

УДК 553.411+546.59

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ НАНОСТРУКТУР ИЗ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА

© 2013 г. Академик А. И. Ханчук, В. П. Молчанов, М. А. Медков,
П. С. Гордиенко, В. А. Доставалов

Поступила в редакцию 20.03.2013 г.

DOI: 10.7868/S0869565213270182

В благороднометалльно-высокоуглеродистых породах Ружинской площади, размещенной в центральной части Приморского края [1, 2], выявлено несколько наноструктурированных разновидностей графита. Одна из них представлена графитом, скорее всего, образовавшимся в результате газоконденсатной кристаллизации из глубинного восстановительного флюида, другая — крупночешуйчатым графитом — продуктом метаморфической перекристаллизации осадочных протолитов. В тесной ассоциации с первой разновидностью присутствует алмазоподобный углерод. Для выяснения причин его появления выполнены эксперименты по синтезу углеродных наноматериалов дуговым разрядом, обладающим высокой локальной температурой, в контролируемых по составу электролитах.

Для проведения экспериментов была использована крупнообъемная проба эндогенной графитовой руды, разделенная методом флотации на графитовую и силикатную составляющие. В качестве вспенивателя использовали сосновое масло, а в качестве собирателя — длинноцепочечный амин. Основная масса графита (~90%) и часть кварца в этих условиях флотации концентрировались в пенном продукте. Таким образом, в результате флотации был получен графит, соответствующий ГОСТу 8295-73 (графит для изготовления смазок, покрытий из электропроводящей резины марки П и др.). Далее из графитового концентрата с добавлением 5%-го борного ангидрида были изготовлены графитовые стержни, которые использовали при дуговом разряде в водных электролитах.

Известно [3], что в зоне дугового разряда в электролите температура достигает более 10000 К, а давление (в момент формирования зоны пробоя) — до 1000 атм, что способствует формированию на электродах и в зоне дугового разряда химических соединений с участием элементов электрода и электролита. При использовании графитовых электродов в зоне дуговых разрядов в водных электролитах (согласно данным по составу газовой среды) формируется восстановительная среда в результате частичного окисления графита кислородом, образовавшимся в результате пиролиза воды. Фактически образование наноструктур в дуговом разряде в электролите происходит в восстановительных средах водорода, углерода и в присутствии контролируемых по концентрации химических элементов, которые вводят в состав графитовых электродов и электролита. Длительность дуговых разрядов, скважность, а соответственно и термодинамические параметры в зоне дуги регулируются, что открывает новые возможности в контролируемом синтезе наноструктур на основе углерода, азота, бора и других элементов.

Для формирования углеродистых наноструктур в экспериментах применяли водородную плазму с использованием графитовых электродов диаметром $8 \cdot 10^{-3}$ м. Межэлектродное расстояние не контролировали, ток в дуге поддерживали на уровне 80–100 А (~150 А/см²), напряжение — в пределах 20–60 В. Длительность дугового процесса не превышала нескольких минут. На катоде формировался серый спекшийся наплав с диаметром, близким диаметру анода. Морфология наплава — согообразное губчатое образование с чешуйчатой оболочкой, представляющей собой графитовые наслоения, однородные по толщине. На периферии наплава наблюдаются отложения в виде сажи. В процессе дугового синтеза часть графита с анода переходит в электролит в виде частиц различных форм и размеров, всплывает на поверхность, образуя серую сплошную пленку с низким коэффициентом поверхностного натяжения. Судя по рентгенограммам (снятым на ДРОН-2,0 в Cu-

Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток
Институт химии Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток
Дальневосточный федеральный университет,
Владивосток

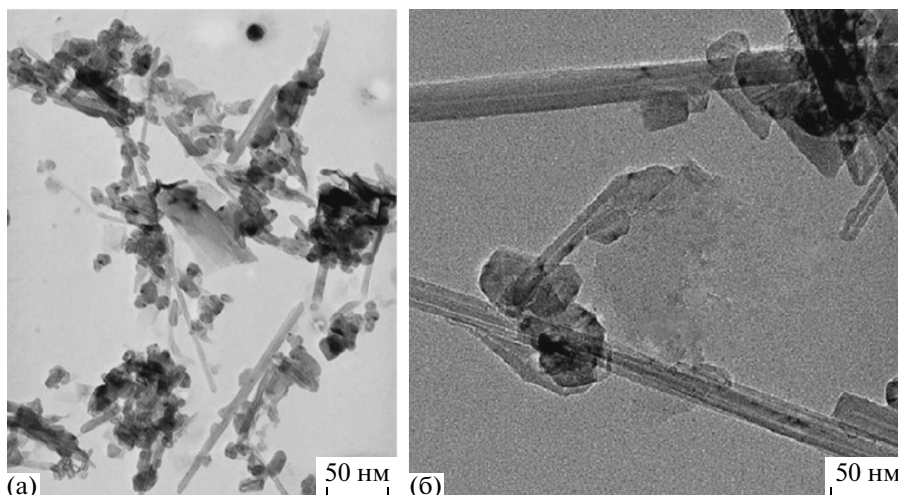


Рис. 1. Углеродистые нанотрубки (а) и нанографит (б), полученные из природного графита в медном купоросе.

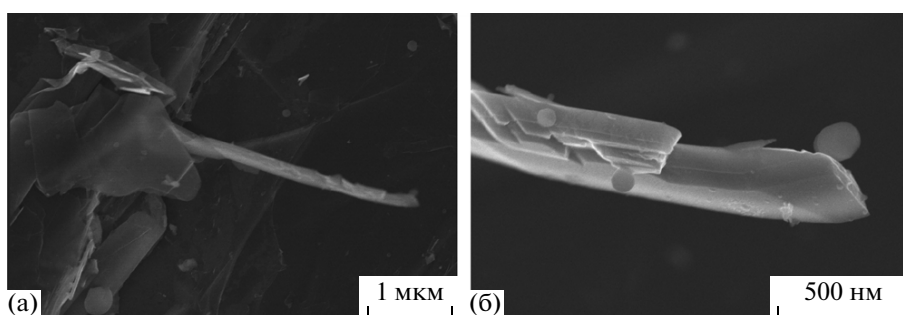


Рис. 2. Выделения углеродистых наноструктур на природном графите (а); увеличенный фрагмент многослойной углеродной нанотрубки и фуллеритоподобных образований (б).

Ка-излучении) исходного графита и наплава с катода, рентгеновские пики на характерных углах для образцов наплава значительно уширены, что говорит о несовершенстве структуры и отличии от структуры исходного материала.

Среди углеродистых структур наиболее распространены алмазоподобные фазы, нанотрубки, графены, нанографиты. В алмазоподобных фазах каждый атом углерода находится в тетракоординированном состоянии. Нанотрубка – полый цилиндр, состоящий из одних атомов углерода. Графен – двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом. Стопку из нескольких графенов принято называть нанографитом.

В результате проведенных экспериментов мы получили фуллеритоподобные образования диаметром 10–50 нм, нанотрубки диаметром 5–15 нм и длиной до 4 мкм, пластинки нанографита 20–300 нм и обломки нанографита. Их количественное соотношение не определяли.

При формировании углеродных наноструктур в электролитах и использовании дугового разряда

существует возможность управлять синтезом наноструктур и контролировать его за счет состава электродов и электролита. Известно, что ионы меди выступают в роли катализатора зарождения алмазоподобных структур. Следовательно, легирование ионами меди наноструктурированных углеродных объектов в электролитах может привести к формированию нанофаз с абсолютно новыми свойствами.

Рассмотрены структуры и термодинамические свойства углеродных образований, полученных с помощью дуги в электролите, содержащем в том числе ионы меди (рис. 1). В результате электролиза воды часть углерода в дуге окисляется и выделяется в виде CO_2 . В зоне катодного наплава формируется восстановительная атмосфера, что установлено хроматографическим анализом собранного газа и подтверждено термодинамическими расчетами, т.е. углеродные структуры формируются в водородной плазме. Полученный наплав после диспергирования (как показали исследования структур с помощью электронно-растрового микроскопа LEO-930, электронного просвечивающего

Libro 120, атомносилового Solver с приставкой туннельного сканирующего микроскопа) имеет нанопористые структуры. Наплава содержит нанотрубки, алмазоподобные образования и др.

Сопоставление [4] природных углеродистых наноструктур обнаруженных на графите Ружинской площади (рис. 2), и искусственных наноструктур, синтезированных из него же, показывает их удивительное внешнее и внутреннее сходство. Представляется, что изучение процесса генерирования природных и искусственных углеродных нанобъектов должно развиваться по двум взаимодополняемым направлениям. Разработанная на этой основе технология получения углеродных наноматериалов с заданными свойствами будет востребована в различных областях науки и техники. При этом перспективными становятся разработки новых методик с учетом предполагаемого применения полученного наноразмерного материала – массовое производство алмазоподобных покрытий

и нанотрубок, например, для применения в композитах [5], локальный рост нанотрубок с заданными параметрами для задач электроники и металлургии [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524–529.
2. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. // Тихоокеан. геология. 2007. Т. 26. № 1. С. 70–80.
3. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1971. 155 с.
4. Ханчук А.И., Молчанов В.П., Медведев Е.И., Плюснина Л.П. В кн.: Наногеохимия золота. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 33–36.
5. Раков Э.Г. // Хим. технология. 2003. № 10. С. 2–7.
6. Soh H.T., Morpurgo A., Kong J., et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 627–629.