

M. MORCI (solidstate\_physics@yahoo.com), С.А. ЭЛКОДАРИ, С.С. ШЭБЛ,  
Национальный исследовательский центр жилья и строительства (НИЦЖИС) (Каир, Египет)  
M. MORSY, S.A. ELKHODARY, S.S. SHEBL, Housing & Building National Research Center,  
(Cairo, Egypt)

## **Свойства термостойких углеродных нанотрубок, полученных методом электродугового синтеза (МЭДС)**

## **Synthesis and Characterization of Thermally Stable Carbon Nano-Tubes using ARC-Discharge Technique**

С момента открытия углеродных нанотрубок (УНТ) Сумио Ииджимой [1, 2], многие ученые занимались вопросами синтеза УНТ и исследованием их свойств. УНТ были впервые получены в качестве побочного продукта при синтезе фуллеренов электродуговым методом. В настоящее время УНТ производят различными способами, включая химическое осаждение из газовой фазы, лазерную абляцию и электродуговой метод [2, 3]. Были предприняты попытки поиска и других возможностей для синтеза УНТ, но они не получили достаточного распространения.

Электродуговой метод, как правило, предполагает использование двух встроенных графитовых электродов высокой чистоты. Электроды при подключении к ним электрического тока мгновенно вступают в контакт с образованием дуги [3]. Как правило, анод – длинный стержень около 6 мм в диаметре, в то время как катод – стержень намного короче диаметром 9 мм. Эффективность водяного охлаждения катода имеет важное значение в производстве УНТ хорошего качества. Анод также часто охлаждают.

Положение анода должно быть регулируемым внешне, так чтобы постоянный зазор между электродами поддерживался в течение всего процесса. Обычно используется стабилизированный источник питания постоянного тока и разряд, как правило, проводят при напряжении 20 В. Сила тока зависит от диаметра стержней и расстояния между ними и находится в диапазоне 20–100 А. Очень большой ток приводит к спеканию материала с образованием малого количества свободных УНТ. Таким образом, ток должен быть настолько низким, насколько это возможно, для поддержания стабильности плазмы. Эффективное охлаждение электродов и камеры также позволяет избежать спекания. Если МЭДС был проведен правильно, на катоде должно появиться однородное отложение. Некоторые указания на качество продукта можно получить путем простого физического осмотра произведенных УНТ. Плохо синтезированный образец имеет рыхлую текстуру, в то время как образец хорошего качества имеет пластинчатую структуру с серым металлическим блеском [1, 4].

МЭДС в воде является простым и экономичным, поскольку не требует вакуумных устройств.

### **Introduction**

Since the discovery of CNTs by Iijima [1, 2], many researchers have been attracted to this material and a large number of studies have been piled up. CNTs was first synthesized as a by-product in arc-discharge (ARCD) method in synthesis of fullerenes and are currently being prepared by different methods including chemical vapor deposition (CVD), laser ablation (LA) and ARCD [2, 3]. Some efforts were also made to look for other possibilities to grow CNTs but they had less success.

The ARCD technique generally involves the use of two high-purity graphite electrodes inline. The electrodes are momentarily brought into contact and an arc is struck [3]. Typically, the anode is the longer rod with approximately 6 mm in diameter while the cathode is the much shorter rod with 9 mm in diameter. Efficient water-cooling of the cathode is essential in producing good quality CNTs, and the anode is also frequently cooled. The position of the anode should be adjustable from outside the chamber, so that a constant gap can be maintained during arcing process. A voltage-stabilized DC power supply is normally used, and discharge is typically carried out at a voltage of 20 V. The current depends on the diameter of the rods and their separation, but is usually in the range of 20–100 Amp. Very high current will result in a hard, sintered material with few free CNTs. Therefore, the current should be kept as low as possible, consistent with maintaining stable plasma. Efficient cooling of the electrodes and the chamber has also been shown to be essential in producing good quality CNTs and avoiding excessive sintering. If ARCD has been carried out correctly, a cylindrical and homogenous deposit should form on the cathode. Some indication of the quality of the product is gained by a simple physical examination of the produced CNTs. A poor produced sample that containing few CNTs will generally have a powdery texture, while good quality material can be smeared to produce sheet-like flakes with a grey metallic luster [1, 4].

ARCD in water is particularly simple and cost-effective because it does not require vacuum devices. So, our current research is aimed to develop an ARCD technique to synthesis of thermally stable CNTs. Characterization of the modified product is also focused. As the current research is extracted from an expanded research project at housing and building national research center HBRC which represents in three



**Рис. 1.** Схема МЭДС установки  
**Fig. 1.** ARCD experimental setup

### Экспериментальные работы

На рис. 1 показан экспериментальный МЭДС аппарат, который разработан и изготовлен в лаборатории НИЦЖИС. Он состоит из стабилизатора постоянного напряжения с источником питания (22 В), поддерживающего токи до 160 А, системы охлаждения, состоящей из циркуляционного насоса и холодильника. Механические средства используются для регулировки зазора между графитовыми электродами так, чтобы поддерживалась дуга в реакционной камере, содержащей дистиллированную воду.

1000 мл дистиллированной воды наливают в эксикатор, который снабжен системой охлаждения (циркуляционный насос и холодильник). Два графитовых стержня диаметром 6 и 9 мм (анод и катод соответственно) погружают в дистиллированную воду, а затем подключают к источнику питания постоянного тока. Зазор между графитовыми электродами 1–2 мм. После разряда на поверхности катода оседает плотная черная масса, а жидкость в эксикаторе окрашивается в черный цвет.

Продукты реакции были отфильтрованы с помощью системы вакуумной фильтрации. Отфильтрованные продукты сушили при 100°C в течение 10 ч.

Отфильтрованные и очищенные продукты были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM Philips inspect-s FEI Company) и дифференциального сканирующего калориметра (DSC Shimadzu-50).

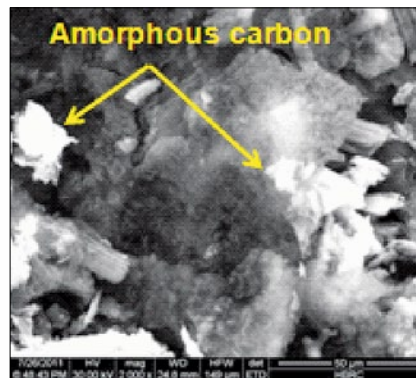
Сочетание физических и химических методов было применено для получения УНТ, чтобы стенки и длина трубок остались неизменными.

Суть метода очистки состоит в удалении фуллеренов и растворимых примесей, затем жидкофазного окисле-



**Рис. 2.** Обработанный толуолом образец УНТ

**Fig. 2.** SEM photomicrograph of toluene treated CNTs sample



over night at 100°C. Suspension of the CNTs in water to use it directly in mixing the cement mortar was finally tried as one of the main target in this study.

### Results

Fig. 2 illustrates the SEM micrograph for the toluene treated CNTs sample. It can be seen that the appearance of loose curly CNTs together with some amorphous-like particles. These nanotubes seemingly have a broad length distribution. In addition to the bundle of CNTs, the white spot, carbonaceous particles, mainly amorphous carbons, are shown in the toluene treated CNTs sample.

Fig. 3. shows the DSC thermo-gram of the as grown and purified CNTs sam-

previous reports, it was exploring the effect of CNTs as additives to Portland cement pastes with different ratios.

### Experimental work

Fig. 1 shows a photographic picture of the experimental ARCD apparatus which completely designed and fabricated at HBRC lab. The system is basically consists of four main parts, voltage stabilized DC power supply (22 V) generate currents up to 160 Amp, cooling system consisting of circulating pump and refrigerator, mechanical means used to adjust distance between two graphite electrodes such that arcing is initiated and reacting chamber containing deionized water.

A 1000 mL of deionized water was poured in a glass desiccator, which was cooled in cooling system (circulating pump and refrigerator). Two graphite rods of 6 and 9 mm in diameter (anode and cathode respectively) were submerged in the deionized water and then connected to DC power supply. The gap between the graphite electrodes was kept at 1–2 mm (this is the optimum distance to generate plasma), and we maintained this gap constant manually via mechanical means. Immediately after ARCD process, carbon soot was deposited on the surface of the cathode electrode, and thus the liquid in the desiccator turns into black.

The products in the desiccator were filtered using a vacuum filtration system. The filtered products then dried at 100°C over night.

The filtered residues were characterized by scanning electron microscope (SEM Philips inspect-s FEI Company) and differential scanning calorimetry (shimadzu DSC-50).

A combination of physical and chemical methods was applied to as grown CNTs powder to allow the wall and length of tubes intact.

The method consists initially of the removal of fullerenes and soluble impurities, followed by liquid-phase oxidation of amorphous carbon. Then, an acid treatment to remove the unprotected metallic particles was finally occurred. This method is very interesting because it allows for the selective extraction of impurities from CNTs samples without causing damage to the tube walls.

In order to purify the as grown sample of CNTs; a 500 mg of untreated as-synthesized raw sample was added to 50 mL of toluene, the solution was steered at room temperature at low steering rate for 2 hrs, then filtered and dried at 100°C over night. Toluene was used to remove only hydrophobic graphite nano-particles, small polyaromatic carbon chains and fullerenes in the raw sample [5, 8]. A 400 mg of the toluene treated sample was dissolved in 30% hydrogen peroxide and steered at room temperature for a long time, filtered, washed several times with deionized water and dried over night at 100°C. Finally 400 mg of hydrogen peroxide treated sample was dissolved in concentrated H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> to remove unprotected metallic particles and steered for 0.5 hr and finally filtered, washed several times with deionized water and dried

ния аморфного углерода перекисью водорода и, наконец, обработке азотной кислотой. Этот метод интересен тем, что позволяет производить селективное извлечение примесей из образцов УНТ без повреждения стенок трубок.

Для очистки УНТ в 500 мг необработанного синтезированного исходного образца было добавлено 50 мл толуола, раствор перемешивали при комнатной температуре около 2 ч. Затем его фильтруют и сушат 10 ч при 100°C. Толуол используется только для удаления гидрофобных графитовых наночастиц, полиароматических цепей углерода и фуллеренов в сыром образце [5, 8]. 400 мг образца, обработанного толуолом, растворяют в 30% перекиси водорода и оставляют при комнатной температуре в течение длительного времени, фильтруют, промывают несколько раз дистиллированной водой и сушат в течение 10 ч при 100°C. Для удаления ионов металлов полученный образец помещают в концентрированную H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> и оставляют на 30 мин. И наконец, фильтруют, промывают несколько раз, дистиллированной воде и сушат в течение 10 ч при 100°C. Суспензия УНТ в воде используется для приготовления цементного раствора.

### Результаты

На рис. 2 показан образец УНТ, обработанный толуолом. Можно увидеть появление свободной УНТ вместе с аморфоподобными частицами. Полученные нанотрубки имеют широкий диапазон длины. Наряду с пучками УНТ в образце присутствуют углеродные частицы, в основном аморфного углерода.

Неочищенный образец был исследован с помощью shimadzu DSC-50 анализатора при температуре от 20 до 700°C в атмосфере воздуха (рис. 3). Два пика определяют рост УНТ; первый пик находится в 562,7°C и может быть отнесен к уменьшению стабильности аморфного углерода, в то время как второй пик появляется при 645,8°C, что объясняется появлением УНТ.

Для сравнения, очищенный УНТ образец показал только один пик при 634,2°C. Увеличение температуры происходит из-за устранения аморфного углерода и функциональных групп на очищенную УНТ. Синтезированный образец УНТ имеет более высокую термическую стабильность, чем полученный Леоном Д. Пересом и соавторами [6].

После очистки были получены УНТ высокой чистоты, как показано на рис. 4.

Считается, что термическая стабильность УНТ зависит от дефектов на боковых стенках и примесей в образце. С уменьшением количества примесей повышается качество УНТ, что способствует высокой термической стабильности [4, 7].

УНТ не образует суспензий в чистой воде и органических растворителях. Поэтому важно найти способ получения однородной и стабильной суспензии УНТ в воде. С этой целью добавляют поверхностно-активное вещество и используют ультразвук. Молекулы ПАВ имеют хвост из 12 атомов углерода, прикрепленных к сульфатной группе, придавая молекулам свойства, необходимые для моющего средства. Полярный конец притягивается к молекулам воды, а неполярный конец отталкивается. При наличии УНТ этот продукт придает стенке трубы гидрофобные свойства, что позволяет избежать контакта между ними и получить суспензию УНТ в воде [9, 10].

Ультразвук необходим как источник внешней энергии, которая помогает частицам преодолеть силы

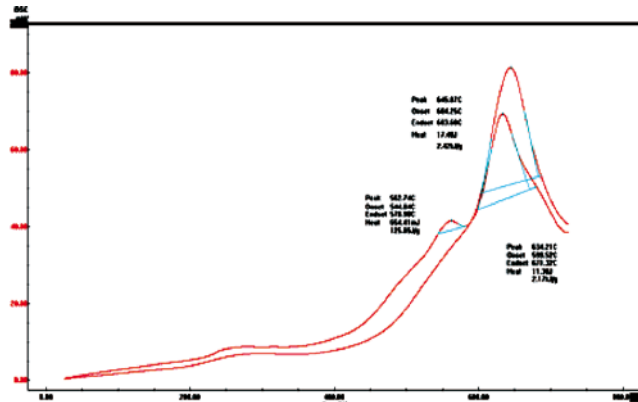


Рис. 3. DSC термограмма роста и очистки образца УНТ  
Fig. 3. Thermogram of as grown and purified CNT sample

ple. A 4.7 mg of purified sample were measured using shimadzu DSC-50 analyzer from room temperature up to 700°C under air atmosphere. Two peaks can be identified for the as grown CNTs sample, the first DSC peak located at 562.7°C may be attributed to the degradation of less stable amorphous carbon, while the second peak appearing at 645.8°C which is attributed to CNTs themselves.

In contrast, the purified CNTs sample showed only a single peak at 634.2°C. The increasing in the degradation temperature is due to the elimination of amorphous carbon and functional groups on the purified CNTs. The location of the second peak is high compared to that obtained by Leon D. Perez [6] which was about 572.5°C So, this means that the synthesized CNTs sample has higher thermal stability than that prepared by Leon D. Perez et al.

After purification process amorphous carbon and other unwanted species were removed and high purity sample of CNT were obtained as shown in Fig. 4. It is believed that the thermal stability of CNTs depends on the defects on the side walls and impurities in the sample. With the reduced amount of impurities, the high quality of CNTs with few defects contributes to the high thermal stability [4, 7].

The main target during the manufacturing of the CNTs in this research program is to get a homogenous and stable suspension of the CNTs in water. CNTs are insoluble in water and organic solvents. However, if a surfactant is added, with the use of sonication, a homogeneous and stable suspension can be obtained. A surfactant molecule has a tail of 12 carbon atoms, attached to a sulfate group, giving the molecule the amphiphilic properties required for a detergent as seen in Fig.6. The polar end is attracted to the water molecules, while the non-polar end is repelled. By the presence of CNTs this product attaches to the wall of the tube (hydrophobic molecule) thus avoiding the contact between them and allowing a free standing suspension of the CNTs in the water [9, 10].

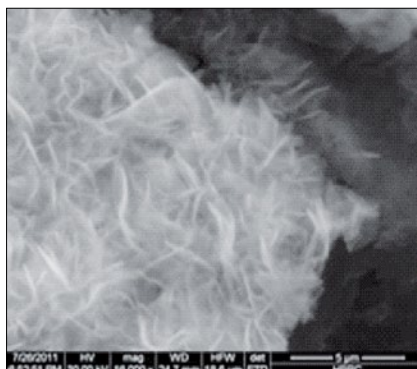


Рис. 4. УНТ высокой чистоты после очистки

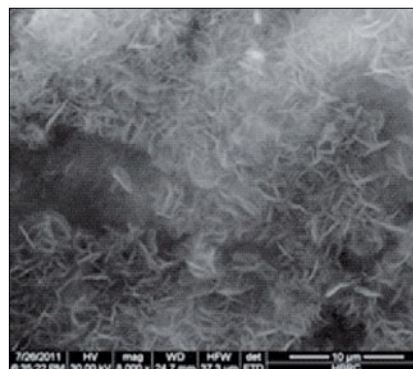


Fig. 4. High purity CNTs sample after purification process

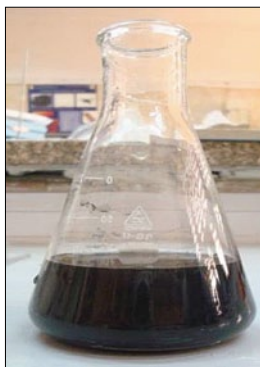


Рис. 5. Суспензия УНТ, полученная с использованием ПАВ и ультразвука

Fig. 5. CNT suspension was prepared using ultrasonic waves and surfactant

притяжения Ван-дер-Ваальса. Процесс приготовления суспензии проводился с концентрацией поверхностно-активного вещества в дистиллированной воде до 1%. Концентрация УНТ составляла примерно 0,3 мг/мл. Суспензия УНТ (рис. 5) может использоваться непосредственно в цементном растворе для обеспечения оптимального распределения УНТ в матрице цемента и, следовательно, для достижения высоких механических свойств.

#### Заключение

Использование перекиси водорода в удалении аморфного углерода очень эффективно,

так как SEM микрофотография показывает, что образец свободен от аморфного углерода и первый пик DSC термограммы был ликвидирован.

Термическая стабильность УНТ зависит от дефектов на боковых стенках и содержания примесей в очищенном образце, а также от эффективности системы охлаждения, используемой в устройстве. Подготовленные очищенные нанотрубки, полученные МЭДС, имеют более высокую термическую стабильность, чем образцы, синтезированные Леоном Д. Пересом методом каталитического пиролиза.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, сканирующий электронный микроскоп, дифференциальный сканирующий калориметр, электродуговой синтез, цементный раствор.

генеральный информационный партнер  
Промышленные страницы Сибири

ВЫСТАВКА  
БАЙКАЛЬСКАЯ  
СТРОИТЕЛЬНАЯ  
НЕДЕЛЯ  
21-24 мая 2013

г. Иркутск, ул. Байкальская, 253-а,  
тел.: (3952) 352-900, 352-239,  
факс: (3952) 358-223, 353-033  
e-mail: sibexpo@mail.ru,  
www.sibexpo.ru

**Сибэкспоцентр**

The sonication process is necessary as a source of external mechanical energy which helps the particles to overcome the attractive Van Der Waals forces. The dispersion preparation process was carried out with a concentration of surfactant in de-ionized water of 1%. The concentration of CNTs was approximately 0.3 mg/mL. The suspended CNTs (as shown in Fig. 5.) can be used directly with cement mortar to ensure good distribution of CNTs in cement matrix and hence optimum mechanical properties can be achieved.

#### Conclusion

It can be concluded that the using of hydrogen peroxide in removing amorphous carbon is very effective, as SEM micrograph of hydrogen peroxide treated sample shows that it is free of amorphous carbon and the first peak of DSC thermogram was eliminated as indicated.

The thermal stability of CNTs depends on the defects on the side walls and impurities in the purified sample and it can be attributed to efficient cooling system used in the apparatus. The prepared purified CNTs sample with ARCD method has higher thermal stability than the sample obtained from CVD method and to that obtained by Leon D. Perez.

The authors would like to thank all members of thermal lab at HBRC and specially Prof. Magdy Helal prim head of physics department and Prof. Mohamed Saad for their cooperation during this work.

**Keywords:** CNTs, SEM, Arc discharge, DSC, Cement mortar.

#### Список литературы References

1. Peter J. F. Harris; "Carbon Nanotube Science Synthesis, Properties and Applications"; Cambridge University Press (2009).
2. Kazuyoshi Tanaka, Tokio Yamabe and Kenichi Fukui; "The Science and Technology of Carbon Nanotubes"; Elsevier (1999).
3. Szabó, A.; C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, and J.B. Nagy, «Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials»; Materials (2010), Vol. 3. Pp. 3092–3140.
4. Djordjević, V., J. Djustebek, J. Cveticanin, S. Velićković, M. Veljković, M. Bokorov, B. Babić Stojić and O. Nešković "Methods of purification and characterization of carbon Nanotubes" Journal of Optoelectronics and Advanced Materials; (2006); Vol. 8, No. 4. Pp. 1631–1634.
5. Hone, J., "Carbon Nanotubes: Thermal Properties"; in Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, edited by Marcel Dekker (New York, 2004).
6. Jose Mauricio Rosolen, Luciano Andrey Montoro, Elaine Yoshiko Matsubara, Marcel Silva Marchesin, Leandro Fontanetti do Nascimento and Simone Tronto "Step-by-Step Chemical Purification of Carbon Nanotubes Analyzed by High Resolution Electron Microscopy"; (2006), Carbon, Vol. 44. Pp. 3293–3301.
7. Mukul Kumar and Yoshinori Ando; "Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanical and mass production" journal of nano science and technology»; (2010) vol. 10. Pp. 3739–3758.
8. Willem Jacobus Perold; "Nanoscale sensors using graphene and carbon nanotubes"; May (2011), University of Stellenbosch, South Africa.
9. Caterina Leone; "High performance synthesis and purification of carbon nanotubes" Ph.D. Course in Chemical Engineering Programma Operativo Nazionale (2006).
10. Dresselhaus M.S., G. Dresselhaus, J.C. Charlier and E. Hernández, "Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes"; Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004); Vol. 362. Pp. 2065–2098.