

04;05;12

Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда

© Л.А. Алешина, В.И. Подгорный, Г.Б. Стефанович, А.Д. Фофанов

Петрозаводский государственный университет,
185640 Петрозаводск, Россия
e-mail: podgvlad@psu.karelia.ru

(Поступило в Редакцию 3 ноября 2003 г.)

Показана возможность модификации структуры шунгитов за счет обработки их в дуговом разряде в среде инертного газа. Обнаружено, что непосредственное воздействие дуги приводит к локальному превращению части материала шунгита в графит ромбоэдрической модификации. Проведены измерения спектральной зависимости оптического пропускания растворов сажи графита и шунгита в толуоле. На рентгенограммах сажей шунгита и графита в области малых углов рассеяния обнаружен широкий максимум, указывающий на присутствие в них молекул фуллеренов.

Шунгит — природный минерал, содержащий от 1 до 98% углерода в некристаллической форме, микроэлементы, минеральную составляющую и небольшое количество битумоподобной органики. Углерод находится в шунгитах в виде микро- и нанокластеров — глобул, размер которых достигает ~ 10 nm [1,2]. Сходство субсферических графитоподобных слоев шунгитового углерода и фуллереноподобных структур позволяет надеяться на относительную простоту получения фуллеренов из этого минерала. К тому же, как следует из некоторых публикаций [3], в нем уже в исходном состоянии содержатся эти структуры. В связи с этим имеет смысл проверить возможность получения фуллеренов из шунгитов путем распыления их в дуговом разряде по известной методике [4]. С этой целью в данной работе были исследованы образцы шунгита двух разновидностей: одни образцы были изготовлены из породы, содержащей 70% связанного углерода С (образцы Ш1), другие — из породы, содержащей 98% С (образцы Ш2).

Методика исследований

Сколотые образцы шунгита толщиной 2...6 mm закреплялись на графитовой подложке, которая соединялась с положительным потенциалом источника постоянного напряжения 0...40 V. Катодом служил заостренный в виде конуса электрод из графита марки ЧДА диаметром 6 mm. В качестве буферного газа использовались аргон и гелий высокой чистоты. Поджог дуги осуществлялся путем омического разогрева кончика катода при кратковременном соприкосновении с образцом. Межэлектродный зазор в рабочем режиме составлял от 0.5 до 2 mm.

Напряжение горения дуги в среде аргона составляло порядка 20 V, а в среде гелия — около 30 V. Ток дуги варьировался в пределах 40...100 A, а давление газа — от $1 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^4$ Pa.

Электроды размещались в горизонтальном положении с торцов водоохлаждаемой камеры цилиндрической формы. Один из электродов имел возможность пере-

мещаться вдоль своей оси. Камера помещалась внутри вакуумного колпака, оснащенного двумя смотровыми окнами. Такая конструкция давала возможность визуального наблюдения за поджигом дуги, перемещением катодного пятна, величиной межэлектродного зазора и формой разряда. Предварительная откачка камеры до давления остаточных газов $p \cong 1$ Pa осуществлялась с помощью форвакуумного насоса.

Время распыления образцов варьировалось в пределах от 5 до 60 min. Шунгитовая сажа механически удалялась со стенок камеры и заливалась толуолом. После выдержки сажи в толуоле в течение нескольких суток производилось измерение спектральной зависимости оптического пропускания настоя на спектрофотометре СФ-26. В качестве эталонного раствора сравнения использовался рубиновый цвет настоя толуола на графитовой саже, полученной в тех же условиях после замены образца на графит.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на установке ДРОН-4 на излучениях Fe и Cu K_{α} . Монохроматором служил кристалл пиролитического графита.

Результаты и обсуждение

Было установлено, что нагрев образцов приводит к расщеплению цельного куска на несколько достаточно непрочных пластинок толщиной порядка 1 mm, плоскости которых преимущественно параллельны друг другу. Причем при быстром подъеме температуры часть из них отлетает от образца, в результате чего его размеры могут сильно измениться. Дуговой разряд способствует образованию в образцах кратера глубиной до 5 mm, пронизывающего некоторые пластинки насквозь и до некоторой степени скрепляющего их в единое целое. При этом графитовый катод практически не распыляется и даже, наоборот, увеличивается по весу за счет напыления материала анода. Визуально было обнаружено, что сразу же после размыкания нагретых до высокой температуры электродов (в особенности кончика острия като-

да) на этом острие появляется нарост длиной 1–2 mm и такого же диаметра. Причем для размыкания электродов приходится прикладывать определенное механическое усилие. Очевидно, при омическом нагреве до высоких температур часть материала образца приваривается к острию катода. Таким образом, зажигаемая при этом дуга по существу горит между двумя шунгитовыми электродами.

При последующем горении дуги, в особенности при достаточно малом межэлектродном зазоре $d \leq 0.5$ mm (т.е. в режиме так называемой контактной дуги) и небольшом токе разряда $I \leq 50$ А, наблюдается увеличение размеров нароста. Длительное горение дуги в таком режиме приводит к формированию нароста в виде неправильной полусферы с выступающими во все стороны иглообразными отростками, целиком находящегося в кратере на образце. На рис. 1 приведена рентгенограмма одного из таких наростов, полученная на образце Ш2 в сравнении с рентгенограммой шунгита. Полнопрофильный анализ рентгенограммы проводился по методике [5] с использованием координат атомов для кристаллов гексагональной и ромбоэдрической модификаций графита, структура которых рассмотрена в [6]. Проведенный анализ показал, что периоды элементарной ячейки исследуемого образца соответствуют ромбоэдрическому графиту. Иначе говоря, в процессе распыления шунгита в дуге на графитовом электроде формируется нарост из графита ромбоэдрической модификации. Следует заметить, что материал используемого катода представлял собой графит гексагональной модификации.

Рентгеноструктурные исследования образцов шунгитов после дугового разряда показывают, что рентгенограммы дна и боковых поверхностей кратеров в пределах ошибки эксперимента совпадают с рентгенограммой цилиндрического нароста, приведенной на рис. 1, и соответствуют ромбоэдрической фазе графита. Можно предполагать, что расположение графитовых сеток в исходном шунгите благоприятствуют формированию именно этой аллотропной формы углерода.

Следовательно, высокотемпературная обработка шунгита в дуге приводит к его графитизации. Как известно, в этих условиях в катодном осадке на графите должны образовываться наноструктуры [7,8]. Однако на рентгенограммах нароста рассеяние наноструктурами не проявлялось (рис. 1).

В режиме дуги с большим межэлектродным расстоянием (при $d \geq 1$ mm) увеличения массы нароста можно было избежать за счет увеличения тока разряда до 80–100 А. Путем визуального наблюдения было обнаружено, что в таком режиме удается полностью очистить катод от напыленного материала анода. Этот факт в какой-то мере подтверждает отсутствие нанотрубок в нашем случае, которые, как известно [7], являются чрезвычайно устойчивыми образованиями.

На рис. 2 приведены результаты измерения оптического пропускания настоя сажи образцов по отношению к чистому толуолу. Кривая 1 соответствует образцам Ш1,

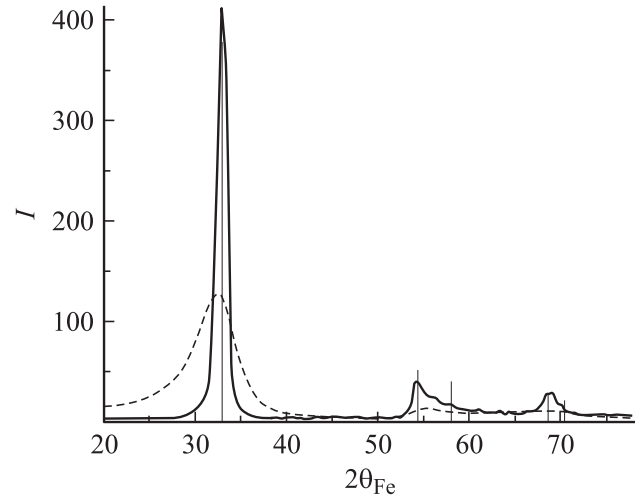


Рис. 1. Рентгенограммы образца Ш2 в исходном состоянии (пунктир), нароста на графитовом катоде (сплошная линия) и штрихдиаграмма ромбоэдрической модификации графита (вертикальные штрихи). I в эл. ед.

кривая 2 — образцам Ш2 и кривая 3 — настоя сажи графита рубинового цвета. Как видно из кривой 3, в окрашенном настое наблюдается два максимума поглощения при длинах волн $\lambda_1 = 470$ nm (энергия $E_1 = 2.6$ eV) и $\lambda_2 = 335$ nm ($E_2 = 3.7$ eV).

Сильное поглощение фуллеренсодержащего настоя толуола при длине волны, совпадающей с λ_2 , ранее было обнаружено в работе [9]. В этой связи можно с уверенностью утверждать, что в наших образцах сажи графита присутствуют молекулы фуллеренов C60 и C70, растворимые в толуоле.

Судя по энергии максимумов поглощения λ_1 и λ_2 , они вряд ли могут быть связаны, например, с распадом кластеров или димеров из молекул C60 и C70, или возбуждением каких-либо колебаний в этих структурах.

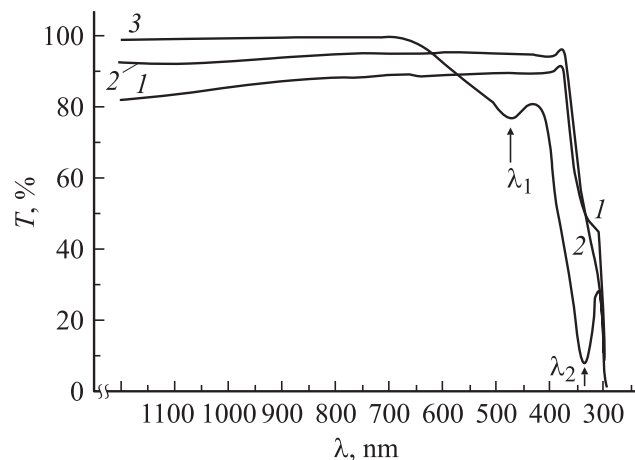


Рис. 2. Зависимость оптического пропускания настоя сажи от длины волны: 1 — образцы Ш1, 2 — образцы Ш2, 3 — настоя сажи графита рубинового цвета.

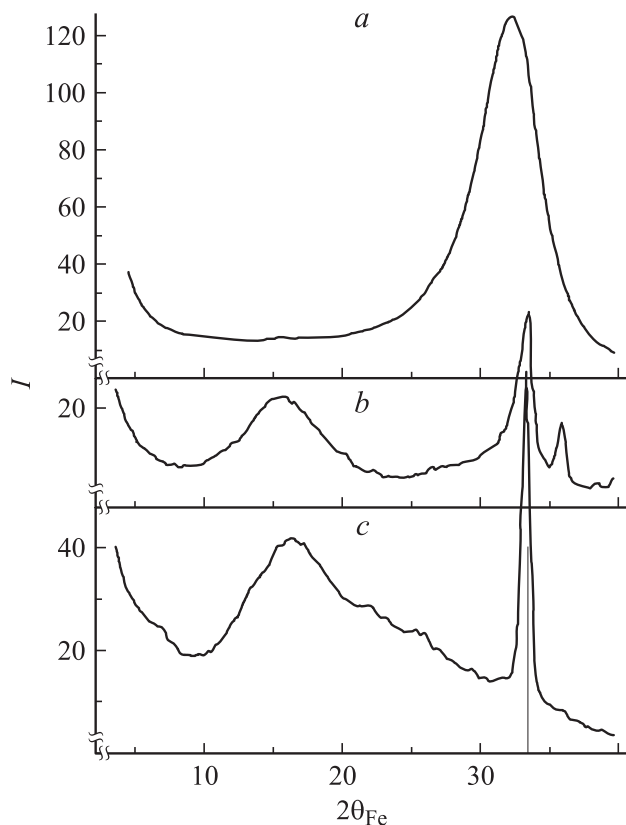


Рис. 3. Рентгенограммы образцов: *a* — исходного шунгита; *b* — сажи, осаждающейся при испарении шунгита в дуге; *c* — сажи, осаждающейся при испарении графита в дуге. *I* в эл. ед.

Мы полагаем, что они могут быть обусловлены электронными процессами.

На кривой *1* в месте расположения максимумов никаких особенностей не наблюдается, а на кривой *2* видна небольшая „ступенька“ при длине волны, практически совпадающей с λ_2 . Такое совпадение может свидетельствовать о наличии в саже шунгита Ш2 каких-то структур, близких к фуллеренам. Поэтому нами были исследованы рентгенограммы сажи, осаждающейся на стенки камеры при распылении образцов шунгита в дуге.

Результаты этих исследований представлены на рис. 3. Кривая *1* соответствует порошку исходного шунгита Ш1, кривая *2* — саже шунгита после распыления в дуге, кривая *3* — саже графита, полученной в тех же условиях. Как видно, у исходного образца шунгита Ш1 наблюдается достаточно широкий максимум в области углов рассеяния, который практически совпадает с положением аналогичных максимумов для порошков древесного угля и антрацита [6] и отличается от них только полушириной пика. В саже шунгита (кривая *2*) в области углов рассеяния $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ появляется дополнительный четко выраженный симметричный максимум. В случае сажи графита (кривая *3*) этот максимум становится резко асимметричным и его интенсивность увеличивается почти в 2 раза.

Поскольку в саже графита (в отличие от сажи шунгита) присутствуют молекулы фуллеренов C60 и C70, то можно предположить, что асимметричная часть максимума на кривой *3* обусловлена наличием этих хаотически ориентированных молекул. С этих позиций симметричный максимум на кривой *2* и соответствующая часть максимума на кривой *3* могут быть связаны с наличием в сажах шунгита и графита молекул фуллеренов с большим количеством атомов (например, C84). Другими словами, увеличение числа атомов в молекуле фуллерена приводит к смещению максимума в сторону меньших углов рассеяния.

Таким образом, в саже осаждающейся при испарении графита в дуге наряду с фуллеренами C60 и C70 присутствуют молекулы более тяжелых фуллеренов. В саже, осаждающейся при испарении шунгита в дуге, вероятно, присутствуют фуллерены только крупных размеров.

В связи с полученными результатами можно предположить два основных пути получения фуллеренов в саже шунгита. Во-первых, эти объекты могут образовываться за счет сворачивания глобулярного углерода и последующего испарения образовавшихся молекул из шунгита. Во-вторых, они могут собираться в плазме дуги по одному из механизмов, обсуждаемых, в частности, в работе [8], причем обязательным предварительным этапом этого процесса является переход шунгитового углерода в ромбоэдрическую фазу. Нельзя исключить возможность того, что этот этап имеет место также в случае распыления графита в дуге.

Выводы

1. Показана возможность модификации структуры шунгитов за счет обработки их в дуговом разряде в среде инертного газа.
2. Непосредственное воздействие дугового разряда приводит к локальному превращению части материала шунгита в графит ромбоэдрической модификации.
3. На рентгенограммах сажей шунгита и графита в области малых углов рассеяния обнаружен широкий максимум, указывающий на присутствие в них молекул фуллеренов.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю признательность профессору В.В. Вапирову за консультацию и помощь в проведении спектрофотометрических исследований, профессору В.И. Сысуну за ценные советы по вопросам физики дугового разряда и профессору Ю.В. Войтеховскому за предоставление координат атомов в молекулах фуллеренов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ (грант № PD02-1.2-183) и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF, N PZ-013-02).

Список литературы

- [1] *Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования* / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина. Петрозаводск: Карелия, 1975.
- [2] *Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии* / Под ред. М.М. Филиппова. Петрозаводск: Изд-во КНЦ РАН, 1994.
- [3] *Зайденберг А.З.* и др. // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 1. С. 107–110.
- [4] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- [5] *Алешина Л.А., Логинова С.В.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 3. С. 460–464.
- [6] *Шумилова Т.Г.* Алмаз, графит, фуллерен и другие модификации углерода. Екатеринбург: UD RAS, 2002.
- [7] *Елецкий А.В.* // УФН 1997. Т. 167. № 9. С. 945–972.
- [8] *Лозовик Ю.Е., Попов А.М.* // УФН 1997. Т. 167. № 7. С. 751–774.
- [9] *Аникина Н.С.* и др. // Тез. докл. конф. „Фуллерены и фуллереноподобные структуры“. Минск, 2000.