

## II. ABOUT THE PROCESSES OF CARBON NANOSTRUCTURES FORMATION IN THE GASEOUS PHASE AND ON THE REACTOR WALLS UNDER ELECTRIC ARC DISCHARGE CONDITIONS

**Zolotareno A.D.\*, Zolotareno An.D., Zolotareno Al.D., Pomytkin A.P.,  
Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Skorokhod V.V.**

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine

Krzhyzhanovsky st. 3, 03142 Kiev, Ukraine

\*Fax: 38 (044) 424 0381 E-mail: shurzag@ipms.kiev.ua

### Introduction

In the parallel report, we have discussed a variety of physical processes occurring in the arc discharge plasma; we have pointed out the nature of the forces of electric and magnetic influence on the particles not having a charge, and on the cations and anions which form plasma. The component parts of the products forming a deposit have been considered. We have proposed the model explained the deposit formation and based on the particles behaviour in electromagnetic field having regard to the temperature and pressure gradients. The present work specifies the processes occurring in the space between the electric arc and the reactor wall (near electrode area), and on the reactor wall itself.

### Results and discussion

As noted before, the charged carbon particles are kept by electromagnetic field of the interelectrode space and actually cannot leave for the near electrode area. Therefore, when considering peculiarities of the processes occurring in the gas phase and on the reactor walls, one may not take into account their insignificant contribution but concentrate attention on the neutral particles.

Relation between the number of neutral and charged particles that are generated by graphite evaporation will depend on the conditions of performance of the technological process. On the basis of the theoretical analysis and the study of the composition and morphology of the products formed on the reactor walls, the process of nanostructure formation in the gas phase and on the reactor walls by arc graphite evaporation can be represented as the model shown in Fig.1 [1].

Under the present experimental conditions, in arc graphite evaporation the part of carbon vapor, which consists of neutral particles of plasma stream, is affected by gradients ( $\Delta T$  and  $\Delta P$ ) and moves from the center of the arc column to the periphery along the arc radius. This carbon vapor escapes the arc area (interelectrode space) at a velocity of more than 20-25 m/s, reaches the reactor wall within 0.003s and cools to room

temperature. For this period, a number of processes occur; their duration varies starting from fractions of a second. The resulting products concentrate on the reactor walls and are called "wall soot".

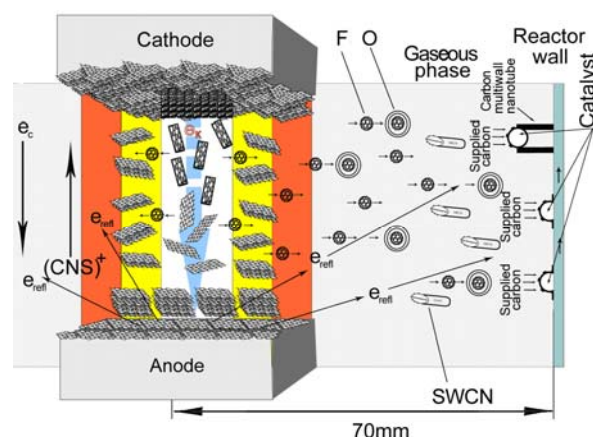


Fig.1. The schematic diagram of carbon nanostructures formation during arc synthesis: F – fullerene, O – onions, SWCN – single-wall carbon nanotubes;  $e_c$  – electron flow of a power up to 8 kW ( $U = 25-30$  V,  $I = 300$  A) that moves from cathode to anode;  $e_{refl}$  – reflected electrons;  $(CNS)^+$  – carbon nanostructures with positive charge; CNT – carbon nanotubes.

As particles move away from the axis of the electric arc column, their temperature and concentration decrease, geometrical dimensions increase, diffusion rate lowers, so does the number of collisions with other molecules per time unit. Different compounds and structures can be formed by the change in energy and the number of carbon reagents collisions in the gas phase. The forming fullerenes can transform into onions, and into nanotubes and other structures in the presence of a catalyst.

Extraction studies have shown that metals can catalyze the process of fullerene molecules destruction and graphite-like structures formation on their basis.

The third bodies is likely to appear in the gaseous phase due to the fact that the wall temperature 550-600°C, electromagnetic radiation and electron beams generated by electric arc of a

power to 8 kW favour the metal atoms transition from the surface layers of the reactor wall to the gas phase thus allowing these atoms to influence the carbon nanostructure formation in the gas phase.

Experiments and analysis of the obtained results allowed the following conclusions.

The method of carbon nanomaterials (CNM) synthesis defines the energetic state of starting reagents and, consequently, the peculiarities of synthesized materials formation and structure. Carbon nanostructures, including fullerene-like materials are formed in the vapour phase by interaction of carbon atoms among themselves or with the third body.

The sequence of transformations which carbon undergoes in the nanostructure synthesis by any method is shown schematically in [2]. To synthesize a new structure, reagents are produced by destruction of a carbon or carbon-containing precursor. As this takes place, interaction of carbon atoms or their groups among themselves under certain thermodynamic conditions gives rise to the nuclei of the specified carbon structure (carbide, graphite, diamond, fullerene etc.). On the basis of the experimental results obtained by studying the processes of CNM synthesis using S.P. Gubin's classification of dispersed particles, we have proposed the sequence of structure formation processes occurring in carbon materials when the system goes from the separate atoms through the clusters to the nanoparticles and further to the massive samples [3].

Duration of CNM synthesis defines their amount or the change in their geometrical dimension, not the physical and chemical nature conditioned by the process thermodynamics at the nucleation stage. Interaction at the atomic level (nucleation) proceeds relatively fast, within fractions of a second. To obtain the product of a specified dispersion, i.e. the material consisting of the particles of certain geometrical dimensions and structure and exhibiting certain properties, the duration of interaction needs to be controlled at each level of structure formation.

A nucleus can be constructed from the chains of different lengths and branching, cycles and polyhedrals. Its frame can be skeleton and the combination of the above structural elements. Increasing number of atoms in the cluster frame (nuclearity) results in the increasing number of methods for their connection. When nuclearity is higher than 20, the spherical spatial structure is the most favourable; this is observed in the case of fullerene carbon clusters.

## Conclusions

The conventional schematic model of carbon nanostructures formation at the arc evaporation of graphite in gaseous (neutral) phase has been suggested. The basis for this model is the behaviour of particles in electromagnetic field at the extremely high gradients of pressure and temperature on electric arc radius.

One of the most important conclusions following from the experimental observations can be considered the fact that all micro- and macrovolumes of CNM are formed by the stage of nucleation, i.e. a nanostructural product consists of nuclei of different structures.

## References

1. Zolotareno A.D. The peculiarities of synthesis of carbon nanostructures and their hydrogen capacity. Diss. for cand. chem. science, Kiev, 2009.
2. Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Skorokhod V.V. On the mechanism of carbon nanostructures formation. Extended Abstracts of "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials" (ICHMS'2005), 5-11 September 2005, Sevastopol, Ukraine, P. 534-537.
3. Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Lysenko E.A., Golovchenko T.N. The forming peculiarities of C<sub>60</sub> molecule. Proc. of Int. Conf. "Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems". Springer, Netherlands. 2007, P. 53-66.

## II. О ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И НА СТЕНКАХ РЕАКТОРА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА

Золотаренко А.Д., Золотаренко Ан.Д.\*, Золотаренко Ал.Д.\* , Помыткин А.П., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Скороход В.В.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,  
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

\* Факс: 38 (044) 424 0381 E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

### Введение

В параллельном докладе нами был рассмотрен ряд физических процессов, происходящих в плазме дугового разряда; указана природа сил электрического и магнитного воздействия на частицы, не имеющие заряда, и на катионы и анионы, образующие плазму. Рассмотрены составные части продуктов, образующих депозит. Предложена модель, объясняющая формирование депозита, основанная на закономерностях поведения частиц в электромагнитном поле с учетом градиентов температуры и давления. В настоящей работе акцентируется внимание на процессах, происходящих в пространстве между электрической дугой и стенкой реактора (околоэлектродное пространство), а также на самой стенке реактора.

### Результаты и обсуждение

Как отмечалось ранее, заряженные углеродные частицы удерживаются электромагнитным полем межэлектродного пространства и практически не могут в большом количестве вылетать в околоэлектродное пространство. Поэтому при обсуждении особенностей процессов, протекающих в газовой фазе и на стенках реактора, можно не учитывать их незначительный вклад, а сосредоточить внимание на нейтральных частицах.

Соотношение между количеством нейтральных и заряженных частиц, генерируемых при испарении графита будет зависеть от условий проведения технологического процесса. На основании теоретического анализа и изучения состава и морфологии продуктов, образующихся на стенках реактора, процесс образования наноструктур в газовой фазе и на стенках реактора при дуговом испарении графита можно представить в виде схемы, показанной на рис. 1 [1].

При дуговом испарении графита часть углеродного пара, состоящая из нейтральных частиц плазменного потока, в настоящих экспериментальных условиях двигающаяся под воздействием обоих градиентов ( $\Delta T$  и  $\Delta P$ ) от центра столба дуги к периферии по радиусу дуги и вырывающаяся из области дуги (межэлектродного пространства) со скоростью более 20–25 м/с, достигая стенки реактора за 0,003 секунды, охлаждается до комнатной температуры. За это время протекает цепь реакций, длительность которых варьируется, начиная от долей наносекунд. Образующиеся продукты собираются на стенках реактора и называются пристенной сажей.

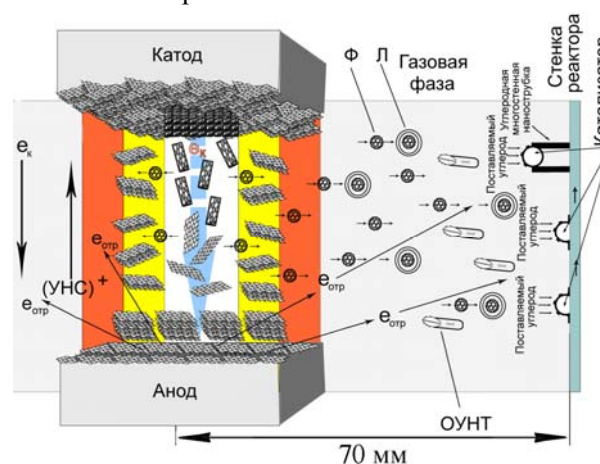


Рис.1. Условная схема образования углеродных наноструктур в ходе дугового синтеза: Ф — фуллерен; Л — луковички; ОУНТ — одностенные углеродные нанотрубки;  $e_k$  — поток электронов мощностью до 8кВт ( $U=25-30V$ ,  $I=300A$ ), двигающийся с катода на анод;  $e_{отр}$  — отраженные электроны; (УНС)+ — углеродные наноструктуры, имеющие положительный заряд; УНТ — углеродные нанотрубки.

По мере удаления от оси столба электрической дуги температура и концентрация частиц уменьшаются, увеличиваются их геометрические размеры,

уменьшается скорость диффузии и число соударений с другими молекулами в единицу времени. Вследствие изменения энергии и количества соударений углеродных реагентов в газовой фазе, могут формироваться различные соединения и структуры. Образовавшиеся фуллерены могут превращаться в луковички, а в присутствии катализатора в нанотрубки и другие структуры.

Экстракционные исследования показали, что металлы могут катализировать процесс деструкции фуллереновых молекул и образования графитоподобных структур на их основе.

Появление третьих тел в газовой фазе возможно благодаря тому, что температура внутренней стенки 550–600°C, электромагнитное излучение и пучки электронов, генерируемые электрической дугой (мощностью до 8 кВт), способствуют переходу в газовую фазу металлических атомов поверхностных слоев стенки реактора, позволяя им влиять на формирование углеродных наноструктур в газовой фазе.

Проведенные эксперименты и анализ полученных данных позволили сделать следующее заключение.

Метод синтеза УНМ определяет энергетическое состояние исходных реагентов, а следовательно, особенности формирования и структуру синтезируемых материалов. Углеродные наноструктуры, в том числе и фуллереноподобные материалы, формируются в паровой фазе вследствие взаимодействия углеродных атомов между собой или с третьим телом.

Последовательность превращений, которые претерпевает углерод при синтезе наноструктур любым методом, схематически показана в работе [2]. Так, для синтеза новой структуры реагенты получают деструкцией углеродного или углеродосодержащего прекурсора. При этом взаимодействие атомов или групп атомов углерода между собой при определенных термодинамических условиях приводит к образованию зародышей заданной углеродной структуры (карбина, графита, алмаза, фуллерена и др.). На основе экспериментальных данных, полученных в работе по исследованию процессов синтеза УНМ (с использованием классификации дисперсных частиц С.П. Губина) нами предложена последовательность процессов структурообразования в углеродных материалах при переходе системы от отдельных атомов через кластеры к наночастицам и далее к массивным образцам [3-31].

Длительность синтеза УНМ определяет их количество или изменение их геометрической величины, но не физико-химическую природу, которая обусловлена термодинамикой процесса на стадии зародышеобразования. Взаимодействие на атомном уровне (зародышеобразование) протекает относительно быстро – за доли наносекунды. Для получения продукта заданной дисперсности, т.е. материала, состоящего из частиц определенных геометрических размеров и структуры, и обладающего определенными свойствами, необходимо контролировать время взаимодействия на каждом уровне структурообразования.

Зародыш может быть построен из цепей различной длины и разветвленности, циклов и полиэдров. Остов его может быть каркасным, а также представлять собой комбинации из перечисленных структурных элементов. При увеличении количества атомов в остове кластера (нуклеарности) количество способов их соединения растет. При нуклеарности выше 20 термодинамически и геометрически наиболее выгодна сферическая пространственная структура, что и наблюдается в случае фуллереновых кластеров углерода.

## Выводы

Предложена условная модель образования углеродных наноструктур при дуговом испарении графита в газовой (нейтральной) фазе, основанная на поведении частиц в электромагнитном поле при экстремально высоких градиентах давления и температуры по радиусу дуги.

Одним из важнейших выводов, вытекающих из экспериментальных наблюдений, можно считать тот факт, что все микро- и макрообъемы УНМ образуются на стадии формирования зародышей, т.е. наноструктурный продукт состоит из зародышей различных структур.

## Литература

1. Tarasov Boris P, Muradyan Vyacheslav E, Shul'ga Yuri M, Krinichnaya Elena P, Kuyunko Nina S, Efimov Oleg N, Obratsova Elena D, Schur Dmitry V, Maehlen Jan Petter, Yartys Volodymyr A; Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co–Ni and YNi<sub>2</sub> catalysts, Carbon, 41, 7, 1357-1364, 2003 Pergamon
2. 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

3. 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
4. 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
5. Shul'ga Yu M, Tarasov BP, Fokin VN, Martynenko VM, Schur DV, Volkov GA, Rubtsov VI, Krasochka GA, Chapusheva NV, Shevchenko VV; Deuterofullerenes, Carbon, 41, 7, 1365-1368, 2003, Elsevier
6. Schur Dmitry V, Tarasov Boris P, Shul'ga Yuriy M, Zaginaichenko Svetlana Yu, Matysina Zinaida A, Pomytkin Anatoliy P; Hydrogen in fullerites Carbon, 41, 7, 1331-1342, 2003, Elsevier
7. 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
8. 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
9. ВИ Трефилов, ДВ Щур, СЮ Загинайченко; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001 Laboratory 67
10. ЗА Матысина, СЮ Загинайченко, ДВ Щур; Порядки различного типа в кристаллах и фазовые превращения в углеродных материалах, 2005 Laboratory 67
11. ДВ Щур, ЗА Матысина, СЮ Загинайченко; Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них, 2007 Laboratory 67
12. Матысина ЗА, Щур ДВ, Водород и твердофазные превращения в металлах сплавах и фуллеритах, 2002 Laboratory 67
13. Anikina NS, Schur DV, Zaginaichenko SYu, Zolotarenko AD, Krivushenko OYa; The role of chemical and physical properties of C60 fullerene molecules and benzene derivatives in processes of C60 dissolving, Proceedings of 10th International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials", Sudak, Crimea, Ukraine 2007
14. Anikina NS, Zaginaichenko SYu, Maistrenko MI, Zolotarenko AD, Sivak GA, Schur DV, Teslenko LO; Spectrophotometric Analysis of C60 and C70 Fullerenes in the Toluene Solutions, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 207-216, Springer (2005)
15. Zaginaichenko SYu, Anikina NS, Zolotarenko AD, Krivushenko OJ, Schur DV; Regularity of C60 fullerene dissolving in methyl derivatives of benzene, Proceedings of 10th International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials", Sudak Crimea Ukraine, 668-671 (2007)
16. Anikina NS, Schur DV, Zaginaichenko SYu, Zolotarenko AD, Krivushenko OYa; On the donor-acceptor mechanism of C60 fullerene dissolving in aromatic hydrocarbons, Proceedings of 10th International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials", Sudak, Crimea Ukraine 2007
17. Schur D, Astratov N, Pomytkin A, Zolotarenko A, Shaposhnikova T; Protection of Securities by the Application of Fullerenes Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 203-206, Springer (2005)
18. Zolotarenko A, Savenko A, Antropov A, Maystrenko M, Vlasenko A, Pishuk V, Skorohod V, Schur D, Stepanchuk A, Boyko P; Effect of the Nature of the Reactor Wall Material on Morphology and Structure of Products Resulted from Arc Graphite Sputtering, Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials, 217-223, Springer (2005)
19. Золотаренко АД; Особливості електродугового синтезу вуглецевих наноструктур їх термостійкість та воднесність, Інститут проблем матеріалознавства ім ІМФранцевича НАН України (2009)
20. Schur DV, Zaginaichenko SYu, Zolotarenko AD, Veziroglu TN; Solubility and Transformation of Fullerene C60 Molecule, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems, 85-95, Springer (2008)
21. Schur DV, Dubovoy AG, Lysenko EA, Golovchenko TN, Zaginaichenko SYu, Savenko AF, Adeev VM, Kaverina SN; Synthesis of nanotubes in the liquid phase, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 147-151, Springer (2005)
22. Schur DV, Zaginaichenko SYu, Lysenko EA, Golovchenko TN, Javadov NF; The forming peculiarities of C60 molecule, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 53-65, Springer (2008)
23. 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, Pergamon (1994)
24. Головки Э.И., Пишук О.В., Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю.; Дериwатографическое исследование продуктов дугового испарения, полученных на различных

подложках, Труды IX Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 627-629, 2005

25. Аникина Н. С., Кривущенко О. Я., Щур Д. В., Загинайченко С. Ю., Чупров С. С., Мильто К. А., Золотаренко А.Д.; Идентификация эндоэдральных металлофуллеренов методом *uv-vis*-спектроскопии, Труды IX Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 848-849, 2005,

26. Аникина Н.С., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Мильто К.А., Кривущенко О.Я.; ,Определение величины соотношения фуллеренов C60 и C70 методом абсорбционной спектроскопии, Труды IX Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 857, 2005

27. Золотаренко А.Д., Мильто О.В., Золотаренко Ал.Д., Золотаренко Ан.Д., Шапошникова Т.И., Адеев В.М., Котко А.В., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В.; Осаждение катализаторсодержащих углеродных наноструктур на протонпроводящие полимерные мембраны методом электрофореза, Труды IX Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 1076-1077, 2005

28. Золотаренко Ал.Д., Золотаренко Ан.Д., Золотаренко А.Д., Адеев В.М., Котко А.В., Коваль А.Ю., Фирстов С.А., Щур Д.В., Мильто О.В., Загинайченко С.Ю.; Синтез платиносодержащих углеродных наноструктур, Труды IX Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 1017-1019, 2005

29. Schur DV, Dubovoy AG, Zaginaichenko S, Adejev VM, Kotko AV, Bogolepov VA, Savenko AF, Zolotareno AD, Firstov SA, Skorokhod VV; Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 199-212, 2007, Springer Netherlands

30. Rogozinskaya A.A., Savenko A.F., Rogozinskiy A.A., Zolotareno A.D., Schur D.V.; Structure of hydrogenated fullerite, Proceedings of X International Conference Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Ukraine, 554-555, 2007

31. Schur D.V., Savenko A.F., Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Zolotareno A.D., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D.; I. Hydrogenation of fullerite (experimental results), Proceedings of X International Conference Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Ukraine, 712-713, 2007