УДК 661.571.1

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГРАФИТОПОДОБНЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ «УГЛЕРОД-АЗОТ»

Сивков А.А.¹, Пак А.Я.¹, Никитин Д.С.¹, Шаненков И.И.¹

 1 ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30), e-mail: <u>dima_n@sibmail.com</u>

Приведены результаты исследований по прямому плазмодинамическому синтезу ультрадисперсных кристаллических фаз в системе C-N. Эксперименты проведены с использованием коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовым ускорительным каналом и вольфрамовым центральным электродом при различных уровнях подведенной энергии и проведении плазменного выстрела в азотную атмосферу. Приведены результаты исследований синтезированного продукта несколькими современными аналитическими методиками. По данным рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии продукт содержит фазу, близкую к расчетной модели нитрида углерода гексагональной сингонии h-C₃N₄. Кроме того, в полученном порошке были обнаружены чисто углеродные структуры в виде многослойных нанотрубок и ультрадисперсного графита, которые являются доминирующими по содержанию, а также примесные фазы карбидов вольфрама, возникновение которых обусловлено электроэрозией материала центрального электрода. При сравнении аналитических данных двух проведенных опытов можно заключить, что возможно добиться уменьшения содержания фаз многослойных углеродных нанотрубок за счет изменения параметров импульсного питания КМПУ.

Ключевые слова: нитрид углерода, плазмодинамический синтез, коаксиальный магнитоплазменный ускоритель.

PLASMADYNAMIC SYNTHESIS OF GRAPHITE-LIKE PHASES IN THE CARBON-NITROGEN SYSTEM

Sivkov A.A.¹, Pak A.Y.¹, Nikitin D.S.¹, Shanenkov I.I.¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30), e-mail: dima n@sibmail.com

The research results on the direct plasma dynamic synthesis of ultrafine phases in the C-N system are shown. Experiments were carried out at different values of supplied energy in the nitrogen atmosphere by using a coaxial magneto plasma accelerator with the carbon accelerating channel and tungsten central electrode. The research results of synthesized product by several modern analytical techniques are shown. According to X-ray diffractometry and transmission electron microscopy data the product contains a phase closed to the calculation model of the hexagonal syngony carbon nitride h- C_3N_4 . Furthermore, in the obtained powder pure carbon structures, dominated by content, in the form of multilayer nanotubes and ultrafine graphite and impurity phases of tungsten carbide were found. The presence of tungsten carbide phases is connected with central electrode material electro erosion. Comparing analytical data of two experiments it can be concluded that it is possible to decrease the content of carbon multilayer nanotubes phases by changing parameters of coaxial magneto plasma accelerator pulse supply.

Keywords: carbon nitride, plasma dynamic synthesis, coaxial magneto plasma accelerator.

Ввеление

Интерес к соединениям углерода и азота исследователи проявляют с середины прошлого века, в частности к тетрацианэтилену C_6N_4 , о чем свидетельствует несколько сот публикаций, посвященных методам синтеза и исследованию свойств [1; 3]. Позже, в 1985 году, выходит в свет работа M.L. Cohen [7] с высказанным предположением о возможности синтеза и существовании углерод-азотного материала с короткими ковалентными связями и ${\rm sp}^3$ -гибридизацией атомов углерода, обуславливающими модуль всестороннего сжатия выше, чем у алмаза. Таким углерод-азотным материалом может являться гипотетический

кристаллический нитрид углерода C_3N_4 , который, согласно теоретическим расчетам [7], может превзойти по механическим характеристикам кубический нитрид бора и составить конкуренцию алмазу. Для данного материала были получены расчетные структурные модели нескольких кристаллических фаз, в том числе кубической модификации [8]. Однако к настоящему времени еще никому не удалось получить объемные образцы сверхтвердых фаз этого материала, дающие возможность изучения его физико-механических свойств [6].

В работе [4] представлена расчетная фазовая диаграмма условий образования ковалентного C_3N_4 , согласно которой проблематичным представляется достижение в статике требуемых P,t-параметров при обеспечении необходимого состава исходных компонентов для синтеза.

По нашему мнению, получить такие условия можно в прямом или индуцированном скачке уплотнения головной ударной волны гиперскоростной струи углеродной электроразрядной плазмы, истекающей в азотную атмосферу со скоростью $10^3 \div 10^4$ м/с при характерном времени существования квазистационарного режима течения порядка 10^{-4} с.

Экспериментальная часть

В эксперименте такие условия реализуются с помощью импульсного (до 500 мкс) сильноточного (порядка 10⁵ A) коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) [2] с графитовым ускорительным каналом (УК) и вольфрамовым центральным электродом. Исходный углерод в виде нанодисперсного порошка (сажа) закладывается в зону формирования плазменной структуры сильноточного дугового разряда типа Z-пинч, ускоряемого в коаксиальной системе. Плазменный выстрел производился в герметичную камеру-реактор, заполненную технически чистым азотом при нормальном давлении. Вскрытие камеры и сбор синтезированного порошкообразного продукта производился после естественного охлаждения и полного осаждения взвешенных частиц в азотной атмосфере. Полученный тонкодисперсный порошок без какой-либо подготовки исследовался методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) (дифрактометр Shimadzu XRD6000, CuKα-излучение) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM) (электронный микроскоп Philips SM 30).

Результаты и обсуждения

На рис. 1 а, б приведены дифрактограммы продуктов, синтезированных при разных значениях энергии импульсного источника электропитания КМПУ: $W_1 \approx 63$ кДж и $W_2 \approx 85$ кДж. При электропитании от емкостного накопителя энергии и одинаковых параметрах разрядного контура энергия изменялась за счет изменения зарядного напряжения $U_1 = 3.0$ кВ и $U_2 = 3.5$ кВ, что соответствовало увеличению амплитуды разрядного тока,

температуры углеродной плазмы, скорости плазменной струи и давлению в скачке уплотнения.

Эти изменения отразились на дифрактограммах, общий характер которых свидетельствует о присутствии в составе продуктов нескольких ультрадисперсных кристаллических фаз и небольшого количества рентгеноаморфной фазы. Структурнофазовый анализ проводился с помощью программы «PowderCell 2.4» и базы структурных данных «PDF4+». Рассматривались кристаллические фазы, образование которых в данной C-N системе представляется наиболее вероятным: углеродные нанотрубки, графит, карбиды вольфрама, а также структурные модели гипотетических фаз кристаллического ковалентного нитрида углерода C_3N_4 .

Наименьшие значения фактора расходимости получены в обоих случаях при суперпозиции спектров следующих фаз: многослойных углеродных нанотрубок nt-C - (1) (пространственная группа P6_3mc {186}); ультрадисперсного графита gC - (2) (пространственная группа P6_3mc {186}); гексагонального ковалентного нитрида углерода h-C₃N₄ - (3) (гексагональная сингония, пространственная группа P-6m2 {187}); гексагонального нитрида кремния h-Si₃N₄ - (4) (гексагональная сингония, пространственная группа P63/m {176}); карбида вольфрама W₂C - (5) (тригонально-ромбоэдрическая сингония, пространственная группа P-312/m {162}), карбида вольфрама WC_{0,98} - (6) (пространственная группа P-6m2 {187}).

Основные результаты полнопрофильного анализа приведены на дифрактограммах (рис. 1 а, б) и сведены в таблицу. Сравнение дифракционных спектров показывает усиление рефлексов, отвечающих фазам нитрида углерода, и ослабление рефлексов, соответствующих нанотрубкам, с увеличением энергетики процесса синтеза. При этом увеличивается содержание W_2C из-за возрастания массы эродированного с центрального электрода ускорителя вольфрама.

На дифрактограммах (рис. 1 а, б) методом полнопрофильного анализа хорошо идентифицированы практически все дифракционные максимумы, кроме двух слабых отражений на углах 20, равных 31,5 град. и 32,5 град.

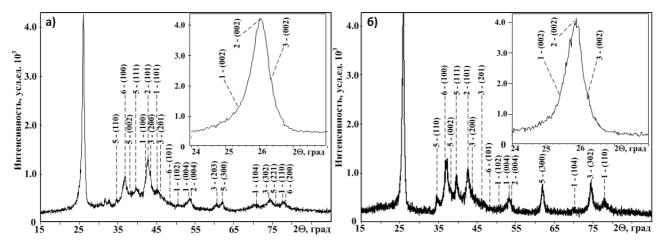


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при разных энергиях источника питания ускорителя а) $W_1 \approx 63 \text{ кДж}$, б) $W_2 \approx 85 \text{ кДж}$

Номера 1-6 соответствуют позициям таблицы 1.

Таблица 1 - Результаты полнопрофильного структурно-фазового анализа

№ п/п	Кристаллическая фаза	Энергия, кДж	Содерж., % (масс)	Параметр решетки, Å		ОКР,	$\Delta d/d \cdot 10^3$
				эксп.	PDF		
1	Многослойные углеродные нанотрубки MWCNT	63	40,0	a = 2,4461 c = 6,9121	2,4770 6,8500	24,8	6,5
		85	12,1	a = 2,4229 c = 6,7937		12,3	6,0
2	Графит gC	63	47,6	a = 2,5625 c = 6,8406	2,4700 6,7900	24,80	6,2
		85	47,7	a = 2,5226 c = 6,6900		10,90	2,8
3	Нитрид углерода h- C_3N_4	63	10,2	a = 4,7877 c = 6,8205	4,7420 6,7205	23,74	1,9
		85	34,0	a = 4,6420 c = 6,6379		41,10	6,5
4	Нитрид кремния h - Si_3N_4	63	следы	a = 7,5996 c = 2,9121	7,6080 2,9110	15,30	0,9
		85	следы	a = 7,7080 c = 2,9777		21,10	2,8
5	Карбид вольфрама $ m W_2C$	63	1,4	a = 5,1663 c = 4,7772	5,1900 4,7240	9,55	7,3
		85	4,0	a = 5,0900 c = 4,7382		17,40	9,0
6	Карбид вольфрама WC _{0,98}	63	0,8	a = 2,8300 c = 3,0060	2,8370 2,9060	14,98	7,7
		85	2,3	a = 2,7531 c = 3,0060		41,80	1,5

Судя по приведенным в таблице средним значениям размеров по областям когерентного рассеяния (ОКР), все кристаллические фазы в составе продуктов синтеза наноструктурированы. По имеющимся экспериментальным данным трудно оценить влияние

энергетики процесса на структурные параметры кристаллических фаз. Можно лишь отметить возможные тенденции на уменьшение ОКР углеродных фаз и повышение ОКР гексагональной фазы ковалентного C_3N_4 с увеличением энергии источника питания КМПУ.

Отличия параметров решетки идентифицированных фаз от стандартных значений обусловлены неравновесностью и высокой динамичностью процессов синтеза и кристаллизации, сравнимых лишь с процессами детонационного синтеза. Следствием этого является высокая дефектность образовавшихся кристаллических наноструктур с характерным для них высоким уровнем внутренних упругих микронапряжений ($\Delta d/d$).

Данные, полученные методами рентгеновской дифрактометрии, дают веские основания считать возможным синтез гексагональной кристаллической фазы ковалентного нитрида углерода C_3N_4 в рассматриваемой системе. Этот вывод убедительно подтверждается результатами исследований методами просвечивающей электронной микроскопии.

Анализ многочисленных микроэлектронных снимков, два из которых с большим скоплением частиц приведены на рис. 2 а, б, позволил однозначно исключить из рассмотрения фазы нанодисперсного углерода, кроме идентифицированных как nt-С и gC. Порошкообразные продукты, синтезированные при разных энергиях, состоят в основном из смеси четырех типов субмикронных и наноразмерных объектов.

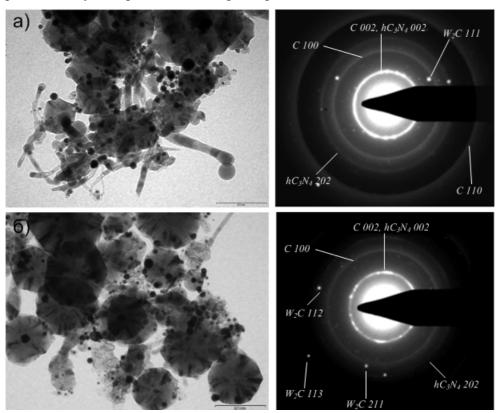


Рис. 2. Микроэлектронные снимки ультрадисперсного продукта динамического синтеза в системе C-N, полученного при энергии источника питания ускорителя $W_1 \approx 63$ кДж (а) и $W_2 \approx 85$ кДж (б), и соответствующие картины дифракции

Идентификация объектов-1 как многослойных углеродных нанотрубок по совокупности имеющихся данных не вызывает сомнения (рис. 3). Их характерной особенностью является неоднородность структуры, обусловленная наличием многочисленных внутренних включений, создающих промежуточные и концевые округлые узлы. Структурные особенности объектов-1 дают им сходство с ветвистыми бамбукообразными СNх-нанотрубками, описанными в работе [5]. Оценка поперечных размеров нанотрубок по полученным микроэлектронным снимкам показала, что при энергии проведения процесса $W_1 \approx 63$ кДж они не превышают 25-30 нм, а при $W_2 \approx 85$ кДж снижаются до 13-15 нм. Это хорошо согласуется с соответствующими средними размерами ОКР (табл. 1), как и то, что количество нанотрубок в первом случае (рис. 2а) значительно больше, чем во втором случае (рис. 2б).

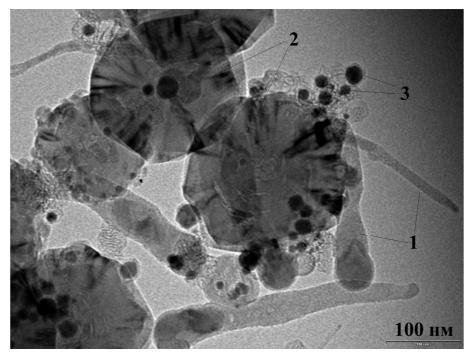


Рис. 3. Микроэлектронные снимки основных типов объектов в продукте синтеза

Многочисленные на микроснимках объекты-2 (рис. 3) представляют собой относительно крупные ~ 100...300 нм, округлые и, по-видимому, уплощенные агрегаты с признаками естественной огранки. Вероятно, они имеют поликристаллическую структуру, состоящую из радиально расположенных плоских клиновидных структурных элементов, придающих сходство с «ананасовыми дольками».

Выделенные нами многочисленные объекты-3 - это очень мелкие, ~ 5÷25 нм округлые частицы, очень темные на светлопольных микроэлектронных снимках (рис. 3) и окруженные аморфной оболочкой. На наиболее крупных из них просматривается естественная правильная огранка. Большинство объектов-3 находятся вблизи или на поверхности объектов -1 и -2.

Дифракция электронов на большом скоплении частиц (рис. 2а) порошка, полученном при $W_1\approx63~$ кДж, показывает большое содержание nt-C, фазе которых соответствуют три явно выраженных и сильно уширенных дебаевских кольца (002, 100, 110). На фоне первого кольца выделяются многочисленные двойниковые рефлексы дифракции на плоскостях $002-h-C_3N_4$. Кроме того, фазе гексагонального нитрида углерода соответствует третье дебаевское кольцо в направлении плоскости 202. Также на картине электронной дифракции выделяются отдельные дифракционные максимумы, соответствующие соединениям карбида вольфрама. Эти наблюдения хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифрактометрии.

Данные просвечивающей электронной микроскопии, приведенные на рис. 26, показывают сильное уменьшение содержания углеродных нанотрубок. Как и следовало ожидать, снятая на этом скоплении частиц картина дифракции не содержит четвертого дебаевского кольца, отвечающего фазе углеродных нанотрубок. На слабом первом кольце более четко, чем в предыдущем случае (рис. 2а), выделяются рефлексы кристаллической фазы нитрида углерода h-C₃N₄. Судя по картине электронной дифракции, увеличилось количество и интенсивность дифракционных максимумов, отвечающих различным отражающим плоскостям фазы карбида вольфрама, что вполне соответствует результатам полнопрофильного структурно-фазового анализа, где наблюдалось значительное увеличение содержания карбидовольфрамовых фаз.

Таким образом, совокупность представленных данных, полученных с использованием основных современных методов анализа ультрадисперсных порошкообразных материалов, позволяет сделать вывод о возможности плазмодинамического синтеза кристаллической ультрадисперсной фазы гексагонального ковалентного нитрида углерода. Следует отметить достаточно большое их содержание составе порошкообразного продукта, синтезированного в высокодинамичной газоплазменной системе. При этом доминирующими кристаллическими фазами являются чисто углеродные фазы (многослойные углеродные нанотрубки и нанодисперный графит). Однако, основываясь на приведенных результатах, можно заключить, что подбором параметров импульсного питания КМПУ можно минимизировать содержание фазы многослойных углеродных нанотрубок.

На данном этапе исследований не удалось однозначно идентифицировать наблюдаемую морфологию частиц с соответствующей ей кристаллической структурой фаз ковалентного нитрида углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России на 2014-2016 годы, № НИР 1998 «Плазмодинамический синтез ультрадисперсных материалов и получение субмикронной керамики, в том числе высокотемпературных сверхпроводников».

Список литературы

- 1. Винклер Р. Химия тетрацианэтилена // Успехи химии. 1963. XXXII, вып. 12. С. 1525-1536.
- 2. Герасимов Д.Ю., Сайгаш А.С., Сивков А.А. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель : Патент России № 61856. 2007. Бюл. № 7.
- 3. Зефиров Н.С., Махоньков Д.И. Успехи химии пернитрилов // Успехи химии. 1980. XLIX, вып. 4. С. 637-678.
- 4. Одинцов В.В., Пепекин В.И. Оценка условий термодинамической стабильности и перспективы синтеза ковалентного нитрида углерода // Доклады академии наук. Химия. 1995. Т. 343, № 2. С. 210-213.
- 5. Blank V.D., Batov D.V., Kulnitskiy B.A., Polyakov E.V., Perezhogin I.A., Podgorny D.A., Parkhomenko Yu.N. Y-junction bamboo-like CNx nanotubes // Сверхтвердые материалы. 2007. № 4. С. 13-20.
- 6. Goglio G., Foy D., Demazeau G. State of Art and Recent Trends in Bulk Carbon Nitride Synthesis // Materials Science and Engineering R Reports. 2008. 58, N 6. P. 195-227.
- 7. Marvin L. Cohen. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids // Phys. Rev. B, Condens. Matter. 1985. 32, N 12. P. 7988-7991.
- 8. Teter D.M., Hemley R.J. Low compressibility carbon nitride // Science. 1996. 53, N 271. P. 53-55.

Рецензенты:

Найден Е.П., д.ф.-м.н., профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Сибирский физико-технический институт, Научно-образовательный центр «Функциональные материалы радио- и оптоэлектроники» (НОЦ ФМРО), г. Томск.

Сечин А.И., д.т.н., профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, институт неразрушающего контроля, кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности, г. Томск.