концентрации водорода в палладии доминирующим является процесс образования молекулярного водорода из атомарного, ранее абсорбированного палладием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Протопопов Н.А., Кульгавчук В.М.. Инженерно-физический журнал, 1961, том IV, №9, с.102-103.
2. Протопопов Н.А., Кульгавчук В.М.. Журнал технической физики, 1961, том XXXI, выпуск 5, с.557-564.
3. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов, Наука, М., 1985, с.181,187,134.
4. Дриц М.Е. Свойства элементов. Справочник, Металлургия, М., 1985, с.415.
5. Галактионова Н.А. Водород в металлах, Металлургия, М., 1967, с.220.
6. Алефельд Г., Фёлькль И. Водород в металлах, Мир, М., 1981, том II, с.133.
7. Алефельд Г., Фёлькль И. Водород в металлах, Мир, М., 1981, том I, с.383.

Ю.М.Шульга [а], Ю.Г.Морозов [б], Б.П.Тарасов [а], Е.П.Криничная [а], В.Е.Мурадян [а], Т.М.Моравская [а], Е.Д.Образцова [в] А.П.Дементьев [г], В.Н.Спектор [д], Н.Ю.Шульга [ж]

[а] Институт проблем химической физики Российской Академии наук, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия.
[б] Институт структурной макрокинетики Российской Академии наук, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия.
[в] Институт общей физики Российской Академии наук, 117942 Москва, ул. Вавилова 38, Россия.
[г] Российский научный центр «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Курчатова 1, Россия.
[д] Институт биохимической физики Российской Академии наук, 117977 Москва, ул. Косыгина 4, Россия.
[ж] Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Московская область, Россия.
E-mail: shulga@icp.ac.ru

Yu.M.Shulga, Yu.G.Morozov, B.P.Tarasov, Ye.P.Krinichnaya, V.Ye.Muradyan, T.M.Moravskaya, Ye.D.Obraztsova, A.P.Dementyev, V.N.Spector, N.Yu.Shulga

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРОДУГОВОМ РАСПЫЛЕНИИ ГРАФИТ-КОБАЛЬТ-НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

MAGNETIC PROPERTIES OF THE POWDERS PRODUCED FROM ELECTRIC ARC SPUTTERING OF GRAPHITE-COBALT-NICKEL ELECTRODES

Для порошков, полученных при электродуговом распылении графит-кобальт-никелевых электродов, измерены кривые намагниченности в полях до 10 kÖe. Установлено, что магнитные свойства порошков существенным образом зависят от места их осаждения в камере распыления. Депозит, растущий на катоде, является в основном диамагнетиком, тогда как остальные продукты распыления ферромагнитны. Их ферромагнетизм обусловлен Co-Ni наночастицами, отдельные из них инкапсулированы в углеродную оболочку, которая предохраняет их от окисления воздухом (вплоть до 470°C) и растворения в соляной кислоте (при 95°C).

Метод получения углеродных нанотрубок путем распыления графитового стержня в атмосфере инертного газа достаточно хорошо известен [1], т.к. именно этот метод лежит в основе наиболее эффективной технологии получения фуллеренов [2]. Увеличение выхода нанотрубок в продуктах распыления можно достичь путем введения катализатора в графитовый стержень, а также при изменении режима распыления и давления инертного газа. Многочисленные работы по применению металлов в качестве катализаторов позволили установить, что одним из наиболее эффективных катализаторов являются смеси металлов группы железа (см., например, [3]).

Механизм каталитического действия и распределение металла в продуктах дугового распыления

Copyright©2000 by STC "TATA"

также активно исследовались. Установлено, что при использовании гадолиния в качестве катализатора в саже присутствуют частицы гадолиния, из которых вырастают пучки одностенных нанотрубок (ОСНТ) [4]. В работе [5] утверждается, что ОСНТ прорастают также из металлических частиц Rh. Помимо таких структур, которые прямо свидетельствуют о том, что металлсодержащие частицы являются каталитическим центром роста ОСНТ, атомы металла в некоторых случаях обнаруживаются непосредственно внутри нанотрубок или в углеродных оболочках другого типа. Естественно, соотношение между этими формами металлсодержащих частиц и их распределение в продуктах распыления зависит от многих параметров, в частности от типа и концентрации металлов, входящих в катализатор.

В настоящем сообщении мы приводим результаты изучения магнитных свойств порошков, образующихся при электродуговом распылении углеродных стержней, содержащих 10 масс.% смеси Co-Ni, где на три атома кобальта приходится 1 атом никеля. Исследовались также магнитные свойства этих порошков после обработок, направленных на уменьшение в них содержания металла и увеличение содержания ОСНТ. Для сравнения исследовались продукты распыления графитовых электродов, не содержащих металлов.

1. Особенности эксперимента

Метод получения изучаемых образцов близок тому, с помощью которого получали фуллерены [2]. Графитовый стержень, содержащий катализатор, использовали в качестве анода. Катализатором в нашем случае была смесь порошков кобальта и никеля. В распыляемых графитовых стержнях длиной 150 mm и диаметром 8 mm по центру высверливался канал диаметром 3 mm и глубиной 140 mm. Полая часть электрода заполнялась катализатором. Рассчитанная доля катализатора в распыляемой части стержня составляла 10 масс.%.

Распыление проводили в атмосфере гелия (p = 650 Torr). Ток разряда составлял 100 A при напряжении 28-30 V. При распылении промежуток между анодом и катодом поддерживался равным приблизительно 2 mm. Расстояние от электродов до стенок охлаждаемой водой камеры составляло 70 mm.

Углеродный материал, полученный в результате распыления 130 mm анода, делили на четыре части в зависимости от места, где он находился при вскрытии охлажденной до комнатной температуры камеры. Первую (наибольшую по массе) часть собирали с боковых стенок камеры (так называемая пристеночная сажа). Вокруг катода в процессе распыления растет «воротник» (вторая часть), представляющий собой рыхлый материал, который, в отличие от пристеночной сажи, обладает определенной эластичностью. Непосредственно на катоде также растет довольно плотный налет или депозит (третья часть). На дне камеры собирается материал, состоящий из кусочков графита, который иногда «отстреливается» от распыляемого электрода, и некоторого количества сажи, которая по каким-то причинам не закрепилась на стенке камеры или в воротнике. Эта (четвертая) часть материала в дальнейшем не исследовалась, т.к. доля нанотрубок в ней очень мала.

Copyright©2000 by STC “TATA”

Было исследовано несколько образцов депозита, образующегося при дуговом распылении чистых, не содержащих катализаторов графитовых электродов. Такие электроды распыляли при давлении инертного газа, равного 100 Torr. Для исследования выбиралась мягкая внутренняя часть депозита. Она измельчалась, поэтому образцы представляли собой порошки черного цвета. Необходимо отметить, что нанотрубки, присутствующие в депозите, являются в основном многостенными [1].

Магнитные свойства образцов изучали при температурах от 80 до 300 К с помощью вибрационного магнетометра EG&G PARC M4500. Образцы для исследования помещали в тонкую диамагнитную ампулу, сигнал от которой затем учитывали при обработке результатов.

Измерение рентгеновских фотоэлектронных (РФ) спектров проводили на спектрометре MK II VG Scientific. Спектры возбуждали излучением Al Kα (hν=1486.6 eV). Образцы для исследования готовили впрессовыванием изучаемого порошка в индиевую фольгу.

Измерение спектров комбинационного рассеяния (КР) проводили на спектрометре Jobin-Yvon S-3000. Для возбуждения спектров использовали Ar^+-лазер.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена типичная зависимость намагниченности депозита, полученного при распылении чистого графита, от внешнего магнитного поля в режиме съемки петли гистерезиса. Видно, что этот образец является диамагнетиком. Абсолютные значения удельной магнитной восприимчивости $\chi_{1/g}$ при комнатной температуре для некоторых образцов (например, для образца № 1, рис.2, $\chi_{1/g} = -8.5\times 10^{-6}$ emu/g) были близки к таковым, приведенным для нанотрубок в работе [6]. Для остальных образцов $\chi_{1/g}$ при T = 293 K имели меньшую абсолютную величину, но во всех случаях образцы оставались диамагнитными. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для трех образцов представлены на рис. 2. Видно, что помимо описанного в [6] монотонного возрастания диамагнитной восприимчивости при уменьшении T, для некоторых образцов функция χ(T) имеет минимум при температурах близких к 100 К. Положение этого минимума даже для образцов из одной и той же серии несколько меняется.

При распылении электрода с катализатором все продукты распыления, а также остаток электрода становятся ферромагнитными. Петля гистерезиса намагниченности для воротника представлена на рис.3. Параметры подобных петель для исследованных образцов приведены в таблице 1.

Остаток электрода после распыления представлял собой графит, пропитанный расплавом катализатора. Содержание катализатора в остатке электрода существенно меньше объемного содержания катализатора в электроде до распыления (см. табл.1). Следовательно, металл испаряется в основном непосредственно из канала электрода, в который он был запрессован, хотя небольшая часть катализатора может распыляться совместно с графитом из основного материала электрода.

Намагниченность насыщения коррелирует, прежде всего, с содержанием металла (Табл.1).

Оценка содержания металла по величине намагниченности насыщения (в предположении неизменности соотношения исходных величин в результате распыления) дает завышенные значения по сравнению с данными химического анализа (сумма Co+Ni, столбец 4). Из представленных в таблице экспериментальных данных следует, что в воротнике содержится металла приблизительно в 10 раз больше, чем в депозите.

Обработка в соляной кислоте приводит к уменьшению намагниченности насыщения исследуемых образцов (рис.3, табл.1).

Таблица 1. Результаты химического анализа и магнитных исследований продуктов электродугового распыления графитового стержня, содержащего 10 масс.% Co+Ni катализатора.

образец	Co, масс.%	Ni, масс.%	(Co+Ni), масс.%	Удельная намагниченность, emu/g	Содержание металла (согласно намагниченности), масс.%	Коэрцитивная сила, Ör
Депозит	0.7	0.3	1	2.35	1.86	173
Пр.сажа	4.65	1.42	6.07	14.82	11.75	259
Воротник	7.38	2.87	10.25	20.55	16.30	311
Электрод	Не изм.	Не изм.		0.17	0.13	248
Депозит *	Не изм.	Не изм.		0.06	0.05	370
Пр.сажа *	Не изм.	Не изм.		12.55	9.95	312
Воротник *	Не изм.	Не изм.		18.52	14.69	374
ОСНТ**	Менее 1.5	Менее 0.5	Менее 2	1.72	1.36	490
катализатор	75	25	100	126.1	100	175

* - после обработки соляной кислотой при 85-95˚C

** - пристеночная сажа после второго этапа очистки (смотри текст)

Коэрцитивная сила при этом также изменяется. Представленные данные позволяют считать, что в воротнике и в осадке на стенке камеры присутствуют как открытые металлические частицы, так и частицы металла, покрытые слоем углерода, который делает их недоступными для кислотного травления. Металл из депозита практически полностью удаляется при его обработке соляной кислотой (рис. 4). Во внешнем магнитном поле выше 3 kÖe ферромагнитная составляющая восприимчивости депозита практически выходит на насыщение, что позволяет легко оценить диамагнитную восприимчивость этого материала. Для рассматриваемого образца она составляет $-(8.2\pm0.4)\times10^{-6}$ emu/g. И поскольку доля ферромагнитного материала (металла) в образце не превышает несколько сотых процента,

Copyright©2000 by STC “TATA”

можно говорить, что диамагнетизм депозита, определяемый углеродными атомами, при комнатной температуре близок к таковому для депозита, полученного без использования катализатора (см. выше). Отбор материала из центра депозита путем постепенного удаления внешних визуально неоднородных частей, уменьшает долю ферромагнетика в нем. Таким способом можно безо всякой кислотной обработки выделить практически полностью диамагнитный материал. Восприимчивость таких образцов также достаточно высока по абсолютной величине (около -6.5×10^{-6} emu/g).

На рис. 5 представлен обзорный РФ спектр пристеночной сажи до обработки соляной кислотой. На спектре видны линии, обусловленные углеродом, индием и кислородом. Аналогичные спектры были получены и для других порошков пристеночной сажи и воротника. Следовательно, основная часть металлических частиц, входящих в состав исследуемых порошков, покрыта углеродными оболочками, которые препятствуют свободному выходу фотоэлектронов атомов металла. Опыты по кислотному травлению показали, что эта оболочка, по крайней мере, на части металлических частиц не является сплошной. Выход фотоэлектронов из открытых участков металлических частиц чрезвычайно мал из-за небольшой доли таких участков в зоне анализа и теневого эффекта, обусловленного многочисленными углеродными наноструктурами. Пик O1s (E_b =531 eV) относится к оксиду на поверхности индия, а не к CO группам на поверхности углеродного материала, для которых характерно более высокое значение E_b (532.5 eV [7]).

Спектроскопия комбинационного рассеяния является достаточно информативным методом исследования углеродных материалов. Спектр КР кристаллического графита характеризуется узкой полосой с максимумом при 1580 cm^{-1} (G-пик). Эту полосу связывают с симметричными колебаниями двух соседних атомов базовой плоскости. Уменьшение степени кристалличности приводит к появлению полосы с максимумом при 1350 cm^{-1} (D-пик). Отношение интегральных интенсивностей I_D/I_G коррелирует с размером графитовых зерен [8].

Из первых работ по применению спектроскопии КР к исследованию образцов, содержащих нанотрубки, известно, что в спектре таких образцов, как правило, присутствуют оба вышеупомянутые пика [9]. В дальнейшем было установлено, что в образцах с высоким содержанием ОСНТ пик D исчезает, а пик G – расщепляется (см., например,[10]). Кроме того, в спектрах КР одностенных нанотрубок можно наблюдать «дыхательную» моду в области 150-200 cm^{-1}. Положения максимума этой полосы (ω, cm^{-1}) связано с диаметром трубки (d, nm) соотношением $\omega = 223.75/d$ [11].

На рис. 6 приведены спектры КР в области D и G пиков для нескольких порошков,

полученных при распылении электродов графит-кобальт-никель. Присутствие на спектре интенсивного D пика, по нашему мнению, свидетельствует о малой концентрации нанотрубок в образце. Для образцов, где интенсивность пика D небольшая, была предпринята 2-х этапная операция очистки или обогащения. На первом этапе исходный образец кипятили в соляной кислоте для растворения металла и окисляли сухим воздухом в муфельной печи при 470 ^{o}C для выжигания аморфного углерода и снова кипятили в кислоте. На втором этапе оставшийся материал обрабатывали ультразвуком в 0.25% растворе додецилсульфата натрия ($C_{12}H_{25}NaO_4S$), декантировали, удаляли осадок, оставшуюся взвесь фильтровали, промывали несколько раз дистиллированной водой и этанолом для удаления додецилсульфата натрия, и, наконец, сушили. На рис. 7 и 8 показаны изменения спектров КР после каждого из этапов. Видно, что в результате очистки интенсивность D полосы возрастает и становится отчетливо видно ее расщепление. Спектральная интенсивность дыхательной моды также растет при очистке. На спектре образца после второго этапа очистки можно выделить 3 пика с максимумами при 152, 166 и 178 cm^{-1}, которые соответствуют ОСНТ с диаметром 1.47, 1.35 и 1.26 nm. Отметим здесь, что спектры КР, характерные для ОСНТ, наблюдали только в материале, выделенном из пристеночной сажи и воротника. В депозите ОСНТ практически отсутствуют.

Намагниченность насыщения образца после второго этапа очистки тем не менее достаточно высока – 1.7 emu/g, что соответствует содержанию кобальта приблизительно 1 масс.% (для никеля эта цифра будет несколько выше). Видимо, оставшийся металл инкапсулирован в углеродную оболочку, причем удельная плотность такой композиции меньше плотности графита, что и позволило таким композиционным частицам оставаться во взвеси при декантировании.

Необычным свойством инкапсулированных частиц металла является их высокая коэрцитивная сила H_c (490 Öг). Оценка размера металлических частиц D по экспериментальной зависимости $H_c = H_c(D)$, описанной в [12], дает значение 5-7 nm. Оценку проводили в предположении, что магнитные свойства частиц определяются в основном кобальтом. Второе, существенно более высокое значение диаметра частиц кобальта (D = 100 nm), для которых H_c также равно 500 Öг, исключили из рассмотрения, т.к. такие частицы выпадают в осадок при центрифугировании. После второго этапа очистки порошки пристеночной сажи и воротника практически не различаются как по магнитным свойствам, так и по спектрам КР.

Имеющиеся в литературе данные о магнитных свойствах многостенных нанотрубок, составляющих основу депозита, образующегося при распылении чистого графитового электрода, не совсем совпадают друг с другом. Как уже отмечалось выше, полученное нами минимальное значение удельной магнитной восприимчивости такого депозита при комнатной

Copyright©2000 by STC “TATA”

температуре (-8.5×10^{-6} emu/g) близко к таковому, приведенному в работе [6] и позднее многократно цитированному в качестве значения магнитной восприимчивости углеродных нанотрубок. В работе [13] удалось измерить восприимчивость для многостенных нанотрубок, объединенных в пучки, которая оказалась равной -10.75×10^{-6} emu/g для магнитного поля, параллельного оси пучка. При перпендикулярном направлении магнитного поля это значение приблизительно в 1.1 раза меньше по абсолютной величине.

Минимум, обнаруженный нами на зависимости χ от T при $T \cong 100$ K, авторы работы [13] наблюдали при более низких температурах (менее 10 K). Этот парамагнитный поворот они объяснили присутствием примеси. Такими парамагнитными центрами в принципе могут быть оборванные связи или кольцевые структуры с нечетным числом π–электронов. Примесь кислорода, скорее всего, можно исключить, т.к. ни время хранения образца на воздухе, ни предварительное его вакуумирование не меняют положение минимума на зависимости $\chi = \chi(T)$. Разное положение минимума для депозитов, полученных нами и авторами работ [13], возможно, объясняется скоростью роста депозита, которая в нашем случае заметно выше.

Практическое отсутствие инкапсулированных в углеродную оболочку частиц металла в депозите, образующемся при распылении электрода с катализатором, обусловлено, прежде всего, тем, что конденсация депозита происходит при температурах, превышающих температуры плавления кобальта и никеля. Величина диамагнитной восприимчивости в этом случае остается такой же, как и в случае распыления чистого графитового стержня. Можно думать, что структура и состав депозита также не зависит (мало зависит) от присутствия металла в газовой фазе. Для проверки этого предположения требуются дополнительные исследования.

Проведенные исследования показали, что магнитные свойства продуктов электродугового распыления графит кобальт-никелевого электрода существенным образом различаются в зависимости от места их осаждения: если в пристеночной саже и в воротнике можно найти частицы металла, инкапсулированные в углеродную оболочку, то в депозите такие частицы отсутствуют. Некоторые из инкапсулированных частиц металла остаются ферромагнитными даже после окисления на воздухе при 470^{o}C и кипячения в соляной кислоте. При такой обработке продукты распыления, входящие в состав воротника и собранные со стенок реактора, обогащаются одностенными нанотрубками. Материал депозита, образующегося при распылении графитового электрода с катализатором, по своим магнитным свойствам близок к таковому, полученному без использования катализатора, т.е. является диамагнетиком с восприимчивостью ~ -8×10^{-6} emu/g при комнатной температуре.

Copyright©2000 by STC "TATA"

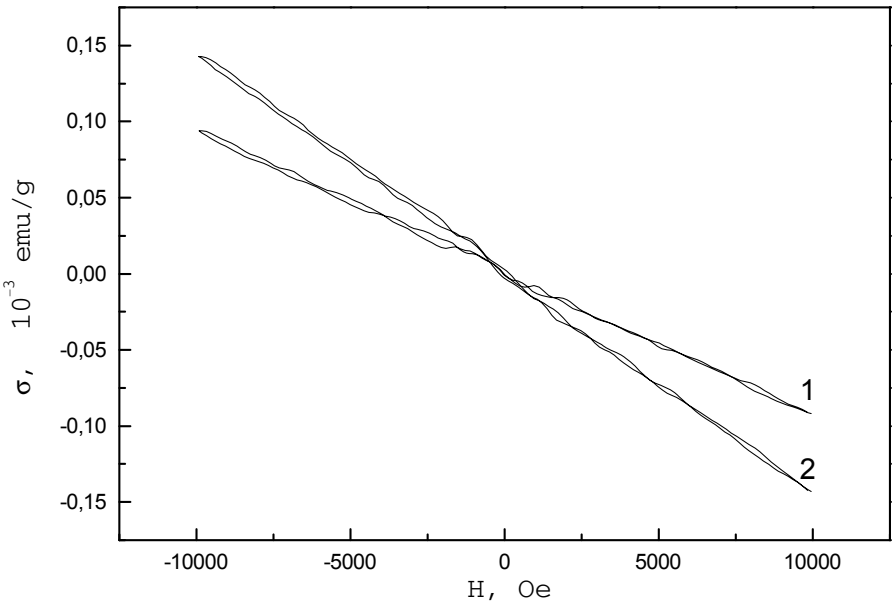


Рис.1. Зависимость намагниченности депозита, образующегося при электродуговом распылении чистого графитового стержня, от внешнего магнитного поля при температуре: 293 К (1), 83 К (2).

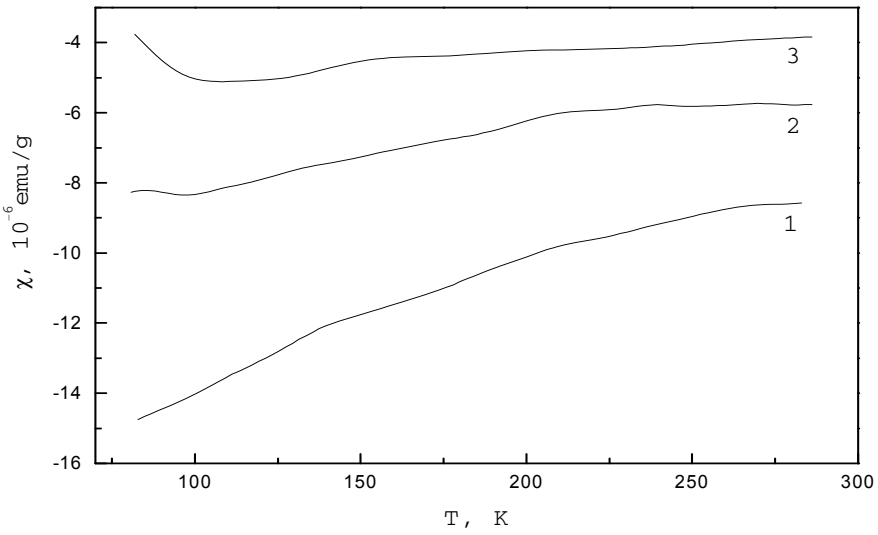


Рис.2. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для трех образцов депозита, образующегося при электродуговом распылении графитового стержня без катализатора.

Copyright©2000 by STC "TATA"

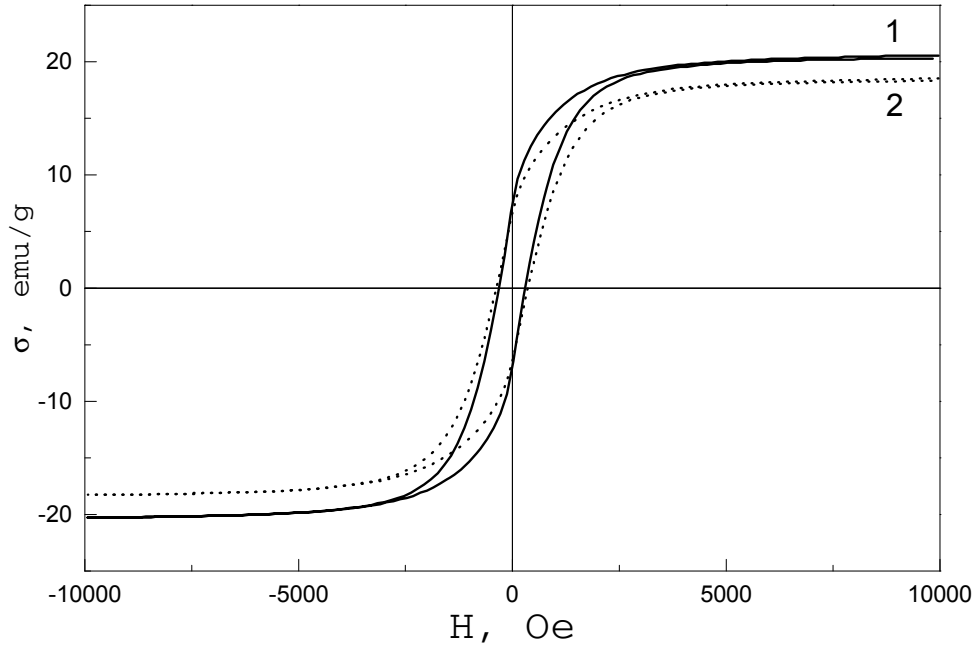


Рис.3. Зависимость намагниченности от внешнего поля для воротника до (1) и после (2) кипячения в соляной кислоте.

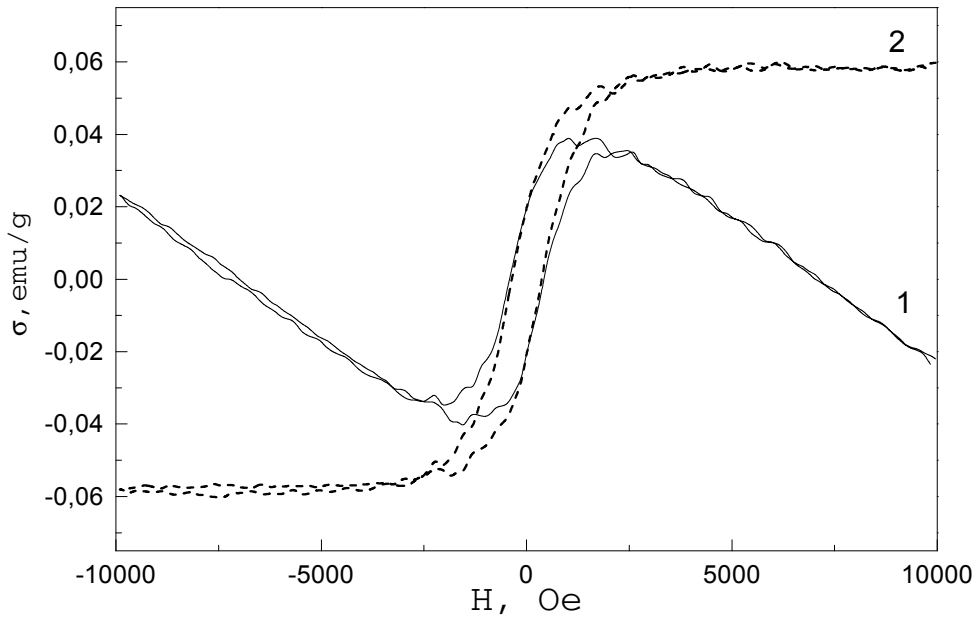


Рис.4. Зависимость намагниченности от внешнего поля для обработанного соляной кислотой порошка депозита, образующегося при распылении электрода с катализатором:
1 – экспериментальная кривая;
2 – кривая после учета диамагнитной поправки (см. текст).

Copyright©2000 by STC "TATA"

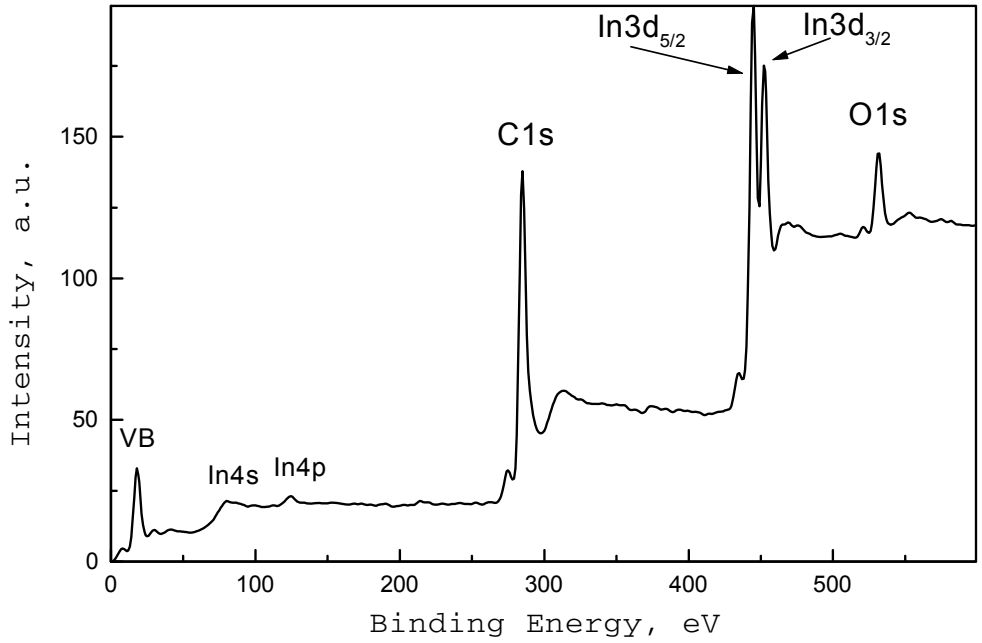


Рис.5. Обзорный РФ спектр порошка, полученного при электродуговом распылении графитового электрода с кобальт-никелевым катализатором.

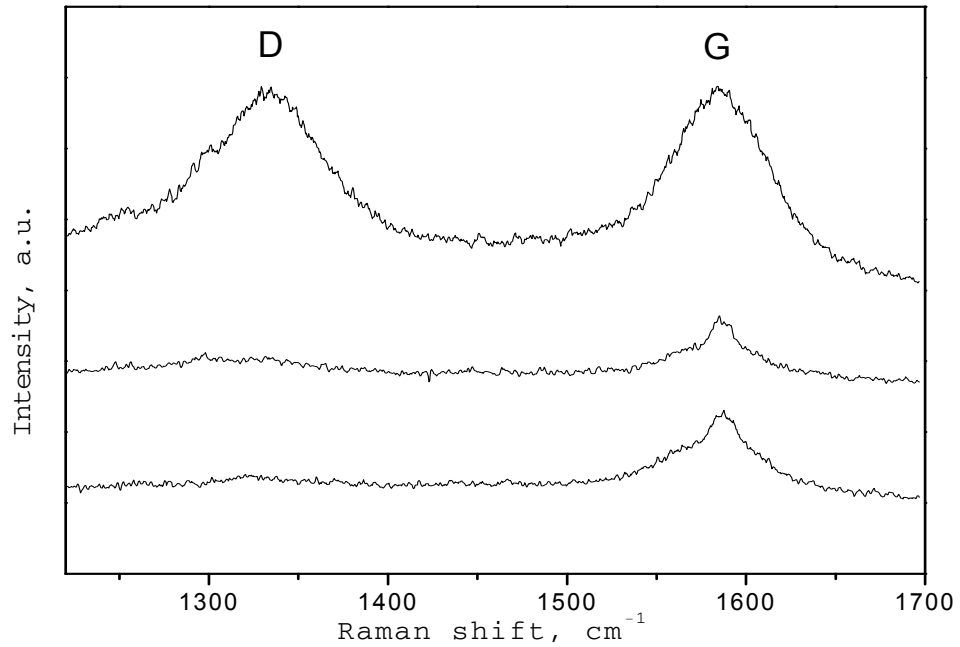


Рис.6. Спектры КР 3-х порошков, полученных при распылении графит-кобальт-никелевых композиций.

Copyright©2000 by STC "TATA"

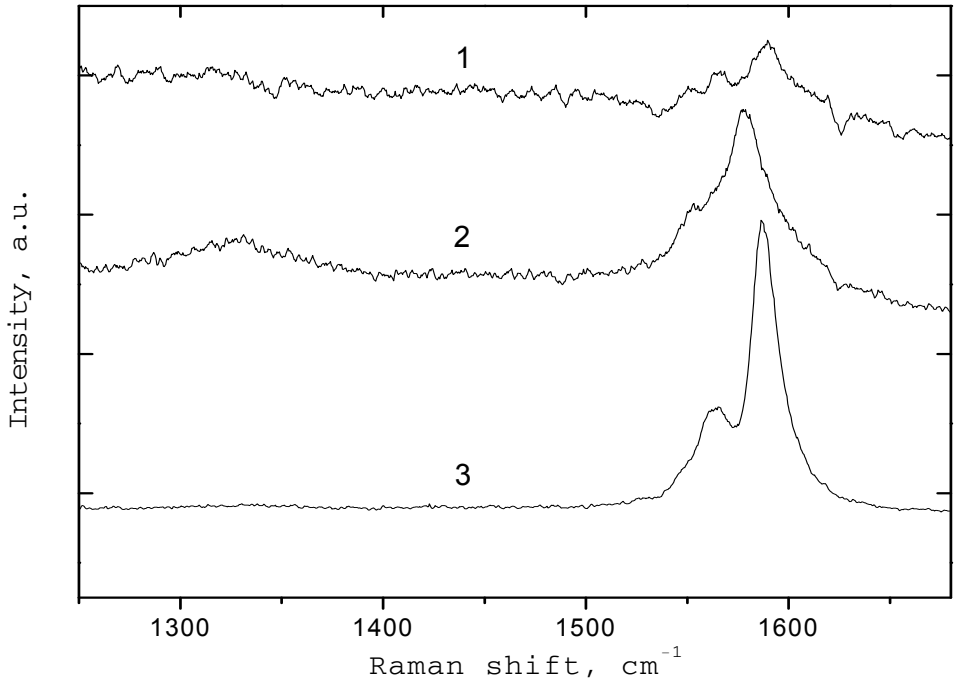


Рис.7. Спектры КР порошка, полученного при распылении электрода с катализатором, до очистки (1), после первого (2) и после второго (3) этапов очистки. Об этапах очистки – см. текст.

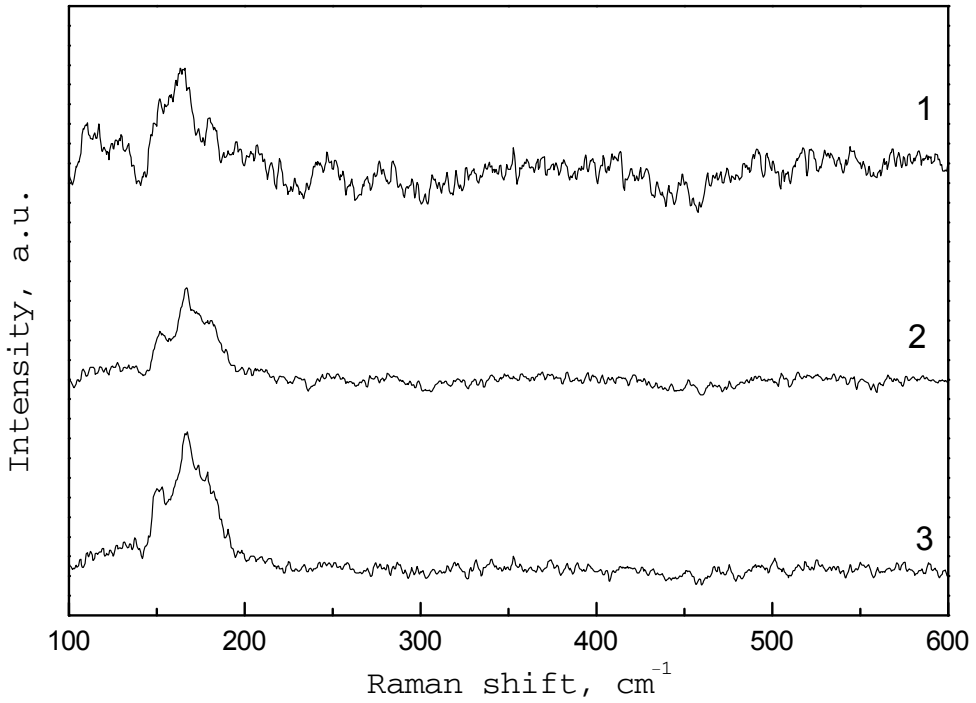


Рис.8. То же, что и на рис.7, но в области “дыхательной” моды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНТП «Фуллерены и атомные кластеры»

Copyright©2000 by STC “TATA”

(проект № 99005) и РФФИ (проекты № 99-03-32647 и № 00-03-32106).

Список литературы

1. S.Iijima, Nature, **354**, 56 (1991)
2. W.Kratschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffner, Nature, **347**, 354 (1991)
3. S.Seraphin, D.Zhou, Appl.Phys.Lett., **64**, 2087 (1994)
4. S.Subramoney, R.C.Ruoff, D.C.Lorents, R.Malhorta, Nature, **366**, 637 (1993)
5. Y.Saito, K.Nishikubo, K.Kawabata, T.Matsumoto, J.Appl.Phys., **80**, 3062 (1996)
6. A.P.Ramirez, R.C.Haddon, O.Zhou, R.M.Fleming, J.Zhang, S.M.McClure, R.E.Smalley, Science, **265,** 84 (1994)
7. Y.Negano, M.Gouali, H.Monjushiro, T.Educhi, T.Ueda, N.Nakamura, T.Fukumoto, T.Kimura, Y.Achiba, Carbon, **37,** 1509 (1999)
8. J.R.Nemanich, S.A.Solin Phys.Rev., **B20**, 392 (1979)
9. H.Hiura, T.W.Ebbesen, K.Tanigaki, H.Takahashi, Chem.Phys.Letter., **202**, 509 (1993)
10. E.D.Obraztsova, V.Yu.Yurov, V.M.Shevluga, R.E.Baranovsky, V.A.Nalimova, V.L.Kuznetsov, V.I.Zaikovskii, NanoStructured Materials, **11**, 295 (1999)
11. S.U.Fang, A.M.Rao, P.C.Eklund, P.Nikolaev, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, J.Mater.Res., **13**, 2405 (1998)
12. С.В.Вонсовский, Магнетизм. Москва, Наука, 1971
13. X.K.Wang, X.W.Liu, S.N.Song, V.P.Dravid, J.B.Ketterson, R.P.H.Chang, Carbon, **33**, 949 (1995)

Воинов А.М., Воронцов С.В., Довбыш Л.Е., Илькаев Р.И., Маршалкин В.Е., Пунин В.Т., Руднев А.В.

Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (ВНИИЭФ), г. Саров, Россия.

Voinov A.M., Vorontsov S.V., Dovbysh L.Ye., Ilkaev R.I., Marshalkin V.Ye., Punin V.T., Rudnev A.V.

ЛАГУНА ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

LAGOON OF HIGH TECHNOLOGIES

Исследования по прямому преобразованию энергии деления урана в оптическое излучение с помощью специализированных ядерных реакторов впервые открывают перспективу создания биоядерной технологии производства органического сырья для изготовления горючего в требуемых масштабах.

Обосновывается возможность наработки больших объемов биомассы путем резонансной засветки хлорофилла излучением ядерно-оптического преобразователя непрерывного действия с жидким ядерным топливом («ядерное болото»). Наработка биомассы будет осуществляться в целях производства горючего для двигателей внутреннего сгорания. Если ориентироваться на переработку получаемой биомассы в метан или спирты, то выход готовой продукции составит 30÷50 % исходной закладки. Используется генетика водорослей, обеспечивающих высокий и стабильный выход органического топлива.

Для удешевления получаемого горючего, за счет сокращения транспортировочных расходов и повышения устойчивости (в том числе генетической) всей системы, ее следует представлять в виде

Copyright©2000 by STC "TATA"