

ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ ПОДГОРНЫЙ

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электроники и электроэнергетики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
podgvlad@psu.karelia.ru

РОМАН НИКОЛАЕВИЧ ОСАУЛЕНКО

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
oroman@psu.karelia.ru

ЕВГЕНИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ТРОШИН

студент 5-го курса физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
troshin_e_v@hotmail.com

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОМИЧЕСКОГО НАГРЕВА ДЛЯ ОЧИСТКИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В последние годы разработаны разнообразные методы получения углеродных нанотрубок. Обязательным этапом любого метода является очистка нанотрубок от нежелательных примесей. В настоящей работе исследуется возможность очистки нанотрубок, содержащихся в катодном осадке (депозите) аргонового дугового разряда, за счет омического нагрева. С этой целью через волокна депозита пропускался постоянный электрический ток в условиях атмосферного воздуха. Зарегистрированные вольт-амперные характеристики этого процесса имеют вид кривой с максимумом тока, соответствующим температуре поверхности волокна 650–750 °С, и последующим спадом тока при неизменном напряжении. Исследования морфологии поверхности показывают, что этот процесс сопровождается по меньшей мере частичным выжиганием аморфных и графитоподобных частиц, содержащихся в волокнах. Сравнение рентгеновских дифрактограмм образцов до и после такой очистки в какой-то мере подтверждает протекание этого процесса. При этом электросопротивление образцов увеличивается почти до 1–3 кОм. Было обнаружено, что при разности потенциалов на волокнах 3–10 В и токах 1–20 мкА наблюдаются слабые световые микровспышки, спонтанным образом перемещающиеся по поверхности волокон. Предполагается, что этот эффект обусловлен электрическими пробоями микро- и наноконденсаторов из неконтактирующих нанотрубок, образующихся внутри волокон. Обнаруженный эффект может быть использован как средство контроля качества очистки волокон за счет токопрохождения.

Ключевые слова: дуговой разряд, графит, вольт-амперная характеристика, дифрактограмма, микрофотография, микровспышки, микроразряды

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки – один из самых перспективных материалов наноэлектроники. В последние годы разработаны разнообразные методы получения как многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), так и одностенных (ОУНТ). Наиболее простым способом синтеза МУНТ является дуговой разряд с графитовыми электродами в инертном газе. В этих условиях на поверхности катода, обращенной в сторону дугового разряда, из испаренного материала анода появляется нарост (катодный депозит), содержащий частицы графитоподобного вещества, аморфного углерода и до 80 масс. % МУНТ [7]. Для получения ОУНТ в условиях дугового разряда используют составные аноды, содержащие порошки катализаторов, в качестве которых выступают, как правило, переходные металлы [8].

Очистка углеродных нанотрубок после их синтеза является обязательным этапом технологии их получения. К настоящему времени разработано множество способов очистки [1], [5]: травление в сильных кислотах, термическое окисление атмосферным кислородом, фильтрацию суспензии в водном растворе поверхностно-активных веществ, ультразвуковую обработку, промывку метанолом, высокотемпературный отжиг в вакууме. Следует заметить, однако, что МУНТ, полученные в дуговом разряде, в качестве примесей содержат только графитоподобные вещества и аморфный углерод [7]. В этом отношении они, по-видимому, являются наименее загрязненными по сравнению с нанотрубками, полученными иными методами.

Целью настоящей работы является исследование возможности очистки от примесей угле-

родных нанотрубок, содержащихся в катодном депозите, путем омического нагрева последнего на воздухе.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Катодный депозит квазицилиндрической формы синтезировался в условиях дугового разряда с графитовыми электродами в среде аргона внутри водоохлаждаемой камеры по методике, описанной в работах [6], [7]. Механическим способом с его поверхности удалялась наружная оболочка толщиной около 1 мм, не содержащая нанотрубок, после чего внутренняя волокнистая структура разделялась на отдельные протяженные фрагменты толщиной 40–50 мкм и длиной до 10 мм. Эти фрагменты волокон с помощью электропроводящего клея типа «Контактол» закреплялись на стеклянной подложке вместе с подводными медными проводами. Далее с помощью стабилизированных источников напряжения производилось снятие вольт-амперных характеристик объектов путем постепенного ступенчатого увеличения напряжения на концах волокна. В отдельных случаях с помощью оптического пирометра осуществлялся контроль температуры образцов. В процессе нагрева исследуемый образец располагался на предметном столике оптического микроскопа и изменение состояния его поверхности непрерывно контролировалось на микроскопическом уровне.

Исследование морфологии образцов и их элементного состава осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа «Hitachi».

Рентгеноструктурные исследования образцов на разных этапах очистки производились с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 (Cu K_α -излучение).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Волокна депозита состоят из беспорядочным образом ориентированных МУНТ (и, возможно, нескольких ОУНТ), объединенных в некую структуру. Кроме того, в состав волокон входят микро- и наночастицы графитоподобных веществ, заполняющие промежутки между этими объектами и обеспечивающие электрический контакт между ними. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведена микрофотография одного из исследуемых образцов.

Как видно на приведенной микрофотографии, углеродные нанотрубки находятся достаточно далеко (на расстоянии не менее десятков нанометров) друг от друга и, следовательно, не связаны силами Ван-дер-Ваальса. Этот факт в какой-то мере противоречит работе [9], где высказывается прямо противоположное мнение, правда, относительно ОУНТ, полученных в дуговом разряде при наличии катализатора в аноде.

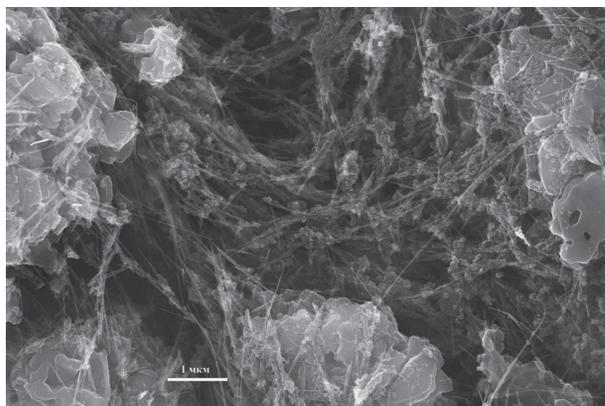


Рис. 1. Микрофотография поверхности волокна депозита в исходном состоянии

Поэтому процесс выделения многостенных нанотрубок из наших объектов заключается в основном в их очистке от графитоподобных частиц. В настоящей работе удаление графитоподобных частиц (и, возможно, аморфного углерода) осуществлялось за счет нагрева образцов теплом Джоуля – Ленца при пропускании электрического тока через образцы в условиях атмосферы. Как известно [8], в этом случае все примеси взаимодействуют с атмосферным кислородом в первую очередь с образованием при этом летучих соединений типа CO , CO_2 , и удаляются из образцов. При этом нанотрубки как более устойчивые к окислению объекты остаются практически неповрежденными. Однако в условиях достаточно длительного нагрева и высоких температур может происходить также сгорание нанотрубок, которое начинается, как правило, с разрушения «шапочек», содержащих менее устойчивые к окислению углеродные пентагоны [1].

На рис. 2 показана типичная вольт-амперная характеристика $I(U)$ волокна депозита. На начальном этапе зависимость $I(U)$ является почти параболической, то есть неомической. Поскольку на этом участке температура образца растет, то отсюда следует, что зависимость сопротивле-

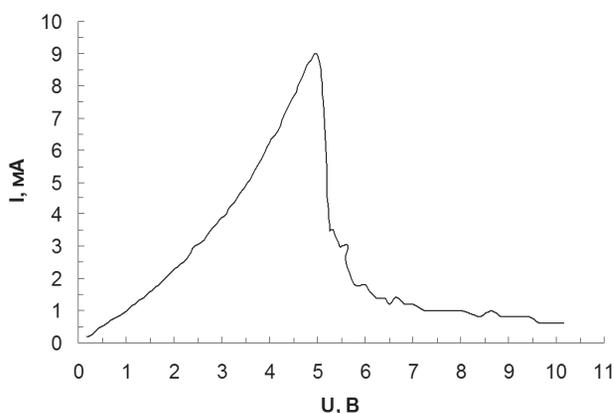


Рис. 2. Характерная вольт-амперная характеристика одного из исследуемых образцов

ния от температуры T является характерной для полупроводников: с повышением T сопротивление уменьшается и ток растет. Этот эффект в какой-то степени подтверждает наличие полупроводниковых нанотрубок в составе образцов.

В максимуме этих кривых $I(U)$ температура поверхности достигала $650\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$, и в этот момент начиналось достаточно резкое уменьшение тока. При этом резистивное сопротивление увеличивалось почти до $1\text{--}3\text{ кОм}$. Эта величина близка к электрическому сопротивлению ОУНТ – $R = 6,5\text{ кОм}$ [8].

С большой долей вероятности можно предположить, что в этот момент происходило частичное выгорание аморфного углерода и графитоподобных частиц, шунтирующих нанотрубки. Другими словами, контактные поверхности нанотрубок уменьшались, сопротивление образца увеличивалось. Таким образом, спад тока при постоянном напряжении свидетельствует об очистке нанотрубок в волокнах от других частиц.

Длительный нагрев на воздухе, как правило, приводил к перегоранию образцов. Критические токи, при которых происходило перегорание, лежали в пределах $80\text{--}150\text{ мкА}$.

На рис. 3 приведена микрофотография волокна депозита после очистки токопрохождением. Теперь контуры образца окружены «пухом», который можно связать с нанотрубками, и графитоподобных частиц в пределах данного образца не наблюдается.

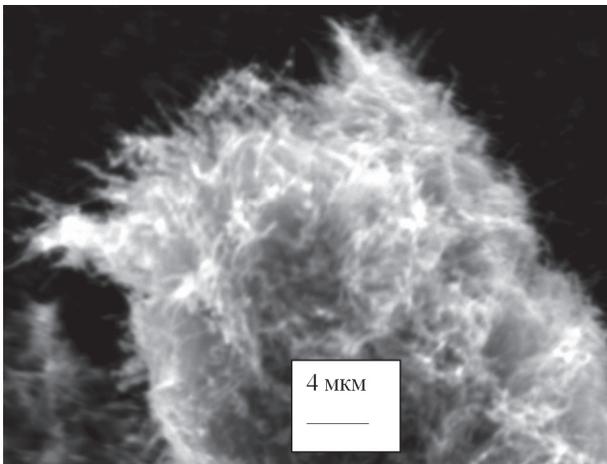


Рис. 3. Микрофотография одного из образцов волокна после очистки

На рис. 4 представлены дифрактограммы волокон катодного депозита в исходном состоянии (а) и после их термообработки токопрохождением (б). Как видно, в обоих случаях на дифрактограммах обнаруживаются максимумы, которые по своему местоположению идентифицируются с рефлексами гексагонального графита (002), (100) и (004) [10]. Следует заметить, что дифрак-

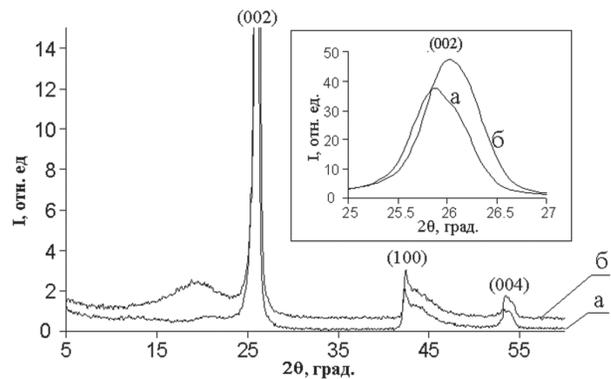


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы волокон депозита: а) в исходном состоянии, б) после термообработки токопрохождением. На врезке представлен рефлекс (002) в увеличенном масштабе

тограмма очищенных МУНТ (см., например, работу [2]) идентична кривым рис. 4, то есть на ней присутствуют абсолютно те же рефлексы графита. В какой-то мере этот результат указывает на достаточно высокую концентрацию нанотрубок в исходных волокнах депозита.

На кривой «а» (см. врезку) у рефлекса (002) наблюдается «плечо» при углах 2θ , соответствующих межплоскостному расстоянию $d = 0,341\text{ нм}$, которое в точности равно межслоевому расстоянию в МУНТ [2], [8]. После термообработки (кривая «б» на врезке) интенсивность дифракционной картины несколько увеличивается и теперь максимум рефлекса (002) соответствует как раз этому значению d . Следовательно, при термообработке на воздухе в первую очередь выжигаются графитоподобные частицы, характеризующиеся увеличенным межплоскостным расстоянием.

Особенностью дифрактограмм в области углов $2\theta < 25^\circ$ (рис. 4) является наличие ярко выраженного диффузного максимума при $2\theta = 20^\circ$ только у образцов, подвергнутых термообработке токопрохождением.

После уменьшения электропроводности (соответственно, падению тока через образец) в большинстве случаев на поверхности практически всех образцов при разности потенциалов $3\text{--}10\text{ В}$ и токах $1\text{--}20\text{ мкА}$ наблюдались световые микровспышки, напоминающие микроразряды или микрозамыкания, происходящие в исследуемых волокнах депозита. Их длительность составляла менее 1 сек , линейная протяженность – менее 1 мкм . Яркость этих вспышек была достаточно слабой, так что их можно было наблюдать только с помощью оптического микроскопа.

При увеличении напряжения токопрохождение прекращалось и вспышки исчезали.

Однако если напряжение и ток поддерживались на достаточно низком уровне, то вспышки могли существовать в течение примерно десятков минут.

Кроме того, эти микровспышки не привязывались к определенной точке поверхности образцов, а наоборот, спонтанным образом перемещались по ней в пределах 5–10 мм. Одновременно с микровспышками происходили небольшие колебания тока проводимости от 1 до 5 мкА с частотой около нескольких герц. Если ток не ограничивался, то электропроводность уменьшалась практически до нуля и вспышки быстро прекращались. При этом в большинстве случаев видимого разрыва волокна не наблюдалось.

Можно предложить следующую картину явлений, происходящих при этом эффекте. После выгорания частиц графитоподобного вещества и, возможно, аморфного углерода нанотрубки, электрически связанные с подводящими проводами у противоположных концов исследуемого волокна, оказываются, по меньшей мере частично, изолированными друг от друга. Иначе говоря, после отжига на воздухе волокна превращаются в своеобразные конденсаторы, емкость которых обеспечивается достаточно протяженной поверхностью S неконтактирующих нанотрубок, находящихся на достаточно близком расстоянии L друг от друга. Очевидно, что образующаяся емкость $C \sim S/L$ и вследствие малости L она может достигать значительной величины.

Эти микроконденсаторы, в свою очередь, составлены из достаточно большого числа последовательно-параллельно соединенных нано-конденсаторов, представляющих собой несколько (в пределе всего две) изолированных нанотрубок. По мере накопления заряда на этих нано-конденсаторах происходит пробой воздуха при достаточно небольшой (единицы вольт) разности потенциалов, что обусловлено, очевидно, достаточно низковольтной туннельной эмиссией нанотрубок [4], инициирующей это явление. Эти микроразряды, происходящие на поверхности волокон, регистрируются в виде наблюдаемых микровспышек. Если считать, что пробой воз-

духа происходит при напряженности электрического поля $E = 3 \times 10^4$ В/см [3] и микропробой соответствуют разности потенциалов $U \approx 5$ В, то расстояние L между нанотрубками должно составлять не более 20 нм.

Происходящие при этом колебания тока легко связать с разрядом-зарядом этих микроконденсаторов.

Вследствие ионной бомбардировки в процессе микроразряда и протекания тока может происходить полное или по меньшей мере частичное разрушение многостенных нанотрубок, в том числе путем вытягивания из них ОУНТ. В результате условия для пробоя могут реализоваться для другой пары нанотрубок, что и обуславливает спонтанное перемещение микроразрядов по поверхности образцов.

Наличие вышеупомянутого диффузного максимума в области углов вблизи 20° на рис. 4 как раз может быть связано с образованием фрагментов разрушенных МУНТ нанотрубок и, возможно, ОУНТ в образцах в результате этого эффекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нагрев волокон депозита путем токопрохождения на воздухе приводит к выгоранию частиц аморфного и графитоподобного углерода. В результате в волокнах остаются в основном многостенные нанотрубки, между которыми отсутствует электрический контакт и, следовательно, образуется своеобразный микроконденсатор. Приложение электрического напряжения к такой структуре в условиях атмосферного воздуха приводит к микропробоям при разности потенциалов, не превышающей 10 вольт. Эти пробои проявляются в виде колебаний тока проводимости и световых микровспышек на поверхности образцов. Наблюдаемое явление в какой-то степени можно рассматривать как индикатор очистки нанотрубок, находящихся в волокнах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьева А. И. Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок // УФН. 2010. Т. 180. № 3. С. 265–288.
2. Голышев А. А., Жуков А. Н., Мурадян В. Е., Шульга Ю. М., Молодец А. М. Устойчивость многостенных углеродных нанотрубок при давлениях ударного сжатия до ≈ 100 ГПа // Труды 10-й Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Судак, 2007. С. 592–595.
3. Грановский В. Л. Электрический ток в газе. Т. 1. М.: Госиздат, 1952.
4. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. 2002. Т. 172. № 4. С. 401–425.
5. Лобач А. С., Спицына Н. Г., Терехов С. В., Образцова Е. Д. Сравнительное изучение различных способов очистки одностенных углеродных нанотрубок // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 3. С. 457–459.
6. Подгорный В. И., Куш С. Д., Яковлев А. Н., Белашев Б. З. О некоторых результатах исследования синтеза фуллеренов и нанотрубок в условиях аргонового дугового разряда // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2010. № 4 (109). С. 88–105.
7. Подгорный В. И., Куш С. Д., Яковлев А. Н., Блинова Л. Н. Исследование конденсированных продуктов электродугового испарения графита в среде аргона и гелия // Журнал общей химии. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 201–206.
8. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 376 с.
9. Liu G., Zhao Y., Zheng K., Liu Z., Ma W., Ren Y., Xie S., Sun L. Coulomb Explosion: A Novel Approach to Separate Single-Walled Carbon Nanotubes from Their Bundle // Nano Letters. 2009. Vol. 9. № 1. P. 239–244.
10. X-ray Diffraction Date Cards. ASTM. Philadelphia.

Podgorny V. I., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Osaulenko R. N., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Troshin E. V., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

USE OF OHMIC HEATING OF CATHODE DEPOSIT FILAMENTS CONTAINING CARBON NANOTUBES FOR ADMIXTURES' EXTRACTION

Various methods of manufacturing carbon nanotubes have been developed lately. Purification of carbon nanotubes is a necessary stage of every method. In our research, cleaning of carbon nanotubes contained in a cathode deposit of argon arc discharge by means of the Ohmic heating is investigated. A direct current was sent into the deposit filament in conditions of atmospheric air. The registered volt-ampere characteristics have the form of the curve with a maximum that reaches 650–700 °C on the filament surface with subsequent current decrease at stable voltage. The surface morphology investigation shows that this process is accompanied by partial burning of amorphous and graphite-like carbon contained in filaments. The electrical resistance of specimens increases up to nearly 1–3 kΩ. The X-ray diffraction comparison before and after cleaning confirms results of the experiment. It was also revealed that the increase of the specimen resistance leads to weak light micro-bursts moving across the specimen surface randomly. They appear at the voltage of 3–10 V and the current of 1–20 mA. It is suggested that this effect is conditioned by electro-discharge of some micro- and nano-condensers from carbon nanotubes that have no contact. The discovered effect may be used to control purification quality of deposit filaments by flowing current.

Key words: arc discharge, cathode deposit, multi-walled and single-walled carbon nanotubes, X-ray diffraction, electron micrograph, micro-flash, micro-discharge

REFERENCES

1. Vorob'eva A. I. Equipment and Methods of Investigation of Carbon Nanotubes [Apparatura i metody issledovaniya uglerodnykh nanotrubok]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Physics-Uspehi (Advances in Physical Sciences)]. 2010. Vol. 180. № 3. P. 265–288.
2. Golyshev A. A., Zhukov A. N., Murayan V. E., Shul'g ha Yu. M., Molodets A. M. Multiwall Carbon Nanotubes Stability under Shock Pressures up to 100 GPa [Ustoichivost' uglerodnykh nanotrubok pri davleniyakh do 100 GPa]. *Trudy 10 Mezhdunarodoy konferentsii "Vodorodnoe materialovedenie i khimiya uglerodnykh nanomaterialov"* [Proc. 10th Int. Conf. "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials"]. Sudak, 2007. P. 592–595.
3. Granovskiy V. L. *Elektricheskiy tok v gaze. T. 1* [Electrical current in gas. Vol. 1]. Moscow, Gosizdat Publ., 1952.
4. Eletskiy A. V. Carbon nanotubes and their emission property [Uglerodnye nanotrubki i ikh emissionnye svoystva]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Physics-Uspehi (Advances in Physical Sciences)]. 2002. Vol. 172. № 4. P. 401–425.
5. Lobach A. S., Spitsina N. G., Terekhov S. V., Obratsova E. D. Comparative Study of Various Methods of Cleaning of Single Wall Nanotubes [Sravnitel'noe izuchenie razlichnykh sposobov oчитki odnostennykh nanotrubok]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State]. 2002. Vol. 44. № 3. P. 457–459.
6. Podgorny V. I., Kushch S. D., Yakovlev A. N., Belashchev B. Z. On some Results of Investigation Investigation of Carbon Fullerenes and Nanotubes Synthesis by Argon Arc Discharge [O nekotorykh rezul'tatakh issledovaniya sinteza fullerenov i nanotrubok v usloviyakh argonovogo dugovogo razryada] *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. "Estestvennye i tekhnicheskie nauki"* [Proceedings of Petrozavodsk State University. Natural & Engineering Sciences]. 2010. № 4 (109). P. 88–105.
7. Podgorny V. I., Kushch S. D., Yakovlev A. N., Blinova L. N. Investigation of Condensed Products of Graphite to be evaporated by Argon and Helium Arc Discharge [Issledovanie kondensirovannykh produktov elektrodugovogo ispareniya grafita v srede argona i geliya]. *Zhurnal obshchey khimii* [Journal of General Chemistry]. 2011. Vol. 81. № 2. P. 201–206.
8. Rako E. G. *Nanotrubki i fullereny* [Nanotubes and Fullerenes]. Moscow, Logos Publ., 2006. 376 p.
9. Liu G., Zhao Y., Zheng K., Liu Z., Ma W., Ren Y., Xie S., Sun L. Coulomb Explosion: A Novel Approach to Separate Single-Walled Carbon Nanotubes from Their Bundle // *Nano Letters*. 2009. Vol. 9. № 1. P. 239–244.
10. X-ray Diffraction Date Cards. ASTM. Philadelphia.

Поступила в редакцию 21.06.2013