

Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т.,  
Рамазанов Т.С., Батрышев Д.Г.,  
Исмаилов Д.В., Щур Д.В.

**Получение углеродных нанотрубок в дуговом разряде в среде дионизированной воды безкаталитическим методом**

Данная работа посвящена методу электродугового диспергирования в жидкой фазе. В ходе экспериментальных работ были получены продукты плазмохимической реакции при электродуговом испарении графита в дистиллированной воде. Исследование на сканирующем электронном микроскопе показало, что продуктами реакции в большей степени являются углеродные (графитовые) микросколы, сферические нано- и микрочастицы. Была обнаружена зависимость размера синтезируемых сферических частиц от мощности разряда. В ходе экспериментов был разработан аппарат для очистки сажевого продукта от примесей (аморфный углерод, микросколы и т.д.). Полученные образцы после очистки были исследованы на просвечивающем электронном и сканирующем зондовом микроскопах. Полученные данные позволили идентифицировать их как углеродные нанотрубки, а также установить отсутствие в них каких-либо катализаторов. В настоящее время все углеродные нанотрубки получают с использованием катализаторов (в основном металлы Fe, Co, Ni и их смеси). Масса катализатора составляет 30% от общей массы продукта. Для удаления катализатора используют различные кислоты и другие методики очистки углеродных нанотрубок. Поэтому, поиск безкаталитического метода синтеза УНТ, рассмотренного в данной работе, является актуальным.

**Ключевые слова:** дуговой разряд, углеродная нанотрубка, синтез, сепарация, Раман спектр.

Abdullin Kh.A., Gabdullin M.T.,  
Ramazanov T.S., Batryshev D.G.,  
Ismailov D.V., Schur D.V.

**Obtaining of carbon nanotubes in plasma of arc discharge in the medium of deionized water without using of catalysts**

The method of electric arc dispersion in the liquid phase is considered. The products of plasma chemical reaction under electric arc evaporation of graphite in the deionized water were obtained. Analysis of samples on a scanning electron microscope shows, that the most of reaction products are carbon (graphite) microstone chip, spherical nano- and microparticles. The size dependence of synthesized spherical particles on discharge power was obtained. The apparatus for purification of carbon black products from impurities (amorphous carbon, microstone chips, etc.) was developed. Obtained samples were studied on a transmission electron and scanning probe microscopes. Microscopy analysis showed that samples after purification are identified as a carbon nanotubes (CNTs) and absence of catalysts in CNTs. In nowadays the carbon nanotubes are synthesized in the presence of catalysts (usually with Fe, Co, Ni or the combination). The mass of catalysts is 30 % of mass of total CNT products. The various acids and different purification methods of CNTs are used for removing of catalysts. Because of this, the search of CNT synthesis without using of catalysts is actual task.

**Key words:** arc discharge, carbon nanotube, synthesis, separation, Raman spectrum.

Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т.,  
Рамазанов Т.С., Батрышев Д.Г.,  
Исмаилов Д.В., Щур Д.В.

**Дионизацияланған сулы ортада дағалық разряд көмегімен көміртекті нанотүтікшелерді катализаторсыз әдіспен алу**

Аталған жұмыс сұйық фазада электр доғалық тозаңдандыру әдісіне арналған. Тәжірибелік жұмыс барысында дистилденген суда графиттен электр доғалық буландыру негізінде химиялық реакциядан пайда болған өнімдер алынды. Электронды сканерлеуші микроскоп зерттелген өнімдердің көбі көміртекті (графит) микросынықтары, сфералық нано- және микробөлшектердер тұратындығын көрсетті. Синтезделуші сфералық бөлшектер өлшемінің разряд қуатына тәуелділігі анықталды. Тәжірибе барысында тұнба өнімдерін қоспалардан (аморфты көміртек, микросынықтар және т.б.) тазалауға арналған құрал жасалды. Тазаланғаннан кейінгі үлгілер сәулелік электронды және сканерлеуші зондты микроскоптар көмегімен зерттелді. Алынған нәтижелер көміртекті нанотүтікшеге ұқсас екендігі және олардың құрамындақандай да бір катализатордың жоқ екендігін көрсетті. Қазіргі таңда барлық нанотүтікшелер катализаторларды (негізінде Fe, Co, Ni металлдары мен олардың қоспалары) қолданумен алынады. Катализатор массасы жалпы өнім массасының 30% құрайды. Катализаторды жою үшін әртүрлі қышқылдар мен нанотүтікшені тазалаудың басқа да әдістерін қолданады. Сол себепті осы жұмыста қарастырылған КНТ синтездеудің катализаторсыз әдісі болғандықтан маңызды болып табылады.

**Түйін сөздер:** доғалық разряд, көміртекті нанотүтікше, синтез, сепарация, Раман спектрі.

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ В СРЕДЕ ДИОНИЗИРОВА ННОЙ ВОДЫ БЕЗКАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### Введение

Углеродная нанотрубка (УНТ) это многообещающий композитный материал с уникальными механическими, электрическими и тепловыми свойствами [1]. Теоретически было установлено, что именно бездефектные С–С связи, обнаруживаемые на дальних порядках в графитовых плоскостях, формирующие УНТ, определяют их уникальные свойства [1]. Теоретические вычисления [2–4] и полученные экспериментальные данные [5–9] подтверждают высокую прочность и твердость УНТ, которые могут быть использованы в качестве армирующего композитного материала. Однако показатели свойств УНТ, полученные при теоретических вычислениях, несколько отличаются от экспериментальных в силу образующихся дефектов в структуре УНТ в ходе их синтеза [5–9]. Такие же отличия обнаруживаются и при различных методах синтеза УНТ, к примеру, исследование свойств синтезированных многостенных УНТ методом газофазного осаждения [10, 11], показало их низкую прочность, по сравнению с многостенными УНТ синтезированных в дуговом разряде [5, 6, 9, 11]. УНТ с хорошими механическими свойствами используют в качестве армирующего материала в полимерах [12–19], керамике [20] и в различных металлических матрицах [21]. Для получения УНТ с улучшенными характеристиками необходимо очищать их от примесей и катализаторов, поэтому синтез УНТ безкаталитическим методом является актуальной задачей.

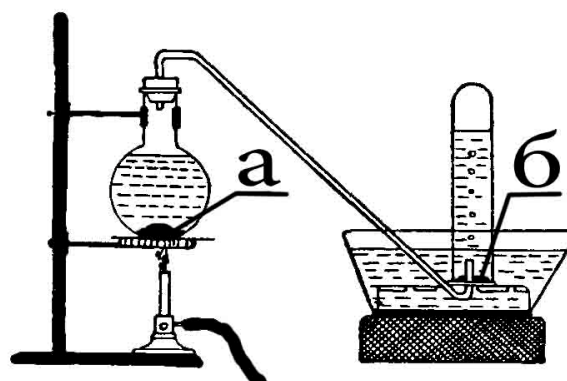
### Экспериментальная установка

Схема установки дугового разряда в жидкой фазе (ДРЖ) для синтеза наноструктурированных материалов была описана в работе [22]. Продуктом синтеза на установке ДРЖ получается сажевый порошок с содержанием аморфного углерода, наноструктурированных материалов, микропродуктов и т.д.

Для извлечения наноструктурированного материала существует целый ряд процедур по разделению и очистке сажевого продукта растворителями при фильтрации, с целью удаления растворимых соединений. Для отделения нанопродукта от мик-

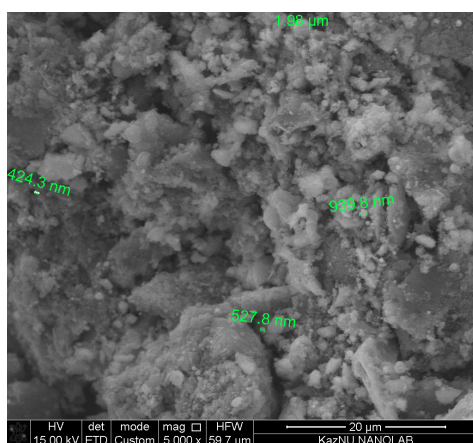
рочастиц, которые являются побочным продуктом плазмохимического синтеза при испарении материала электрода, используют процесс седиментации. Как показали эксперименты, легкие наноструктуры (имеющие размер 10 – 100 нм) при сушке могут покидать продукт под действием паров раствора, благодаря их малому соотношению масса и размер. Эти экспериментальные наблюдения легли в основу разработанного нами метода отделения углеродных наноструктур от побочных продуктов реакции (сколов электродов, кластеров аморфного углерода и других примесей) посредством испарения жидкой фазы, захватывающей нанопроduct, при температуре, близкой к температуре кипения раствора.

Схема процесса отделения углеродных наноструктур от побочных продуктов реакции (микрочастиц) представлена на рисунке 1.

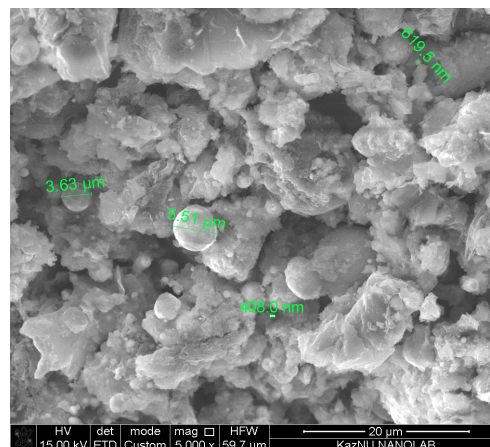


(а) – смесь продуктов, полученных при электродуговом синтезе в жидкой среде, (б) – нанопроduct, находящийся при температуре близкой к комнатной

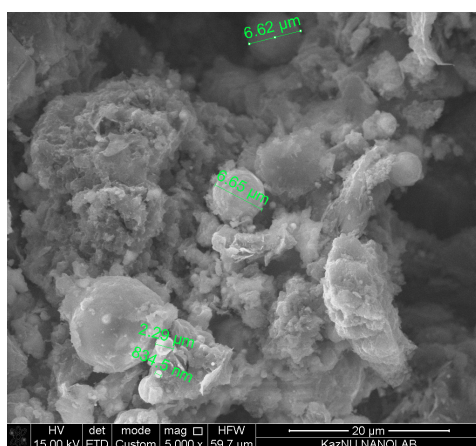
**Рисунок 1** – Схема процесса разделения углеродных наноструктур от побочных продуктов, полученных плазмохимическим методом синтеза в жидкой среде



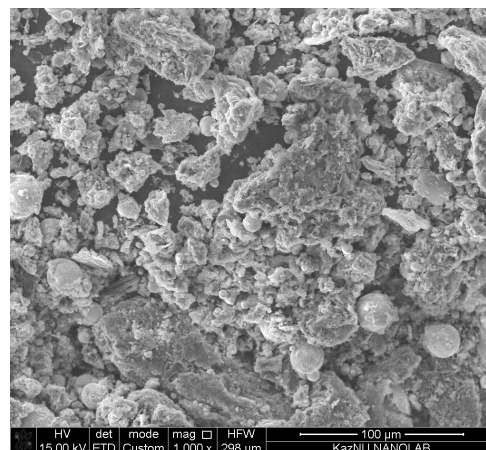
(а)



(б)



(в)



(г)

Параметры емкости а) 10 мкФ, б) 20 мкФ, в) 30 мкФ, г) 40 мкФ

**Рисунок 2** – Микроснимки сажевых нанопроductов



## Эксперимент

Для синтеза УНТ в дуговом разряде в жидкой фазе был использован следующий материал с реагентом: в качестве материала электрода и источника углерода – графит, а в качестве диэлектрической и инертной среды – дистиллированная вода.

В ходе эксперимента графитовые электроды марки МПГ-7 испарялись в дистиллированной воде при электрической дуге с использованием электромагнитного прерывателя.

Сажевые продукты были получены при следующих параметрах разряда:  $U = 110$  В и  $C = 10 - 40$  мкФ. Синтез проводился в среде дистиллированной воды, после фильтровался и сушился на фильтровальной бумаге. Полученные образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе. Микроснимки образцов приведены на рисунке 2.

Из рисунка видно, что в продукте реакции образуются сферические частицы, размеры которых зависят от мощности разряда (емкости конденсатора  $W = CU^2/2$ ). С увеличением, мощности размер синтезируемых сферических частиц растет. На рисунке 2 при  $C = 10$  мкФ диаметр сферических частиц равен  $\sim 900$  нм, тогда как при  $C = 20$  мкФ диаметр равен  $\sim 3-6$  мкм. Возможным объяснением этому является увеличение зоны паровой фазы, в котором происходит процесс коагуляции при плазмохимическом синтезе наноструктурированных материалов.

Для извлечения углеродных наноструктур из сажевого продукта применялась методика описанная выше – метод седиментации.

Анализ углеродных наноструктур, после их отделения от микропродуктов плазмохимического синтеза, на просвечивающем электронном и сканирующем зондовом микроскопах подтвердил получение углеродных нанотрубок, которые не содержат частицы катализатора. Большая часть конечного продукта содержала нанотрубки размером от 10 до 15 нм, но при изменении режима в продукте синтеза получали ленточные структуры. Результаты анализа представлены на рисунках 3-5.

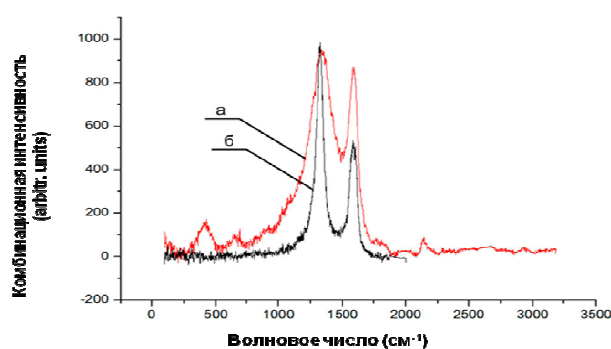
Высокое качество полученных углеродных нанотрубок, синтезированных в среде дистиллированной воды, подтвердил анализ Рамановской спектроскопии результат, которого приведен на рисунке 5.



Рисунок 3 – Многостенные нанотрубки и ленты, полученные в дистиллированной воде (на черном фоне)



Рисунок 4 – Многостенные нанотрубки и ленты, полученные в дистиллированной воде (на белом фоне)



(а) – спектр продукта, полученного в среде воды, (б) – эталонный спектр МУНТ по справочнику Хирша

Рисунок 5 – Рамановский спектр продукта, подтверждающий наличие нанотрубок, синтезированных в среде дистиллированной воды при испарении графитовых электродов

## Вывод

В данной работе были синтезированы углеродные нанотрубки безкаталитическим методом в дуговом разряде в среде дистиллированной воды. Полученный сажевый продукт исследовался на сканирующем электронном микроскопе. Обнаружено, что продуктами синтеза являются в большей степени микрочастицы. Для извлечения наноструктур, сажевый

продукт подвергался к очистке от примесей методом седиментации на разработанном аппарате для очистки. Полученные образцы после очистки исследовались на просвечивающем электронном и зондовом сканирующем микроскопах. Полученные данные на микроскопах подтвердили получение углеродных нанотрубок безкаталитическим методом электродугового диспергирования графитового материала электрода в дистиллированной воде.

## References

- 1 Jorio A., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications // Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. –2008.
- 2 Overney G., Zhong W., Toma'nek D. Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules // Z Phys D. –1993. –V. 27. –P. 93.
- 3 Ruoff R., Lorents D., Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes // Carbon. –1995. –V. 33. –P. 925.
- 4 Yakobson B., Campbell M., Brabec C., Bernholc J. High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes // Comput Mater Sci. –1997. –V. 8. –P. 341.
- 5 Treacy M., Ebbesen T., Gibson J. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // Nature. –1996. –V. 381. –P. 678.
- 6 Wong E., Sheehan P., Lieber C., Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes // Science. –1997. –V. 277. –P. 1971.
- 7 Falvo M., Clary G., Taylor R., Chi V., Brooks Jr F., Washburn S. et al., Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain // Lett Nat. –1997. –V. 389. –P. 582.
- 8 Yu M., Lourie O., Dyer M., Moloni K., Kelly T., Ruoff R., Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load // Science. –2000. –V. 287. –P. 637.
- 9 Demczyk B., Wang Y., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A. et al., Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes // Mater Sci Eng A. –2002. –V. 334. –P. 173.
- 10 Lukic B., Seo J., Couteau E., Lee K., Gradecak S., Berkecz R. et al. Elastic modulus of multi-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapour deposition // Appl Phys A. –2005. –V. 80. –P. 695–700.
- 11 Salveta J., Kulik A., Bonard J., Briggs A. Sto'ckli T., Me'te'nier K. et al., Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes // Adv Mater. –1999. –V. 11. –P. 161.
- 12 Coleman J., Khan U., Blau W., Gun'ko Y., Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites // Carbon. –2006. –V. 44. –P. 1624.
- 13 Ajayan P., Nanotubes from Carbon // Chem Rev. –1999. –V. 99. –P. 1787.
- 14 Tai N., Yeh M., Liu J. Enhancement of the mechanical properties of carbon nanotube/phenolic composites using a carbon nanotube network as the reinforcement // Carbon. –2004. –V. 42. –P. 2735.
- 15 Andrews R., Weisenberger M. Carbon nanotube polymer composites // Curr Opin Solid State Mater Sci. –2004. –V. 8. –P. 31.
- 16 Qian D., Dickey E., Andrews R., Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites // Appl Phys Lett. –2000. –V. 76. –№. 20. –P. 2868.
- 17 Yeh M., Tai N., Liu J., Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes // Carbon. –2006. –V. 44. –P. 1–9.
- 18 Moniruzzaman M., Winey K., Review: polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // Macromolecules. –2006. –V. 39. –P. 5194.
- 19 Cadek M., Coleman J., Ryan K., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A. et al., Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area // Nano Lett. –2004. –V. 4. –№. 2. –P. 353.
- 20 Peigney A., Flahaut E., Laurent C., Marlie're C., Chastel F., Rousset A. Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion // Chem Phys Lett. –2002. –V. 352. –P.20–5.
- 21 Esawi A., Morsi K. Dispersion of carbon nanotubes in aluminum powder // Compos A. –2007. –V. 38. –P. 646–50.
- 22 Gabdullin M.T., Ramazanov T.S., Abdullin K.H.A., Batryshev D.G., Ismailov D.V., Orazbayev S.A. Sintez nanoporoshkov metodom elektrodugovogo dispergirovaniya v zhidkoy faze // Belaya kniga po nanotekhnologiyam, pod redaktsiyey, Mansurova Z.A., Gabdullina M.T. – 2014. – T.1. – S. 87-88.