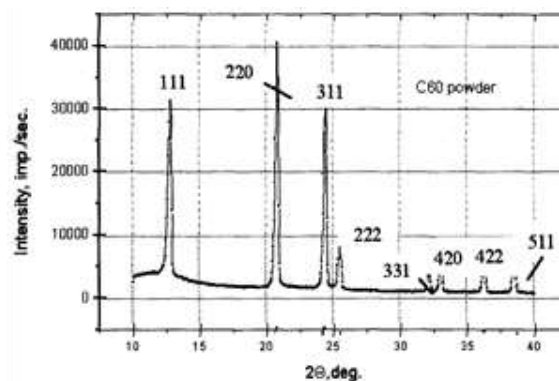


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма порошка C60

### III. ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ.

Углеродные нанотрубки получали на тот же технологическом комплексе, что и фуллерены. Однако, в сравнении с синтезом фуллеренов, образование углеродных нанотрубок происходит в существенно отличающихся условиях. Для зарождения и роста углеродных нанотрубок необходим катализатор (обычно переходной металл). Кроме того, давление газовой среды в реакторной зоне для получения углеродных нанотрубок должно составлять 400-600 торр. Углеродные нанотрубки, как и фуллерены, окутаны УДАУ. Выделение углеродных нанотрубок осуществляли кипячением в азотной кислоте (удаление каталитического металла) и прокаливанием на воздухе при T=500oC (удаление УДАУ). Долевой состав углеродных нанотрубок в продуктах электродуговой деструкции графита сильно зависит от давления гелия в реакторной камере. Изменение значений электрического тока дуги существенно не изменяет долю углеродных нанотрубок в продуктах реакции. Зависимости массовой доли углеродных нанотрубок от режимов дугового разряда показаны на рисунке 5, а вид углеродных нанотрубок, высаженных на сетчатую подложку Al2O3 представлен на рис. 6.

Отсюда следует, что для получения углеродных нанотрубок методом электрического дугового разряда давление гелия в реакционной камере 500 торр. является наиболее благоприятным.

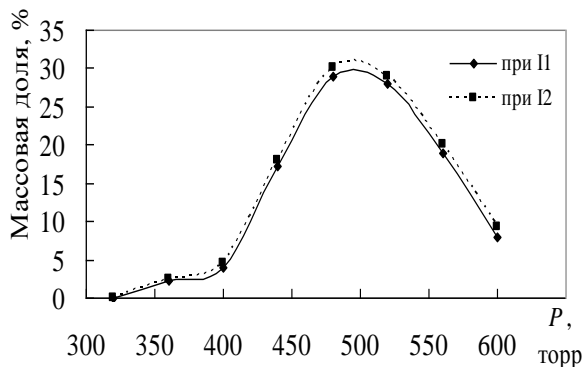


Рис.5. Зависимость массовой доли углеродных нанотрубок от давления гелия в реакторной камере ( $I_1=30, I_2=40A$ )

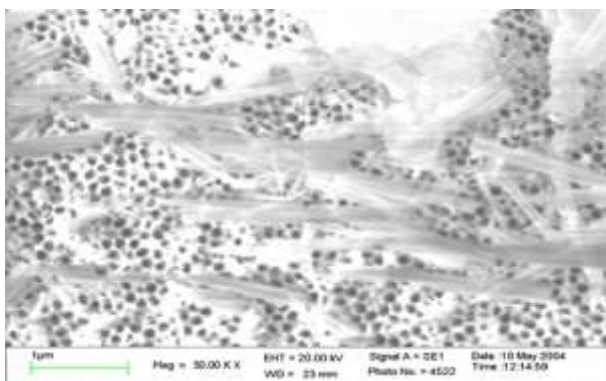


Рис.6. Конгломераты углеродных нанотрубок, высаженных на сетчатую подложку  $Al_2O_3$

Композиционные материалы на основе металлов и углеродных наночастиц

Композиционные материалы металл – углеродные наночастицы получали в дуговом разряде в гелиевой среде при давлении  $(13 - 65) \cdot 10^3$  Па на той же установке, на которой синтезировали фуллерены и УНТ. В процессе дугового разряда происходит интенсивная деструкция анода, при этом наряду с образованием наночастиц на охлаждаемой поверхности катода образуется осадок, который, содержит: графит, фуллерены и ультрадисперсные агрегаты углерода. Катодный осадок (депозит) в виде пористого гриба с переменной плотностью вырастает всегда при электродуговом синтезе фуллеренов или углеродных нанотрубок. В процессе получения композиционных материалов металл – углеродные наночастицы варьировались как материал катода, так и технологические условия: давление гелия в реакторной камере, расстояние между электродами, значение тока дуги, тепловой режим при осаждении и последующем охлаждении материала.

Изменение давления гелия изменяет соотношение количеств синтезируемых фуллеренов, углеродных нанотрубок, ультрадисперсных агрегатов углерода, ибо молекулы гелия при столкновении с элементами деструкции графита изменяют их энергию и свободный пробег, обеспечивая, таким образом, при разных давлениях более благоприятные условия синтеза того или другого продукта.

При больших токах наблюдается образование кратеров, плавление края катода, появление капель металла на поверхности. Малые токи не обеспечивают стабильности горения дуги. При прочих идентичных условиях изменение расстояния между электродами приводит к изменению плотности потока частиц и значений их энергии при соударении с катодом.

Температура катода влияет на структуру композиционных материалов металл – углеродные наночастицы, т. к. она в значительной мере определяет диффузионные процессы при конденсации и последующей перестройке структуры сконденсированных слоёв. Время осаждения влияет не только на толщину слоя композиционного материала, но существенно изменяет режимы дугового разряда и конденсации (ток, температуру и т.д.).

Проведенные исследования структуры и свойств композиционных материалов, полученных при разных режимах, позволили выявить технологические условия, обеспечивающие получение плотных, однородных (без кратеров и наростов) материалов, имеющих высокую электропроводность, характерную для металлов. Совокупность свойств такого материала обеспечивает его применение для изготовления функциональных покрытий [4].

Таким образом, установлено, что используя электродуговой метод можно получать сплавы на основе металлов и углеродных наночастиц с высоким твердостью и электропроводностью, характерной для металлов.

#### IV. ФУЛЛЕРИДЫ

Другой тип композиционных материалов был получен методом испарения и совместной конденсации фуллеренов и металлов в вакууме на различных подложках. Металл-фуллереновые пленки при некоторых долевых соотношениях атомов металла и молекул  $C_{60}$  структурно представляют собой систему

электропроводящих частиц металла, разделенных небольшими промежутками из полупроводниковых наночастиц. Электрически такие структуры эквивалентны серии подключенных конденсаторов и, следовательно, их полное сопротивление уменьшается при увеличении частоты переменного тока [5].

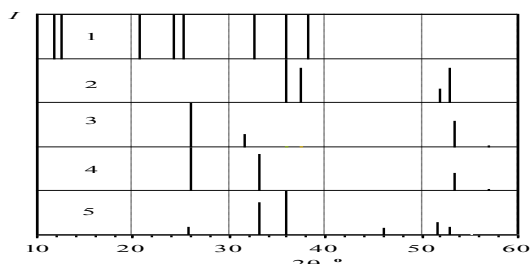


Рис. 7. Штриховые рентгенограммы фуллерита, олова и их сплавов: 1 —  $C_{60}$ ; 2 — Sn; 3 — Sn + 8,9 %  $C_{60}$ ; 4 — Sn + 10,5 %  $C_{60}$ ; 5 — Sn + 18,5 %  $C_{60}$

Установлено, что допирование металлов фуллеренами приводит к значительному повышению прочности материала, снижению коэффициента трения, изменению

электрических, оптических и других свойств материала

Для систем Cu- $C_{60}$  и Sn- $C_{60}$  при некоторых соотношениях числа молекул  $C_{60}$  и числа атомов металла на дифрактограммах наблюдаются рефлексы, которые не принадлежат ни металлу, ни фуллериту. Штриховые рентгенограммы фуллерита, олова и их сплавов, приведенные на рис.7 демонстрируют этот экспериментальный факт. (Подчеркнём, что химическое взаимодействие между атомами как меди, так и олова с атомами или молекулами углерода никем не наблюдалось, а растворимость атомов углерода в решётках меди и олова очень мала [6]). Отсюда следует, что для получения углеродных нанотрубок методом электрического дугового разряда давление гелия в реакционной камере 500 торр. является наиболее благоприятным.

- [1] Э.М.Шпилевский, Э.М.Шпилевский, В.Ф.Стельмах, Фуллерены и фуллереноподобные структуры-основа перспективных материалов, Т. 74. 6. С. 106, (2001).
- [2] С.В.Адашкевич, К.В.Войтик, А.С.Дрозд, В.Е.Матюшков, И.А.Самарин, В.Ф.Стельмах, Э.М.Шпилевский, Устройство для получения фуллеренов, Патент РБ, МПК 6 В 01J 19/00.
- [3] С.В.Адашкевич, О.А.Ивашкевич, А.Г.Солдатов, В.Ф.Стельмах, Э.М.Шпилевский, Т.М.Шункевич, Патент на полезную модель 78 РБ, МПК 6 В 01D 11/00. Устройство для экстракции растворимых веществ // (Республика Беларусь); БГУ.— № u 19990059; Заявлено 29.04.99.
- [4] Э.М.Шпилевский, Г.Г.Горох, Э.М.Шпилевский, Функциональные покрытия, содержащие фуллерены. //Высокие технологии в промышленности России. Наноинженерия. Москва. МГТУ им. Н.Э.Баумана, С, 82, (2014)
- [5] П.А. Витязь, Фуллерены в матрицах различных веществ // П.А.Витязь, Э.М.Шпилевский ИФЖ. Т.85, 4. С. 718, (2012)
- [6] Р.П. Эллиот, Структуры двойных сплавов. Т. 1.— М.: Металлургия, С. 456, (1970)