



«Ресурстарды тиімді пайдалану және қоршаған ортаны қорғау –  
тау-кен металлургиялық кешенді дамытудың түйінді мәселелері» атты  
IX Халықаралық конференциясының

және

«Материалтануға және наноматериалға арналған  
болашақты технологиялар, жабдықтар, талдамалық жүйелер»  
атты XII Халықаралық ғылыми конференциясының

## **МАТЕРИАЛДАРЫ**

20-23 мамыр

## **МАТЕРИАЛЫ**

IX Международной конференции

«Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды –  
ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса»

и

XII Международной научной конференции

«Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы  
для материаловедения и наноматериалов»

20-23 мая

## **MATERIALS**

of IX International conference

"Efficient use of resources and environmental protection - key issues  
of mining and metallurgical complex development"

and

XII International science conference «Advanced technologies,  
equipment and analytical systems for materials and nano-materials»

May 20-23

БӨЛІМ  
ЧАСТЬ  
PART





**POLUCHENIE NANOSRUCTURIROVANNYH MATERIALOV METODOM  
ELECTRODUGOVOGO RASPYLENIYA V ZHIDKOY PHASE  
[OBTAINING OF NANOSTRUCTURED MATERIALS BY ARC DISCHARGE EVAPORATION  
METHOD IN LIQUID PHASE]**

(Abdullin Kh.A.<sup>1</sup>, Gabdullin M.T.<sup>1</sup>, Ramazanov T.S.<sup>1</sup>, Batryshev D.G.<sup>1</sup>, Ismailov D.V.<sup>1</sup>, Schur D.V.<sup>2</sup>, Kerimbekov D.<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>*Al-Farabi Kazakh National University, The Republic of Kazakhstan*

<sup>2</sup>*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine*

Abstract

**Purpose** – The development of arc discharge evaporation method in liquid phase for obtaining of different nanostructured materials.

**Methodology** - The method of arc discharge evaporation in liquid phase is considered. The investigation of obtained samples was carried out on (SEM) scanning electron and (SPM) probe microscopes, and (TEM) transmission electron microscope. The sedimentation method was used for separation of carbon nanotubes from impurities.

**Originality/value** - 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. In this work the carbon nanotubes synthesis method without using any catalysts is developed. This method has several advantages which are high arc temperature, high cooling velocity of produced materials, no vacuum system and huge apparatus.

**Findings** - The products of plasma chemical reaction under electric arc evaporation of graphite in the distilled 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. After purification of obtained samples the microscopy analysis identified carbon nanotubes (CNTs) and showed absence of catalysts in CNTs.

**Keywords** – Arc discharge, carbon nanotubes, synthesis, separation, Raman spectra.

**Введение**

Углеродная нанотрубка (УНТ) это многообещающий композитный материал с уникальными механическими, электрическими и тепловыми свойствами [1]. Теоретически было установлено, что только 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 меньшую прочность, по сравнению с многостенными УНТ синтезированных в дуговом разряде [12,13]. 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.

**Основная часть исследования**

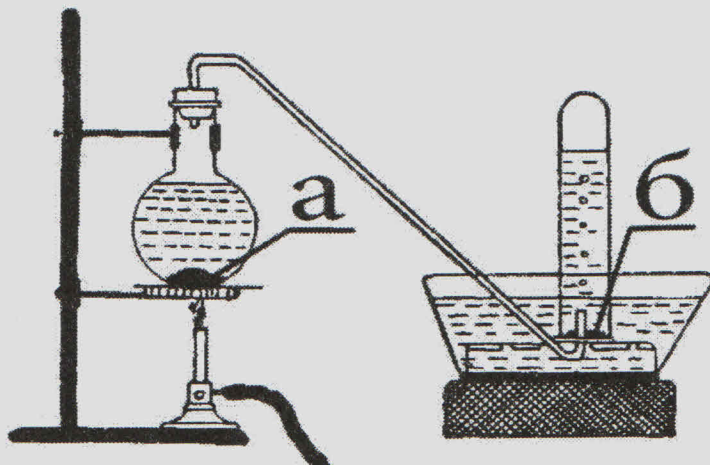
**Экспериментальная установка**

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 выделению и очистке сажевого продукта растворителями при фильтрации, с целью удаления

растворимых соединений. Для отделения нанопродукта от микрочастиц, 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 покинуть 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 нанопродукт, 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) – нанопродукт, находящийся при температуре близкой к комнатной

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

### 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.

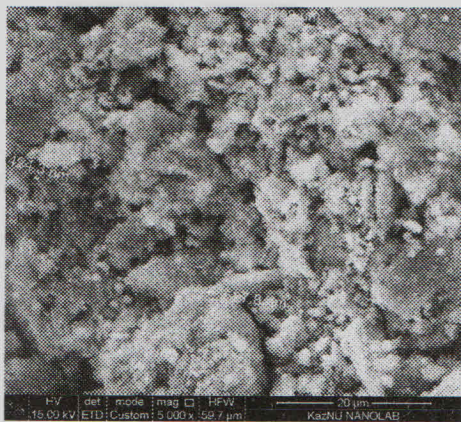
Сажевые продукты были получены при следующих параметрах разряда:  $U = 110$  В и  $C = 10 - 40$  мкФ. Синтез проводился в среде дистиллированной воды, после фильтровался и сушился на фильтровальной бумаге. Полученные образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе. Микроснимки образцов приведены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

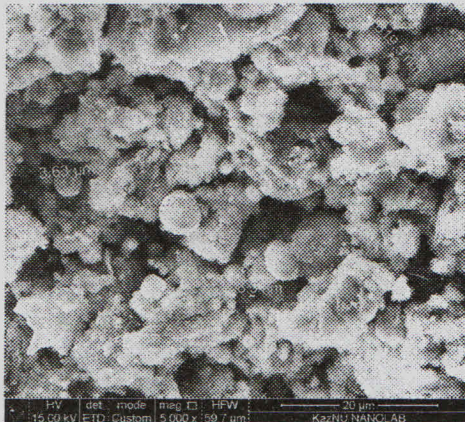
Для извлечения углеродных наноструктур из сажевого продукта применялась методика описанная выше – метод седиментации.

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.

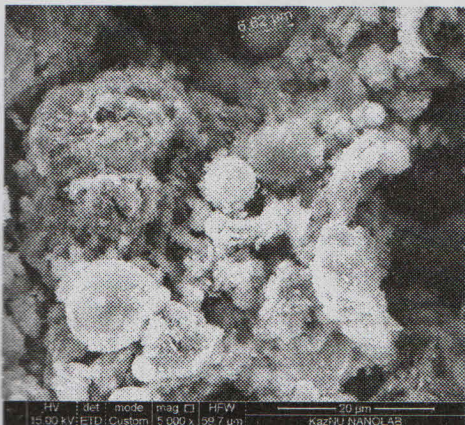




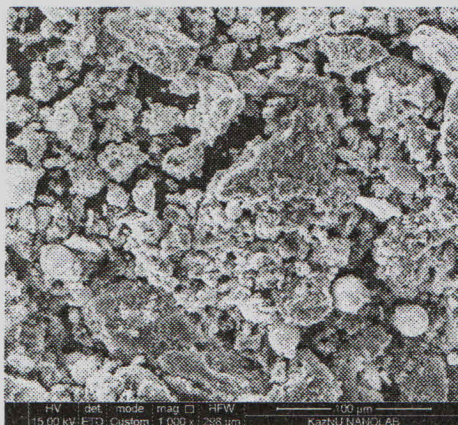
(а)



(б)



(в)



(г)

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

Рисунок 2 – Микроснимки сажевых нанопродуктов



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



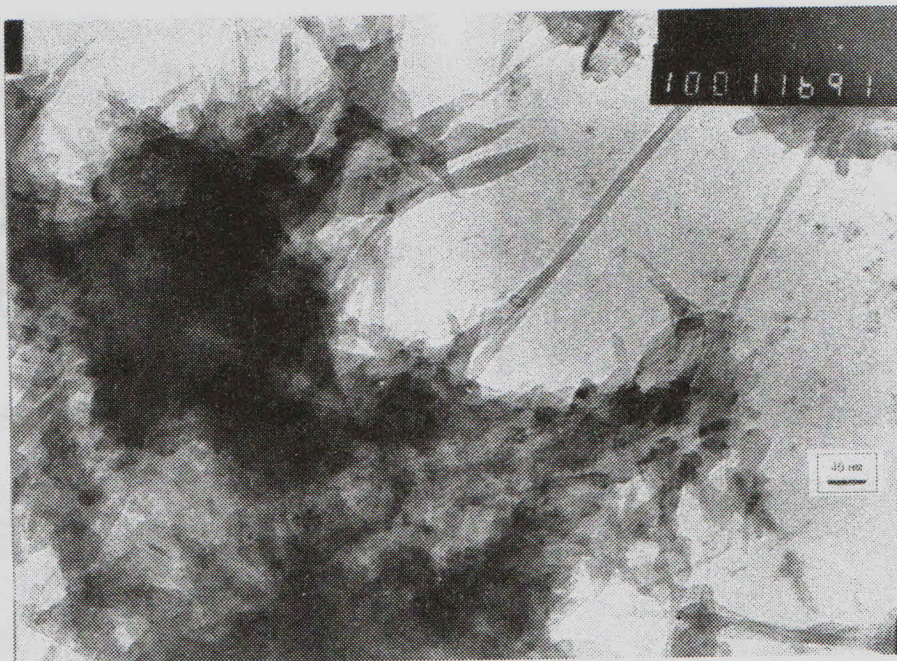
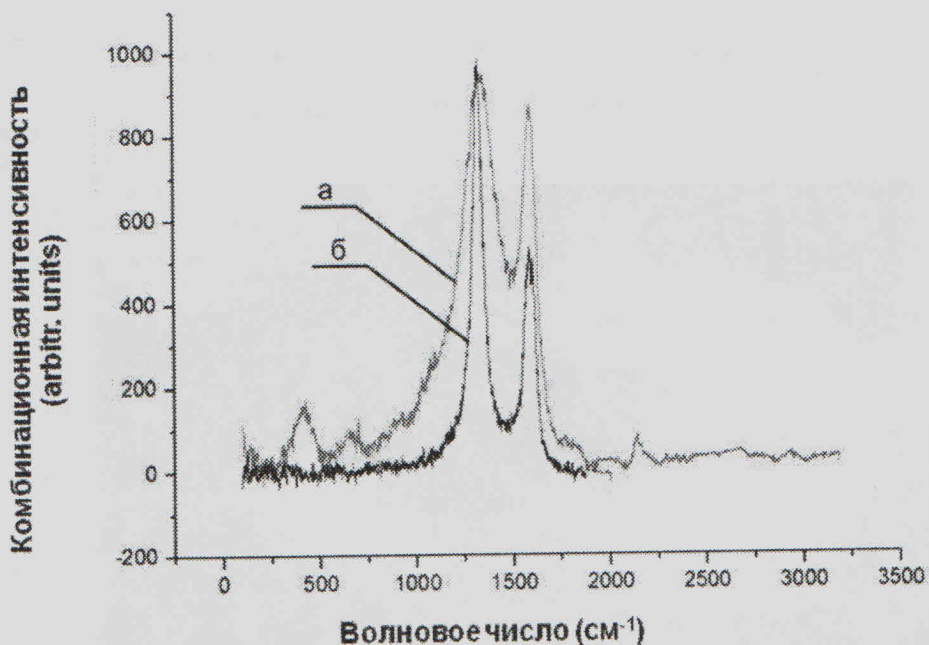


Рисунок 4 – Многостенные нанотрубки и ленты, полученные в дистиллированной воде (на белом фоне)

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



(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



Также в работе были синтезированы тонкие графитовые слои на основе метода описанного выше, но в качестве анода был использован депозитный материал, осажденный на катодном электроде в процессе электродугового распыления графита в среде гелия. Полученный продукт синтеза в дистиллированной воде фильтровался и выпаривался до образования осадка. Исследование образцов осадка на рамановской спектроскопии показано на рисунке 6. Из рамановского спектра следует, что синтезированные графитовые слои имеют тонкие слои графена порядка от 1 до 4 слоев.

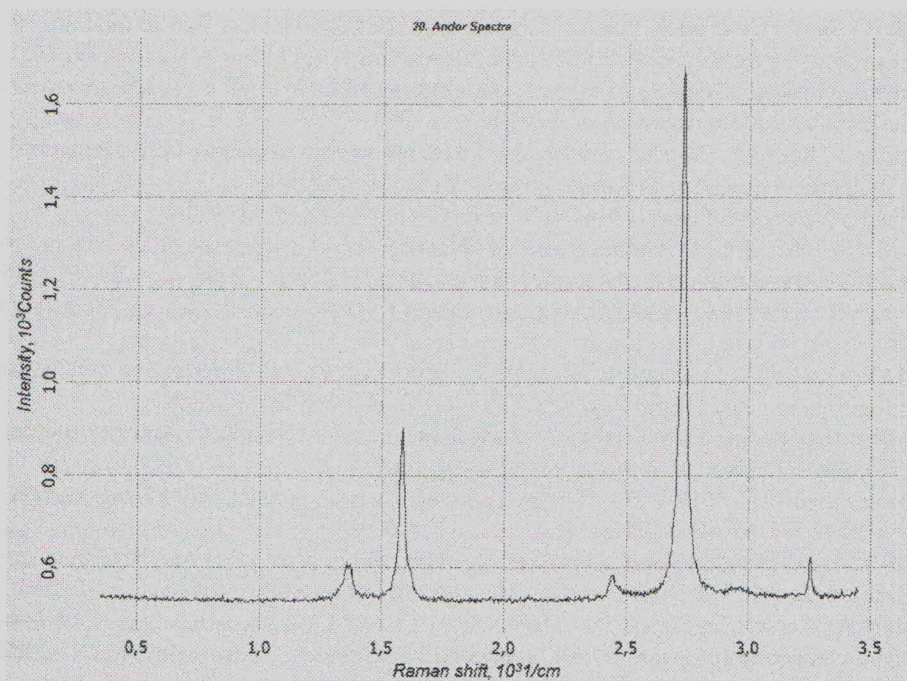


Рисунок 6 – Рамановский спектр тонких графитовых слоев

### Вывод

В данной работе были синтезированы тонкие графитовые плоскости и углеродные нанотрубки безкаталитическим методом в дуговом разряде в среде дистиллированной воды. Полученный продукт исследовался на сканирующем электронном микроскопе. Обнаружено, что продуктами синтеза являются в большей степени микрочастицы. Для извлечения нанотрубок, 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. Результаты анализа образцов на микроскопах подтвердили получение углеродных нанотрубок безкаталитическим методом электродугового диспергирования графитового материала электрода в дистиллированной воде.

### Список литературы

- 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., Ramasanov T.S., Abdullin H.A., Batryshev D.G., Ismailov D.V., Orasbaev S.A., Sintez nanoporoshkov metodom electrodogovogo dispergirovaniya v zhidkoy phase // *Belaya kniga po nanotehnologiyam/ Pod red. Mansurova Z.A., Gabdullina M.T.* –2014. - T. 1. – S.87-88.