

EFFECT OF THE NATURE OF THE REACTOR WALL MATERIAL ON MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF PRODUCTS RESULTED FROM ARC GRAPHITE SPUTTERING

Zolotareno A.D.*, Savenko A.F., Antropov A.N., Maystrenko M.I., Nikulenکو R.N., Vlasenko A.Yu., Pishuk V.K., Skorokhod V.V., Schur D.V., Stepanchuk A.N.⁽¹⁾, Boyko P.A.⁽¹⁾

Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, lab. # 67,

3, Krzhizhanovsky str., Kiev, 03142 Ukraine

⁽¹⁾ National Technical University of Ukraine

"Kiev Polytechnical Institute",

Pobedy avenue 37, Kiev, Ukraine

Introduction

In spite of the great attention that scientists give to the processes occurring in the reactor for fullerene synthesis [1-23], many problems have not been solved yet.

Every experimental work, called to answer one or another question, induces more questions than gives answers.

The investigation presented is brought about by the consideration of some processes occurring in the gas phase and on the surface of the solid being in the reaction zone.

Experiments performed are called to answer the question about the effect that the nature of solid has on the structure and morphology of products formed on its surface.

Experimental

The work presented seeks to verify the hypothesis about the influence that the nature of substrate exerts on the structure and morphology of the nanostructural carbon layer formed.

The arc vacuum plasmo-chemical apparatus was used in the experiment. The reactor diameter was 1500 mm. The cores from MPG-7 graphite were used as a source for carbon vapor. The cores were 800 mm in length and had 9x9 mm cross-section. Graphite was evaporated under He pressure about 0.5 at and at the following arc parameters: current of 180 A and voltage of 26 V.

The temperature of the external reactor wall was kept constant (about 25-30 °C) due to the temperature-controlling water-cooled jacket. As the anode was consumed, the cathode was moved along the reactor axis.

The special, inserted inside the reactor, cage was designed (Fig.1) to resolve the problem posed. 9 specimens of foils from different metals (Ti, Fe, Cu, Al, W, manganin, stainless steel, Ni, Mo) were radially fixed in this cage. The graphite evaporated core was equidistant from all the specimens. This provided equal experimental conditions for all 9 specimens studied.

The core was evaporated for 3 h. Then the cage was removed from the reactor. The layers formed on the specimen surface were studied using TEM and SEM.

Electron-microscopic investigations were performed on the T-90 electron scanning microscope and the electron transmission microscope.

Results and discussion

In the course of synthesis the out-growth called deposit forms on the permanent electrode. It consists of multi-wall carbon nanotubes and some amount of graphitized mass. This product forms from charged particles which move under action of the electromagnetic field formed by electrodes at the temperature above 2000 °C (Fig.1). As deposit grows and remains conductor, its structure forms in such a way that its ohmic resistance remains minimum.

In the course of the arc graphite evaporation the gas phase with $T > 2000\text{K}$ breaks loose from the arc zone at the velocity about 20-25 m/c and reaches the reactor wall for $3.5 \cdot 10^{-3}\text{c}$. Within this time a number of reactions may occur: firstly, this is formation of fullerenes and ions; when the gas phase contains catalyst, the single-wall carbon nanotubes and other nanostructures may form.

When the vapor phase reaches the wall, nanostructures like tubes may also grow in the carbon layer.

Microscopic investigations revealed that layers on different metals differ by both the surface morphology and by their structure in the layer depth (Fig.2a,b,c). The sponge layer forms on the Fe specimen. The slightly marked double-stage layer (vapor and some particles go through the upper sponge layer and thicken in the second one) is observed on copper. The brightly marked two-ply layer forms on the surface of the Ti specimen. In this case vapor and particles also go through the upper sponge layer, thicken in the second one and form monolith. The processes underlying this effect require further investigations. Fig.2 shows morphology of the surface of the layers formed.

Nanostructural investigations of the synthesis products which are part of the layer formed were performed using transmission electron microscopy. It was revealed that besides different carbon nanoclusters of indefinite form, layers contained nanotubes.

* Fax: (+38) 044-424-0381, E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

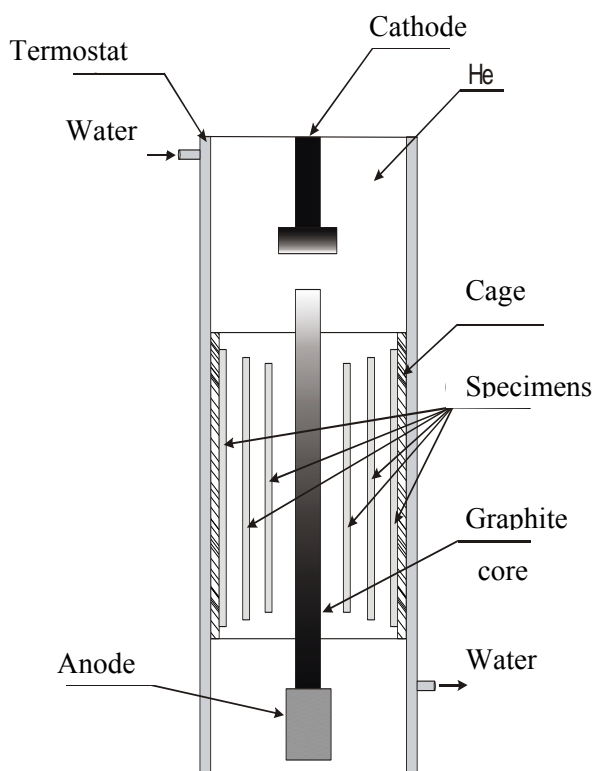


Fig. 1

Within each specimen tubes show equal geometric structure, but they may differ by size. However, in each metal the layer contains tubes with the individual structure inherent only the tubes formed only on this metal (Fig.3 a,b,c). Their structure strongly differ from that usually observed in the stainless steel reactors after synthesis of these materials (Fig.3, b).

Conclusions

In the course of the work it has been found that the nature of the substrate metal affects both morphology of the nanostructural carbon layer formed and the form and the structure of the carbon nanotubes which are part of these layers.

Apparently, being over the metal surface, vapors of substrate metals have a special effect on carbon vapor.

All mentioned above require further additional investigations.

References

1. Schur DV, Dubovoi AG, Anikina NS, Zaginaichenko S Yu, Dobrovol'skij VD, Pishuk VK, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Meleshevich KA, Pomytkin AP; The production of ultrafine powders of fullerites by the salting out method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Alushta-Cremia-Ukraine, September, 16-22, 2001,
2. Kharlamov AI, Loytchenko SV, Kirillova NV, Kaverina SN, Vasilev AD, Fomenko VV, Zolotarenko AD, Kazimirov VP; Tubular and filamentous nanostructures of hexagonal silicon

carbide, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 572-574,2001,

3. Slys IG, Berezanskaya VI, Schur DV, Zaginaychenko SYu, Rogozinskaya AA, Adejev VM, Zolotarenko AD; Making the point metal coatings on the particles of hydride-forming intermetallides, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine,404-405,2001,
4. Matysina ZA, Schur DV; Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerenes, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian),2002,
5. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko S Yu, Schur DV; The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys,Journal of Physics and Chemistry of Solids,56,1,9-14, 1995,Elsevier
6. Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in metals,International journal of hydrogen energy,19,3,265-268,1994,Elsevier
7. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Theoretical study of interstitial atoms distribution in the bulk and at the surface of crystal. Surface segregation,Journal of alloys and compounds,330,81-84,2002,Elsevier
8. Shul'ga Yu M, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga N Yu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV; On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite,Physics of the Solid State,44,3,545-547,2002, Nauka/ Interperiodica
9. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Study of physico-chemical processes on catalyst in the course of synthesis of carbon nanomaterials,Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001,235,2002,Kluwer Academic Pub
10. Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga N Yu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C 60 D 24 studied by XRD, IR and XPS,Journal of alloys and compounds, 314,1,296-300,2001,Elsevier
11. Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene hydride synthesis by intermetallic compounds, Hydrogen energy progress, 2, 1221-1230,1998,
12. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Smityukh I, Pishuk VK; Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys,Journal of alloys and compounds,330,70-75,2002,Elsevier
13. Schur DV, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA; Research of Fullerites Hydrogen Capacity,Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research

- Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001,1,2002, Kluwer Academic Pub
14. Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu, Schur DV, Pishuk VK; Theoretical investigation of isopleths of hydrogen solubility in transition metals, *Journal of alloys and compounds*, 330,85-88,2002,Elsevier
 15. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko S Yu, Choba AV, Nagornaya NR; The solar furnaces for scientific and technological investigation, *Renewable energy*, 16,1,757-760, 1999, Elsevier
 16. Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, *Laboratory 67*
 17. Schur Dmitry V, Zaginaichenko Svetlana Yu, Veziroğlu T Nejat, Javadov NF; The Peculiarities of Hydrogenation of Fullerene Molecules C60 and Their Transformation, *Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems*,191-204,2013, Springer Netherlands
 18. Muratov VB, Meleshevich KA, Bolgar AS, Zolotarenko AD; Application of dynamic calorimetry method for investigation of enthalpy at hydride dissociation, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine,342-343,2001,
 19. Anikina NS, Schur DV, Simanovskiy AP, Zolotarenko AD, Dubovoy AG, Ivanchenko NV; Problem on fullerene production by electric arc method, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine,590-591, 2001,
 20. Pishuk VK, Schur DV, Bogolepov VA, Savenko AF, Zaginaichenko SYu, Zolotarenko AD, Mar'yanchuk IV, Prikhod'ko AB; Problem on production of highly dispersed extra pure powders, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine,586-587,2001,
 21. Lavriv LV, Anikina NS, Simanovskij AP, Zolotarenko AD, Schur DV; Features of fullerene extraction with toluene, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine,596,2001
 22. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Adejev VM, Voitovich VB, Lyashenko AA, Trefilov VI; Phase transformations in titanium hydrides, *International journal of hydrogen energy*, 21,11,1121-1124,1996, Pergamon
 23. Schur DV, Tarasov BP, Zaginaichenko S Yu, Pishuk VK, Veziroglu TN, Shul'ga Yu M, Dubovoi AG, Anikina NS, Pomytkin AP, Zolotarenko AD; The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems, *International journal of hydrogen energy*,27,10,1063-1069,2002,Pergamon
- The work is supported by Academic Council in Institute for Problems of Material Science of National Academy of Sciences of Ukraine.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАТЕРИАЛА СТЕНКИ РЕАКТОРА НА МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ДУГОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ ГРАФИТА

Золотаренко А.Д.*, Савенко А.Ф., Антропов А.Н., Майстренко М.И., Никуленко Р.Н., Власенко А.Ю., Пишук В.К., Скороход В.В., Щур Д.В., Степанчук А.Н.⁽¹⁾, Бойко П.А.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Лаборатория №67,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

⁽¹⁾ Национальный Технический Университет Украины
"Киевский Политехнический Институт",
проспект Победы 37, Киев, Украина

Введение

Несмотря на большое внимание, уделяемое учеными [1-4] изучению процессов, происходящих в реакторе дугового синтеза фуллеренов [1-4], по-прежнему многие вопросы остаются без ответов.

Каждая экспериментальная работа, призванная ответить на тот или иной вопрос, вызывает больше вопросов, чем дает ответов.

Настоящее исследование связано с рассмотрением некоторых процессов, происходящих в газовой фазе и на поверхности твердого тела, находящегося в зоне реакции.

Проводимые эксперименты призваны дать ответ на вопрос, влияет ли природа твердого тела на структуру и морфологию продуктов, образующихся на его поверхности.

Экспериментальная часть

Целью настоящей работы была проверка гипотезы о влиянии природы подложки на структуру и морфологию образующейся наноструктурной углеродной пленки.

В эксперименте использовали дуговую вакуумную плазмохимическую установку с диаметром реактора 150 мм. В качестве источника углеродного пара использовали стержни из графита марки МПГ-7 длиной 800 мм с поперечным сечением 9 × 9 мм. Графит испаряли при давлении He около 0,5 атм и параметрах дуги: токе 180 А и напряжении 26 В.

Температура внешней стенки реактора поддерживалась постоянной около 25-30 °С за счет термостатирующей водоохлаждаемой рубашки. По мере расходования анода катод перемещался вдоль оси реактора.

Для решения поставленной задачи работы была изготовлена специальная вставляющаяся вовнутрь реактора обойма (рис.1), на которой радиально были закреплены 9 образцов из фольг различных металлов (Ti, Fe, Cu, Al, W, Манганин, нержавеющая сталь, Ni, Mo). Гра-

фитовый испаряемый стержень был равноудален от всех образцов. Этим достигались одинаковые экспериментальные условия для всех девяти исследуемых образцов.

Стержень испаряли в течение 3-х часов. После этого обойма извлекалась из реактора и проводились электронно-микроскопические (ПЭМ и СЭМ) исследования пленок, образовавшихся на поверхности образцов.

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном сканирующем микроскопе Т-20 и электронном просвечивающем микроскопе.

Обсуждение результатов

В ходе синтеза на нерасходуемом электроде образуется нарост, называемый депозитом. Он состоит из многостенных углеродных нанотрубок и некоторого количества графитизированной массы. Этот продукт формируется из заряженных частиц, движущихся под воздействием электромагнитного поля, образуемого электродами при температуре выше 2000 °С (рис. 1). Ввиду того, что депозит в ходе роста продолжает оставаться тоководом, то его структура формируется таким образом, что его омическое сопротивление остается минимальным.

В ходе дугового испарения графита газовая фаза, имеющая $T > 2000\text{K}$, вырывается из области дуги со скоростью ~20-25 м/с и за $3,5 \cdot 10^{-3}\text{с}$ достигает стенки реактора. За это время могут протекать ряд реакций: во-первых, это процесс образования фуллеренов и лукович, а в случае присутствия в газовой фазе катализатора – могут образовываться одностенные углеродные нанотрубки и другие наноструктуры.

В случае если паровая фаза достигает стенки, то в составе углеродной пленки могут расти также наноструктуры подобные трубкам.

При проведении микроскопических исследований было установлено, что пленки на различных металлах отличаются как морфологией поверхности, так и структурой по глубине пленки (рис. 2 а, б, в). На образце из Fe образу-

*Fax: (+38) 044-424-0381, E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

ется губчатая пленка, на меди же наблюдается слабовыраженная двухступенчатая пленка (пар и некоторые частицы, проходя через верхний губчатый слой уплотняются во втором), а на поверхности образца из Ti ярко выраженная двухслойная пленка (в этом случае, аналогич-

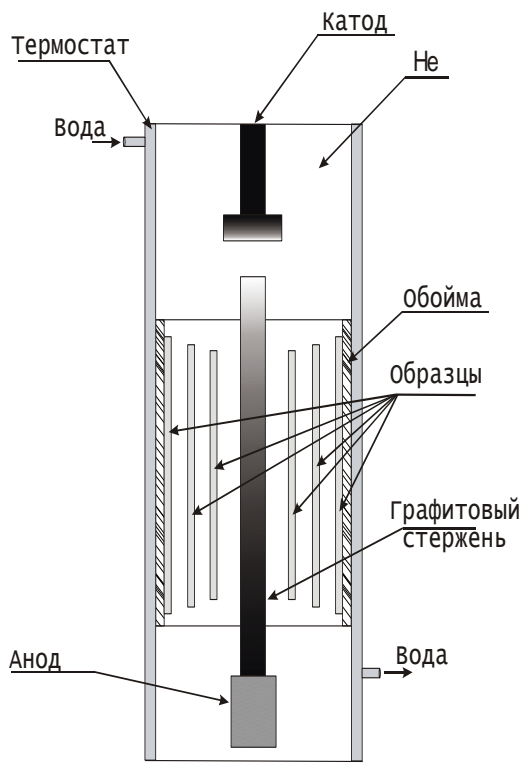


Рис. 1

но, пар и частицы, проходя через верхний губчатый слой, уплотняются во втором и образуют при этом монолит). Процессы, лежащие в основе этого явления, требуют дальнейшего изучения. На Рис. 2 г показана морфология поверхности образующихся пленок.

При наноструктурном исследовании продуктов синтеза, входящих в состав образовавшейся пленки, с помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что пленки в своем составе, кроме различных углеродных наноразмерных кластеров неопределенной формы, содержат нанотрубки.

Трубки в пределах каждого образца имеют одинаковое геометрическое строение, но могут отличаться по размеру. Однако, каждый металл имеет в составе пленки трубки, имеющие индивидуальное строение, присущее только трубкам, образующимся только на этом металле (Рис. 3 а, б, в). Их строение сильно отличается от того, которое привыкли видеть исследователи, синтезирующие эти материалы в реакторах из нержавеющей стали (Рис. 3. б).

Выводы

В ходе работы было установлено, что природа металла подложки влияет как на морфологию образующейся наноструктурной углеродной пленки, так и на форму и строение углеродных нанотрубок, входящих в состав этих пленок.

По-видимому, пары металлов подложки, находящиеся над поверхностью металла, оказывают на углеродный пар особое влияние.

Все это требует дальнейших дополнительных исследований.

Литература

1. Schur DV, Dubovoi AG, Anikina NS, Zaginaichenko S Yu, Dobrovolskij VD, Pishuk VK, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Meleshevich KA, Pomytkin AP; The production of ultrafine powders of fullerites by the salting out method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Alushta-Cremia-Ukraine, September, 16-22, 2001,
2. Kharlamov AI, Loytchenko SV, Kirillova NV, Kaverina SN, Vasilev AD, Fomenko VV, Zolotareno AD, Kazimirov VP; Tubular and filamentous nanostructures of hexagonal silicon carbide, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 572-574, 2001,
3. Slys IG, Berezanskaya VI, Schur DV, Zaginaychenko SYu, Rogozinskaya AA, Adejev VM, Zolotareno AD; Making the point metal coatings on the particles of hydride-forming intermetallides, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 404-405, 2001,
4. Matysina ZA, Schur DV; Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerites, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,
5. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko S Yu, Schur DV; The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
6. Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in metals, International journal of hydrogen energy, 19, 3, 265-268, 1994, Elsevier
7. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Theoretical study of interstitial atoms distribution in the bulk and at the surface of crystal. Surface segregation, Journal of alloys and compounds, 330, 81-84, 2002, Elsevier
8. Shul'ga Yu M, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga N Yu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV; On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, Physics of the Solid State, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/ Interperiodica
9. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Study of physico-chemical processes on catalyst in

- the course of synthesis of carbon nanomaterials, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001*, 235, 2002, Kluwer Academic Pub
10. Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga N Yu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C 60 D 24 studied by XRD, IR and XPS, *Journal of alloys and compounds*, 314, 1, 296-300, 2001, Elsevier
 11. Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene hydride synthesis by intermetallic compounds, *Hydrogen energy progress*, 2, 1221-1230, 1998,
 12. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Smityukh I, Pishuk VK; Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys, *Journal of alloys and compounds*, 330, 70-75, 2002, Elsevier
 13. Schur DV, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA; Research of Fullerites Hydrogen Capacity, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001*, 1, 2002, Kluwer Academic Pub
 14. Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu, Schur DV, Pishuk VK; Theoretical investigation of isopleths of hydrogen solubility in transition metals, *Journal of alloys and compounds*, 330, 85-88, 2002, Elsevier
 15. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko S Yu, Choba AV, Nagornaya NR; The solar furnaces for scientific and technological investigation, *Renewable energy*, 16, 1, 757-760, 1999, Elsevier
 16. Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, *Laboratory* 67
 17. Schur Dmitry V, Zaginaichenko Svetlana Yu, Veziroğlu T Nejat, Javadov NF; The Peculiarities of Hydrogenation of Fullerene Molecules C60 and Their Transformation, *Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems*, 191-204, 2013, Springer Netherlands
 18. Muratov VB, Meleshevich KA, Bolgar AS, Zolotareno AD; Application of dynamic c-calorimetry method for investigation of enthalpy at hydride dissociation, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine, 342-343, 2001,
 19. Anikina NS, Schur DV, Simanovskiy AP, Zolotareno AD, Dubovoy AG, Ivanchenko NV; Problem on fullerene production by electric arc method, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine, 590-591, 2001,
 20. Pishuk VK, Schur DV, Bogolepov VA, Savenko AF, Zaginaichenko SYu, Zolotareno AD, Mar'yanchuk IV, Prikhod'ko AB; Problem on production of highly dispersed extra pure powders, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine, 586-587, 2001,
 21. Lavriv LV, Anikina NS, Simanovskij AP, Zolotareno AD, Schur DV; Features of fullerene extraction with toluene, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine, 596, 2001
 22. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Adejev VM, Voitovich VB, Lyashenko AA, Trefilov VI; Phase transformations in titanium hydrides, *International journal of hydrogen energy*, 21, 11, 1121-1124, 1996, Pergamon
 23. Schur DV, Tarasov BP, Zaginaichenko S Yu, Pishuk VK, Veziroglu TN, Shul'ga Yu M, Dubovoi AG, Anikina NS, Pomytkin AP, Zolotareno AD; The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems, *International journal of hydrogen energy*, 27, 10, 1063-1069, 2002, Pergamon
- Работа поддерживается Ученым советом ИПМ НАН Украины.

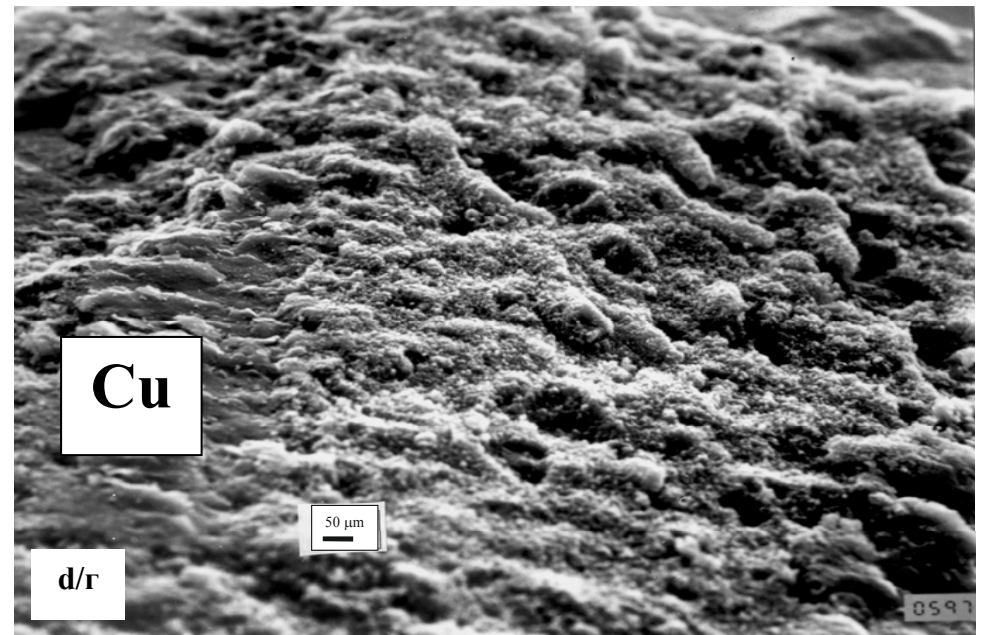
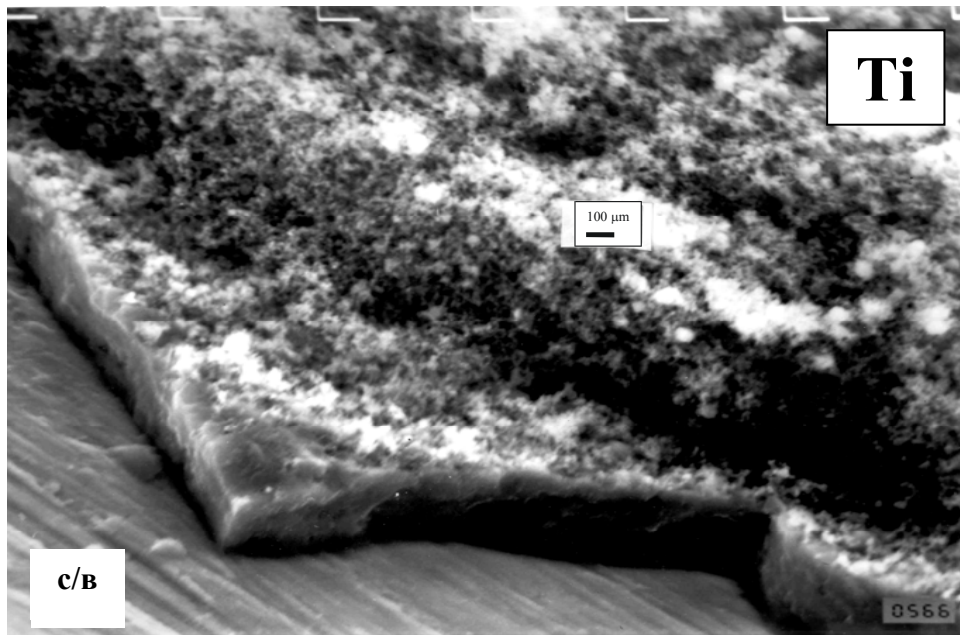
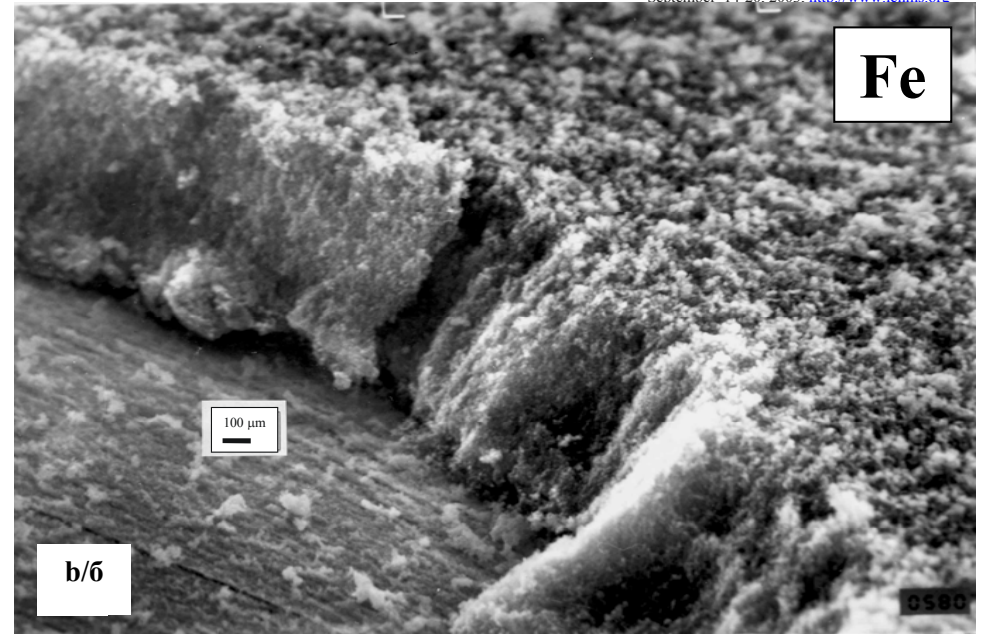
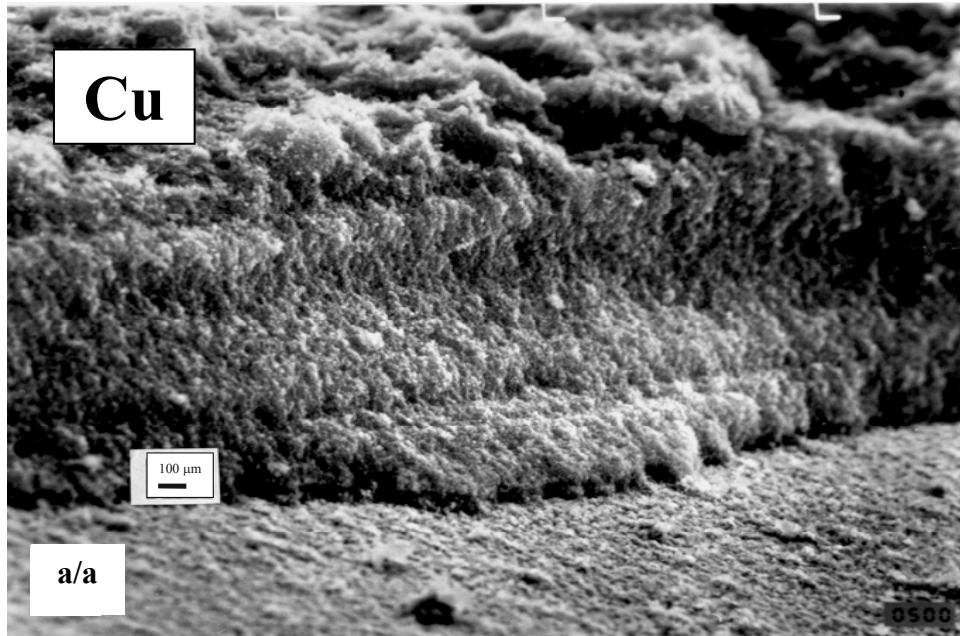


Fig. 2 / Рис. 2

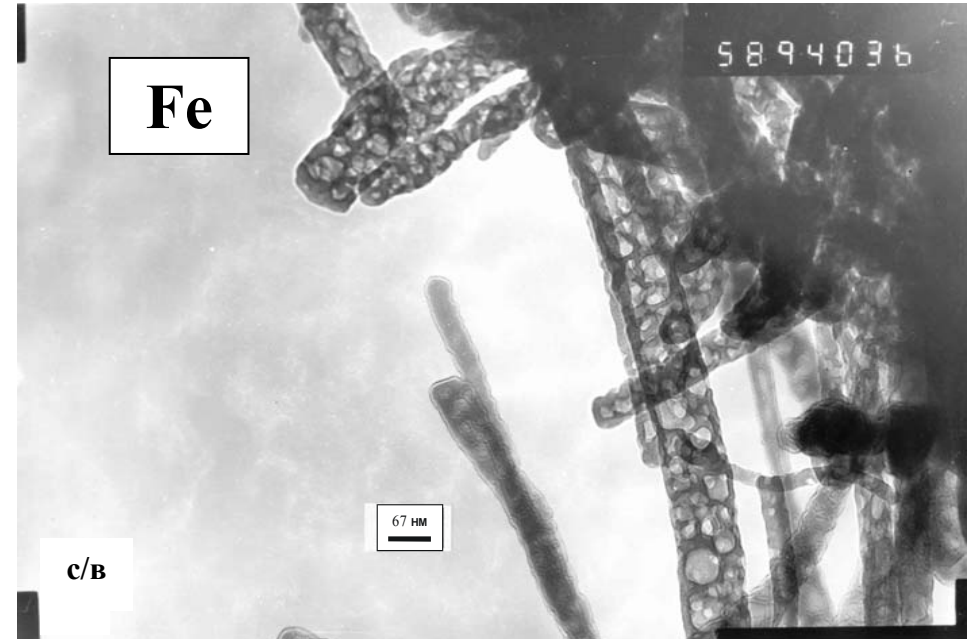
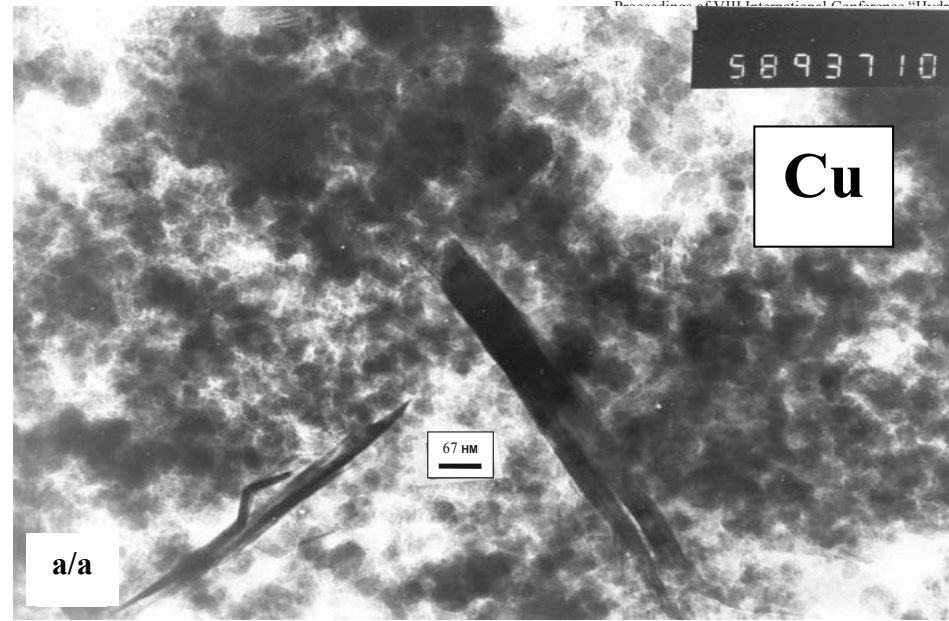


Fig. 3 / Рис. 3