

ISSN 2518-1491 (Online),  
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай,  
катализ және электрохимия институты» АҚ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
АО «Институт топлива, катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского»

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis  
and electrochemistry»

**SERIES**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**5 (443)**

SEPTEMBER – OCTOBER 2020

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

---

*NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.*

*Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.*

*НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.*

Б а с р е д а к т о р ы  
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі  
**М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

**Ағабеков В.Е.** проф., академик (Белорус)  
**Башов А.Б.** проф., академик (Қазақстан)  
**Бүркітбаев М.М.** проф., академик (Қазақстан)  
**Волков С.В.** проф., академик (Украина)  
**Воротынцев М.А.** проф., академик (Ресей)  
**Газалиев А.М.** проф., академик (Қазақстан)  
**Джусипбеков У.Ж.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Жармағамбетова А.К.** проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары  
**Жоробекова Ш.Ж.** проф., академик (Қырғыстан)  
**Иткулова Ш.С.** проф. (Қазақстан)  
**Манташян А.А.** проф., академик (Армения)  
**Пралиев К.Д.** проф., академик (Қазақстан)  
**Рахимов К.Д.** проф., академик (Қазақстан)  
**Рудик В.** проф., академик (Молдова)  
**Стрельцов Е.** проф. (Белорус)  
**Тельтаев Б.Б.** проф., академик (Қазақстан)  
**Тодераш И.** проф., академик (Молдова)  
**Тулеуов Б.И.** проф., академик (Қазақстан)  
**Фазылов С.Д.** проф., академик (Қазақстан)  
**Фарзалиев В.** проф., академик (Әзірбайжан)  
**Халиков Д.Х.** проф., академик (Тәжікстан)  
**Шайхутдинов Е.М.** проф., академик (Қазақстан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.).

Қазақстан Республикасының Ақпарат және қоғамдық даму министрлігінің Ақпарат комитетінде 29.07.2020 ж. берілген № KZ66VPY00025419 мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Тақырыптық бағыты: *химия және жаңа материалдар технологиясы саласындағы басым ғылыми зерттеулерді жариялау.*

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28; 219, 220 бөл.; тел.: 272-13-19; 272-13-18,  
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2020

Редакцияның мекенжайы: 050100, Алматы қ., Қонаев к-сі, 142, «Д. В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Типографияның мекенжайы: «NurNaz GRACE», Алматы қ., Рысқұлов көш., 103.

Главный редактор  
д.х.н., проф., академик НАН РК  
**М.Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

**Агабеков В.Е.** проф., академик (Беларусь)  
**Баешов А.Б.** проф., академик (Казахстан)  
**Буркитбаев М.М.** проф., академик (Казахстан)  
**Волков С.В.** проф., академик (Украина)  
**Воротынцев М.А.** проф., академик (Россия)  
**Газалиев А.М.** проф., академик (Казахстан)  
**Джусипбеков У.Ж.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Жармагамбетова А.К.** проф. (Казахстан), зам. гл. ред.  
**Жоробекова Ш.Ж.** проф., академик (Кыргызстан)  
**Иткулова Ш.С.** проф. (Казахстан)  
**Мангашян А.А.** проф., академик (Армения)  
**Пралиев К.Д.** проф., академик (Казахстан)  
**Рахимов К.Д.** проф., академик (Казахстан)  
**Рудик В.** проф., академик (Молдова)  
**Стрельцов Е.** проф. (Беларусь)  
**Тельтаев Б.Б.** проф., академик (Казахстан)  
**Тодераш И.** проф., академик (Молдова)  
**Тулеев Б.И.** проф., академик (Казахстан)  
**Фазылов С.Д.** проф., академик (Казахстан)  
**Фарзалиев В.** проф., академик (Азербайджан)  
**Халиков Д.Х.** проф., академик (Таджикистан)  
**Шайхутдинов Е.М.** проф., академик (Казахстан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологий».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы).

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации Министерства информации и общественного развития Республики Казахстан № **KZ66VPY00025419**, выданное 29.07.2020 г.

Тематическая направленность: *публикация приоритетных научных исследований в области химии и технологий новых материалов.*

Периодичность: 6 раз в год.

Тираж: 300 экземпляров.

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28; ком. 219, 220; тел. 272-13-19; 272-13-18,

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2020

---

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Адрес типографии: «NurNaz GRACE», г. Алматы, ул. Рыскулова, 103.

Editor in chief

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

**M.Zh. Zhurinov**

Editorial board:

**Agabekov V.Ye.** prof., academician (Belarus)  
**Bayeshov A.B.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Burkitbayev M.M.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Volkov S.V.** prof., academician (Ukraine)  
**Vorotyntsev M.A.** prof., academician (Russia)  
**Gazaliyev A.M.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Dzhusipbekov U.Zh.** prof., corr. member (Kazakhstan)  
**Zharmagambetova A.K.** prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief  
**Zhorobekova Sh.Zh.** prof., academician (Kyrgyzstan)  
**Itkulova Sh.S.** prof. (Kazakhstan)  
**Mantashyan A.A.** prof., academician (Armenia)  
**Praliyev K.D.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Rakhimov K.D.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Rudik V.** prof., academician (Moldova)  
**Streltsov Ye.** prof. (Belarus)  
**Teltaev B.B.** prof., akademik (Kazakhstan)  
**Toderash I.** prof., academician (Moldova)  
**Tuleuov B.I.** prof., akademik (Kazakhstan)  
**Fazylov S.D.** prof., akademik (Kazakhstan)  
**Farzaliyev V.** prof., academician (Azerbaijan)  
**Khalikov D.Kh.** prof., academician (Tadjikistan)  
**Shaihutdinov E.M.** prof., akademik (Kazakhstan)

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.**

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty).

The certificate of registration of a periodical printed publication in the Committee of information of the Ministry of Information and Social Development of the Republic of Kazakhstan No. **KZ66VPY00025419**, issued 29.07.2020.

Thematic scope: *publication of priority research in the field of chemistry and technology of new materials*

Periodicity: 6 times a year.

Circulation: 300 copies.

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19; 272-13-18,

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2020

---

Editorial address: JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry», 142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22, e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Address of printing house: «NurNaz GRACE», 103, Ryskulov str, Almaty.

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.89>

Volume 5, Number 443 (2020), 126 – 133

UDC 621.38-022.532

ISRSTI 55.09.35

**B.T. Yermagambet<sup>1,2</sup>, M.K. Kazankapova<sup>1</sup>, Zh.M. Kassenova<sup>1,2</sup>, A.T. Nauryzbayeva<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>“Institute of Coal Chemistry and Technology” LLP, Nur-Sultan, Kazakhstan;

<sup>2</sup>“KazTechCoal” Scientific and Production Association” LLP, Nur-Sultan, Kazakhstan.

E-mail: coaltech@bk.ru, maira\_1986@mail.ru, zhanar\_k\_68@mail.ru, asemai\_2296@mail.ru

## **SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES BY THE ELECTRIC ARC-DISCHARGE METHOD**

**Abstract.** The paper presents the synthesis of carbon nanotubes (CNTs) by the method of electric arc-discharge. To obtain CNTs, the process of an electric arc-discharge of graphite was carried out; the current strength at a constant voltage of 50 V was 120, 150, 170, 200 A (inert medium - argon). Using the methods of electron microscopy, BET and Raman scattering, the chemical composition, specific surface area were determined, and the surface morphology of the obtained samples was studied. The results of determining the specific surface area and pore volume show that with increasing current strength, the specific surface area and specific pore volume increase from 25.450 to 159.737 m<sup>2</sup>/g and from 0.011 cm<sup>3</sup>/g to 0.068 cm<sup>3</sup>/g, respectively. Electron microscopic images show CNT particles with a diameter of 58 to 370 nm, which are rolled into a single, seamless, cylindrical shape.

**Keywords:** CNT, graphite, electric arc-discharge, specific surface area, graphitization.

**Introduction.** Analysis of the state and development trends of nanoindustry objects at present allows us to conclude that one of the most promising areas of nanotechnology is the synthesis of carbon nanomaterials (CNM) - graphene, graphene oxide, MWCNT, SWCNT, fullerene-like structures, which are a new allotropic form of carbon in the form of closed, framework, macromolecular systems. Among these materials, a special place is occupied by carbon nanotubes (CNTs), which with diameters from 1 to 50 nm and lengths up to several micrometers form a new class of quasi-one-dimensional nanoobjects. CNTs have a number of unique properties due to the ordered structure of their nanofragments: good electrical conductivity and adsorption properties, the ability to cold electron emission and gas accumulation, diamagnetic characteristics, chemical and thermal stability, high strength combined with high values of elastic deformation. Materials created on the basis of CNTs can be successfully used as structural modifiers of structural materials, hydrogen accumulators, electronic elements, additives to lubricants, varnishes and paints, high-performance adsorbents, gas distribution layers of fuel cells. The use of carbon nanostructures in fine chemical synthesis, biology, and medicine is widely discussed [1].

The developed surface and structure of CNTs determines their unique electrochemical and sorption properties when the conditions for their filling with gaseous or liquid substances are realized. CNTs can be considered as a unique capacity for storing substances in a gaseous, liquid or even solid state [2-4], since the graphite shell provides a fairly good protection of the material contained in it from external chemical or mechanical stress. They have found application for obtaining high-temperature heat-insulating composite materials [5,6], modified electrodes [7,8], sorbents [9], nanofibers [10] of catalytic systems [11-12], as well as in medicine, security and defense devices, devices for the generation and storage of electricity, transport, communications, computer technology, building materials [13]. Among the most important properties of CNTs, the relationship between the geometric structure of a nanotube and its electronic characteristics should be mentioned first of all [14-16]. The widespread use of CNTs requires the production of a large amount of material at a low cost. Therefore, the development of low-cost methods for the synthesis of CNTs is urgent.

Among the advantages of carbon nanotubes are:

1. Many unique and truly useful properties that can be used in the implementation of energy efficient solutions, photonics, electronics, and other applications;
2. It is a nanomaterial that has a high coefficient of strength, excellent thermal and electrical conductivity, and fire resistance.
3. Improving the properties of other materials by incorporating a small amount of carbon nanotubes into them;
4. Carbon nanotubes with an open end exhibit a capillary effect, that is, they can draw in molten metals and other liquid substances;
5. Nanotubes combine the properties of solids and molecules, which opens up significant prospects.

The predominant methods currently used to synthesize CNTs from coal are based on thermal plasma, chemical vapor deposition (CVD) and arc discharge methods.

Currently, the synthesis of CNTs is based on the methods of thermal plasma [17], chemical vapor deposition (CVD) [18] and arc discharge [19]: Tian et al. [14] were the first to develop a thermal plasma method for obtaining multi-walled CNTs (MWCNTs) from coal, the second one based on the thermal decomposition of carbon-containing gases (chemical vapor deposition), accompanied by gas-phase chemical deposition (GPCD) of crystalline nanocarbon on metal catalysts. The third method of synthesis consists in the evaporation of graphite and the subsequent condensation of the product when the vapor is cooled in an arc discharge.

The most widespread method for producing CNTs is using thermal sputtering of a graphite electrode in the plasma of an arc-discharge burning in a helium atmosphere. The method used in 1991 by the Japanese scientist S. Iijima [20] differed from the method of obtaining fullerenes in that the electrodes did not come into contact with each other, but were at some distance from each other during the arc burning. Under these conditions, carbon evaporating from the anode is condensed on the cathode in the form of a deposit of a predominantly cylindrical shape. Carbon nanotubes were obtained in the form of sharp needles with a diameter of 4 to 30 nm and a length of 1  $\mu\text{m}$  at the negative end of a carbon electrode at a constant arc discharge current. Graphite electrodes were placed in a volume filled with argon atmosphere..

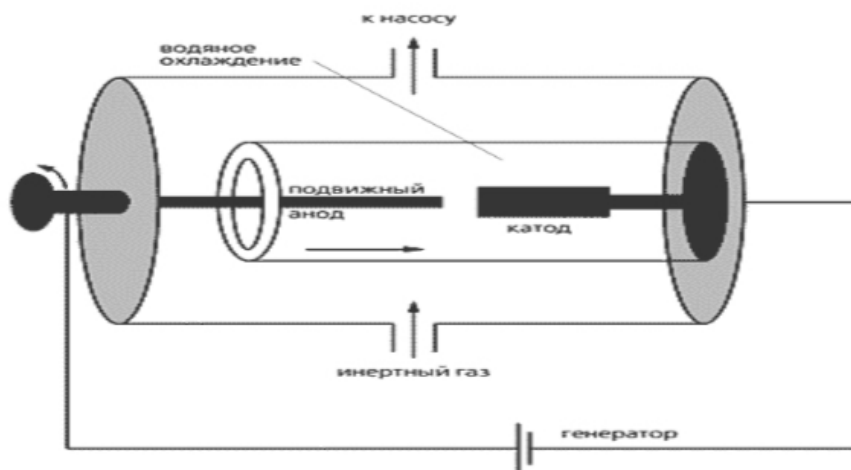


Figure 1 - Scheme of graphite sputtering in an electric arc plasma

Studying the structure of needles consists of coaxial tubes nested within each other, which, in turn, consist of hexagonal graphite networks, in the nodes of which carbon atoms are located. The winding angle can vary from tube to tube, as well as within a single tube. The tops of carbon nanotubes are closed with caps consisting of hexagons and pentagons, as is the case in the structure of the  $\text{C}_{60}$  fullerene molecule.

Carbon nanotubes combine the properties of molecules and solids and can be regarded as an intermediate state of matter. This feature attracts constant attention of researchers studying the fundamental features of the behavior of such an exotic object in various conditions. These features, which are of significant scientific interest, can form the basis for the effective applied use of nanotubes in various fields of science and technology [21].

The purpose of this work is to synthesize carbon nanotubes (CNTs) by the electric arc-discharge method and to study the physicochemical properties of the samples obtained.

We have chosen the method of electric arc-discharge to obtain CNTs, since this method is acceptable in laboratory conditions. The electric arc method is currently the most common method for obtaining defect-free CNTs. The essence of the method consists in thermal sputtering of a graphite electrode in the plasma of an arc discharge burning in an inert gas atmosphere.

To obtain CNTs, the process of an electric arc-discharge of graphite was carried out, the current strength at a constant voltage of 50 V was 120, 150, 170, 200 A (in an inert atmosphere of argon) (figure 1).



Figure 1 - Installation for producing CNTs by electrophysical method

The elemental composition, structure, and dimensions of the samples were studied by energy dispersive X-ray spectroscopy on an SEM device (Quanta 3D 200i) with an EDAX attachment for energy dispersive analysis.

The study of the type of carbon modification was carried out using Raman spectroscopy using the method of Raman light scattering (RS). The Raman spectra of the samples were recorded on a HORIBA Jobin Yvon instrument and an Integra Spectra scanning probe microscope using a laser with a radiation wavelength of 473 nm. Installation parameters: power - 35 mW, solid-state laser, grating –600/600.

Specific surface area, specific pore volume by limiting filling were studied by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The measurements were carried out on a KATAKON Sorbtometer M.

The results of the performed elemental analysis and determination of the specific surface area and pore volume presented in Table 1 show that with an increase in the current strength, the specific surface area and specific pore volume increase from 25.450 to 159.737 m<sup>2</sup>/g and from 0.011 cm<sup>3</sup>/g to 0.068 cm<sup>3</sup>/g, respectively.

Table 1 - Physicochemical characteristics of CNTs obtained from graphite by electric arc-discharge

Current strength, A	Elemental composition, %					Specific surface, m <sup>2</sup> /g	Specific pore volume, cm <sup>3</sup> /g
	C	O	Si	Fe	Cl		
120	86,64	12,19	0,90	-	0,26	25,450	0,011
150	88,42	11,14	0,44	-	-	56,203	0,024
170	87,04	12,48	-	0,48	-	159,737	0,068
200	85,04	13,19	0,50	1,27	-	140,143	0,060

As can be seen from the research data, the highest specific surface area - 159.737 m<sup>2</sup>/g is observed where the current strength was 170 A, at a constant voltage of 50 V (in an inert argon atmosphere).



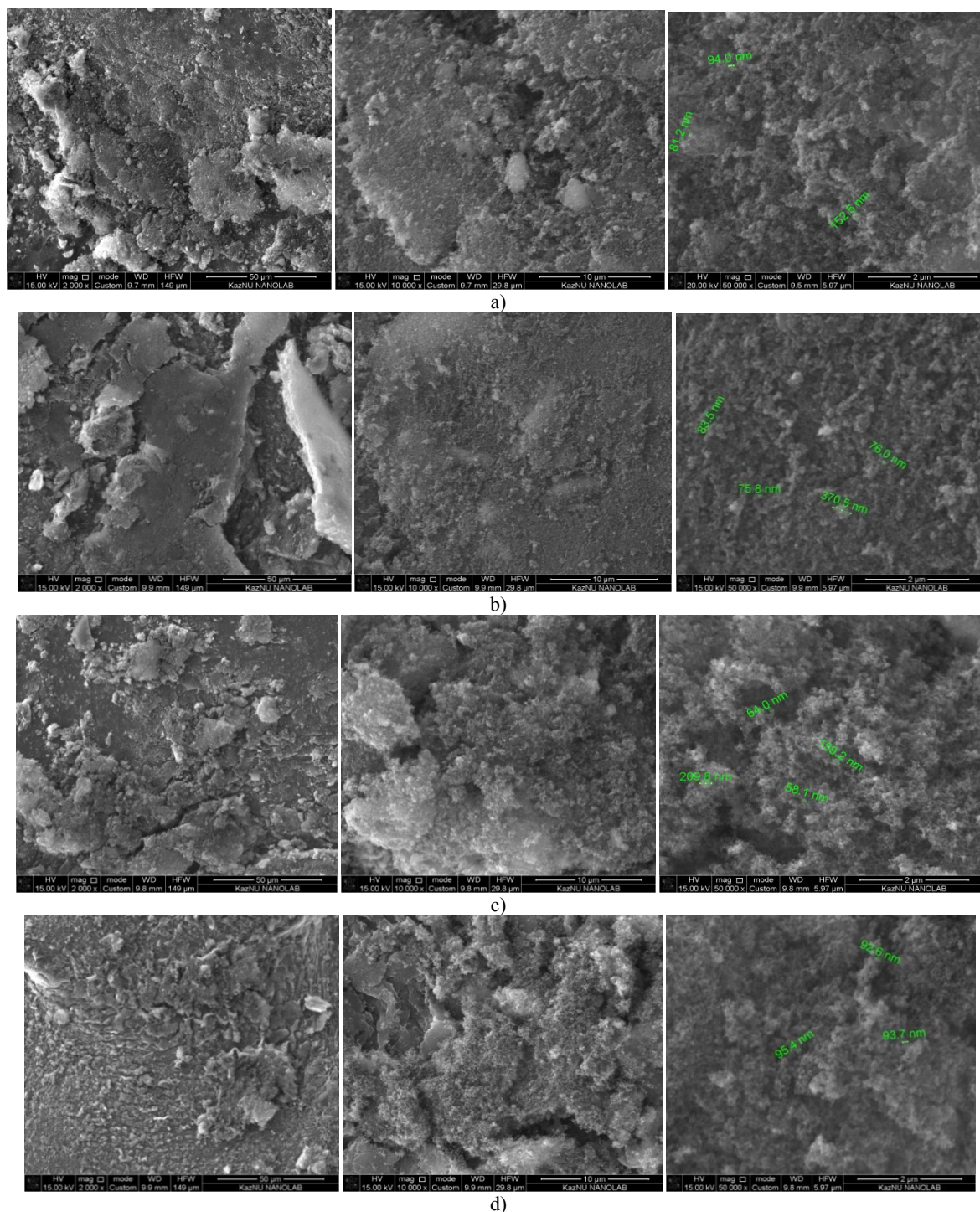


Figure 2 - Electron microscopic images of CNTs at current strength: a) 120; b) 150; c) 170; d) 200 A

The electron microscopic images shown in Figures 2 show that CNT particles with a diameter of 58 to 370 nm are rolled into a single, seamless, cylindrical shape. The length of nanotubes can reach tens of micrometers; the end of such a tube can be open or closed by a fullerene-like hemisphere. The cylindrical surface of the tubes is formed by hexagons. In real nanotubes [22], due to the existence of pentagons and heptagons and structural defects, the formation of bridges and the curvature of the cylindrical surface are observed.

Figure 3 shows the Raman spectra of CNTs obtained after an electric arc-discharge at 120, 150, 170, 200 A, which contain graphite-like carbon of varying degrees of crystallinity and order.

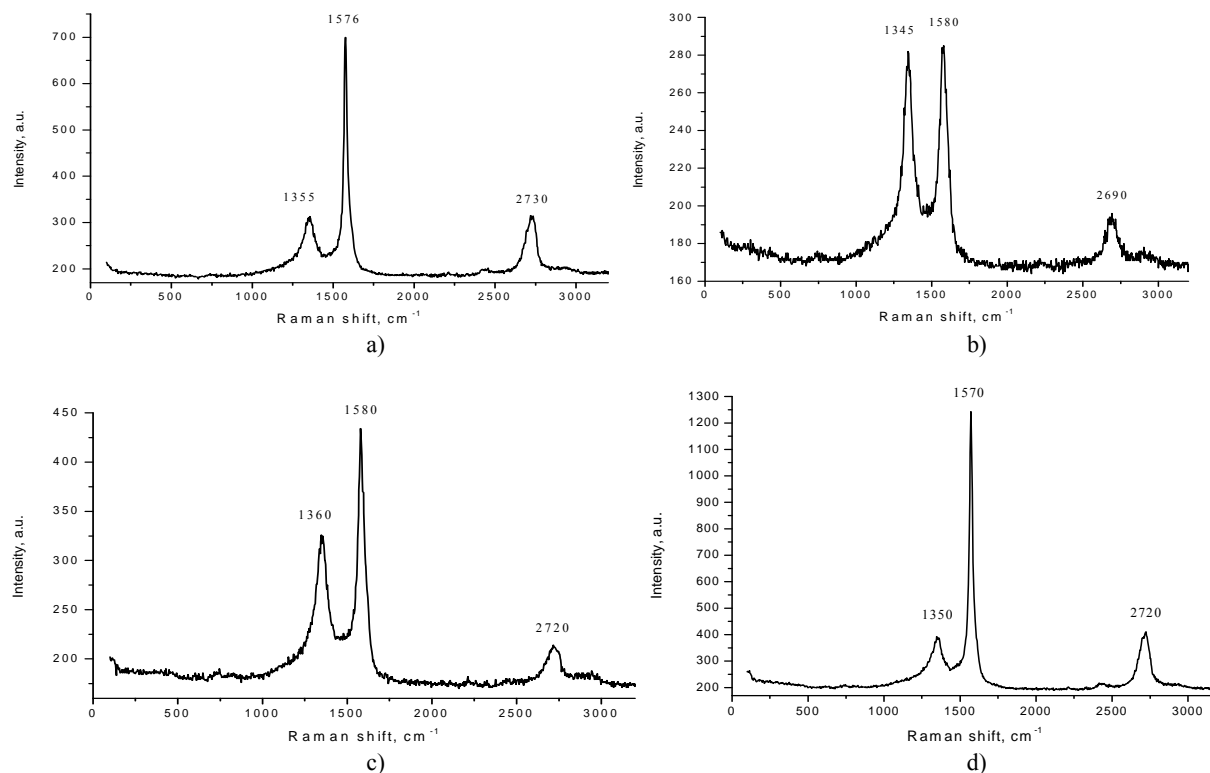


Figure 3 - Raman spectra of CNTs after an electric arc-discharge at a current strength of: a) 120; b) 150; c) 170; d) 200 A

We have determined the ratio of the intensity of the peak G to D ( $I_G / I_D$ ) in order to assess the quality of carbon-based materials in terms of the presence of defects [23-26]. The higher the ratio of G to D, the higher the quality of the materials. The Raman spectra (figure 3a) of the obtained materials showed three peaks at 1355 and 2730  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to peaks D and 2D (signal with a defect) and 1576  $\text{cm}^{-1}$  signal G (graphite order), respectively. Increasing the current at a constant voltage of 50 V and a current of 120 A showed an  $I_G / I_D$  ratio of 2.33, which is indicated by the presence of defects. Increasing the current, increases the temperature in the arc, i.e. between the two electrodes and the process of carbonization of the carbon material is accelerated. With an increase in the current of 170 A (figure 3 (c)), the process proceeds with the formation of graphite at 1580  $\text{cm}^{-1}$  and graphene at 2720  $\text{cm}^{-1}$ , as well as CNTs, as indicated by the high ratio  $I_G / I_D = 1.271$ . With an increase in the current strength of 200A (figure 2 (d)), the carbonization process proceeds with the formation of predominantly graphite-like materials. As shown by the Raman spectrum, a weak peak at 1350  $\text{cm}^{-1}$  and a high signal intensity at 1570  $\text{cm}^{-1}$  G, as well as a weak 2D peak at 2720  $\text{cm}^{-1}$  indicate a high  $I_G / I_D$  ratio of 3.25.

A narrow intense peak G at 1582  $\text{cm}^{-1}$  together with a weakly pronounced peak D at 1365  $\text{cm}^{-1}$  are characteristic of rather large (on the order of several micrometers) graphite particles. The appearance of a peak in the region of  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$  (2D peak) indicates a certain ordering of the structure under study. The broadening of the peaks, as well as an increase in the intensity of the 2D defect peak, indicate the presence of the formation of carbon nanotubes. Broadening of peaks in Raman spectra, as well as an increase in the intensity of the defect peak D, indicate the presence of the presence of finely dispersed graphite particles and the formation of carbon nanotubes.

Thus, the method for producing carbon nanotubes is based on the electric arc-discharge of graphite, which is the most promising method for the industrial production of CNTs and provides a product with a relatively high multilayer fraction and uniformity of the fraction, which determines the achievement of the strength characteristics required for structural materials.

**Acknowledgement.** This work was carried out as part of the scientific and technical program No IRN BR05236359 “Scientific and technological support for coal processing and production of high-value coal products” and project No. IRN AP05130707 on the theme “Development of technology and

creation of production of carbon nanocomposite materials based on domestic mineral raw materials for gas phase urification and wastewater”, funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

**Б.Т. Ермагамбет<sup>1,2</sup>, М.К. Казанкапова<sup>1</sup>, Ж.М. Касенова<sup>1,2</sup>, А.Т. Наурызбаева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>«Көмір химия және технология институты» ЖШС, Нұр-Сұлтан, Қазақстан;

<sup>2</sup> «Қазтехнокөмір» ғылыми өндірістік бірлестігі» ЖШС, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

### ЭЛЕКТРОДОҒАЛЫ ӘДІС БОЙЫНША КӨМІРТЕКТІ НАНОТҮТІКШЕ СИНТЕЗІ

**Аннотация.** Мақалада электродоғалы әдісімен көміртекті нанотүтікшелер (КНТ) синтезі ұсынылған. КНТ алу үшін графитті электродоғалы разрядтау үдерісі жүргізілді, 50 В тұрақты кернеудегі ток күші 120, 150, 170, 200 А құрады (инертті орта – аргон). Электронды микроскопия, БЭТ және Раман - спектроскопия әдістері арқылы үлгілердің химиялық құрамы, бетінің меншікті ауданы анықталды, алынған үлгілердің беткі морфологиясы зерттелді. Беттің меншікті ауданы мен кеуек көлемін анықтау нәтижелері көрсеткендей, ток күштің артуымен беттің меншікті ауданы және кеуек көлемі 25,450 ден 159,737 м<sup>2</sup> / г дейін және сәйкесінше 0,011 см<sup>3</sup>/г-ден 0,068 см<sup>3</sup>/г дейін артады. Электронды микроскопиялық суреттерде диаметрі 58-ден 370 нм-ге дейінгі КНТ бөлшектері көрсетілген, олар біртекті, цилиндрлік пішін құрайды. Нанотүтікшелердің ұзындығы ондаған микрометрге жетуі мүмкін, мұндай түтіктің соңы фуллеренге ұқсас жарты шармен ашылуы немесе жабылуы мүмкін. Раман спектрінде тар қарқынды G шыңы 1582 см<sup>-1</sup>-де және ірі (бірнеше микрометр) графит бөлшектеріне тән 1365 см<sup>-1</sup>-де D айқын емес шыңы байқалады. ~ 2700 см<sup>-1</sup> (шыңы 2D) аймақта шыңның пайда болуы зерттелетін құрылымның белгілі бір реттілігін айқындайды. Шыңның кеңеюі, сондай-ақ 2D шыңының қарқындылығының артуы көміртекті нанотүтікшелердің пайда болуын көрсетеді.

Жұмыста көміртекті нанотүтікшелерді (КНТ) электродоғалы тозаңдату әдісімен синтездеу ұсынылған. Электродоғалы әдісі қазіргі уақытта ақаусыз КНТ алудың көп таралған әдісі болып саналады. Әдістің мәні – инертті газ атмосферасында жанатын доға разрядты плазмадағы графит электродының термиялық шашырауы.

Үлгілердің элементтік құрамын, құрылымын және өлшемін зерттеу EDAX-тен энергия дисперсиясын талдауға арналған префиксі бар СЭМ (Quanta 3D 200I) құрылғысында энергияны дисперсиялық рентгендік спектроскопия әдісімен жүргізілді. Көміртекті модификациялау түрін зерттеу Раман спектроскопиясы арқылы жарықтың комбинациялық шашырау әдісін (ЖКШ) қолдану арқылы жүргізілді. ЖКШ спектрлері HORIBA Jobin Yvon аспабында және Integra Spectra зондты сканерлеу микроскопында, толқын ұзындығы 473 нм болатын лазерді қолдана отырып жазылды. Орнату параметрлері: қуаты – 35 мВт, қатты күйдегі лазер, тор – 600 / 600. Бетінің меншікті ауданы, шекті толтыру бойынша меншікті кеуек көлемі Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) әдісімен зерттелді. Өлшеу Sorbtometer m катаконында жүргізілді. Беттің меншікті ауданы мен меншікті кеуек көлемін анықтау нәтижелері ток күшінің ұлғаюы кезінде нақты беті мен меншікті кеуек көлемі сәйкесінше 25,450-ден 159,737 м<sup>2</sup>/г-ға дейін және 0,011 см<sup>3</sup>/г-ден 0,068 см<sup>3</sup>/г-ге дейін ұлғаятынын көрсетеді. Электронды микроскопиялық суреттерде диаметрі 58-ден 370 нм-ге дейінгі КНТ бөлшектері көрінеді, олар тұтас, тігіссіз, цилиндрлік пішінге оралған. Нанотүтікшелердің ұзындығы ондаған микрометрге жетуі мүмкін, мұндай түтіктің ұшы ашық немесе жабық фуллерен тәрізді жарты шар болуы мүмкін. ЖКШ спектрінде 1582 см<sup>-1</sup> кезіндегі G тар қарқынды шыңы, 1365 см<sup>-1</sup> кезіндегі d сәл айқын шыңымен бірге графит бөлшектеріне тән (бірнеше микрометрге жуық). ~2700 см<sup>-1</sup> (2D шыңы) аймағындағы шыңның көрінісі зерттелетін құрылымның белгілі бір реттілігін көрсетеді. Шыңның кеңеюі, сондай-ақ ақаулы 2D шыңының қарқындылығының артуы көміртекті нанотүтіктердің пайда болуын көрсетеді. Біз ақаулардың болуы тұрғысынан көміртегі негізіндегі материалдардың сапасын бағалау үшін G шыңының D (IG/ID) қарқындылығының арақатынасын анықтадық. G-нің D қатынасы неғұрлым жоғары болса, материалдардың сапасы соғұрлым жоғары болады. Алынған материалдардың комбинациялық шашырау спектрлері сәйкесінше D және 2D шыңдарына (ақауы бар сигнал) сәйкес келетін 1355 және 2730 см<sup>-1</sup> және 1576 см<sup>-1</sup> G сигналына (графит реті) сәйкес келетін үш шыңды көрсетті. 50 В және 120А тұрақты кернеулердегі ток күшінің жоғарылауы IG/ID 2,33 қатынасын көрсетті, бұл ақаулардың болатынын білдіреді. Ток күшінің жоғарылауы доғадағы температураны жоғарылатады, яғни екі электрод арасында көміртекті материалды карбонизациялау үдерісі жеделдейді. 170 А ток күшінің жоғарылауымен (2 (в) сурет) үдеріс графит 1580 см<sup>-1</sup> және графен 2720 см<sup>-1</sup>, сондай-ақ КНТ түзумен жүреді, бұл IG / ID = 1,271 жоғары қатынасын көрсетеді. 200А ток күшінің жоғарылауымен (2-сурет (г)) карбонизация үдерісі негізінен графит тәрізді материалдардың пайда болуы негізінде жүреді. ЖКШ көрсеткендей, облыстағы әлсіз шың 1350 см<sup>-1</sup> және сигналдың үлкен қарқындылығы 1570 см<sup>-1</sup> G, сондай-ақ 2720 см<sup>-1</sup> саласындағы әлсіз шың 2D IG / ID-нің 3,25-ке тең жоғары арақатынасын көрсетеді. Осылайша, көміртекті нанотүтікшелерді алу әдісі графиттің

электродугалы тозандануға негізделген, ол КНТ өнеркәсіптік өндірісінің ең перспективті әдісі болып саналады және салыстырмалы түрде жоғары қабатты және фракцияның біртектілігі бар өнім алуды қамтамасыз етеді, бұл құрылымдық материалдарға ұсынылған беріктік сипаттамаларына қол жеткізуді анықтайды.

**Түйін сөздер:** КНТ, графит, электродугалы шашырау, меншікті бет, графитизация

**Б.Т. Ермагамбет<sup>1,2</sup>, М.К. Казанкапова<sup>1</sup>,  
Ж.М. Касенова<sup>1,2</sup>, А.Т. Наурызбаева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ТОО «Институт химии угля и технологии», Нур-Султан, Казахстан;

<sup>2</sup>ТОО "Научно-производственное объединение "Казтехноуголь", Нур-Султан, Казахстан

### СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ

**Аннотация.** В работе представлен синтез углеродных нанотрубок (УНТ) методом электродугового распыления. Электродуговой способ в настоящее время является наиболее распространенным методом получения бездефектных УНТ. Суть метода состоит в термическом распылении графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере инертного газа. Для получения УНТ проводился процесс электрического дугового разряда графита, сила тока при постоянном напряжении 50 В составила 120, 150, 170, 200 А (инертная среда-аргон). С использованием методов электронной микроскопии, БЭТ и комбинационного рассеяния определен химический состав, удельная поверхность и изучена морфология поверхности полученных образцов. Исследование элементного состава, структуры и размерности образцов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на приборе СЭМ (Quanta 3D 200i) с приставкой для энергодисперсионного анализа от EDAX. Изучение типа модификации углерода проводили с помощью Рамановской спектроскопии с использованием метода комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС образцов записывали на приборе HORIBA Jobin Yvon и зондовом сканирующем микроскопе Integra Spectra с использованием лазера с длиной волны излучения 473 нм. Параметры установки: мощность - 35 мВт, твердотельный лазер, решетка -600/600. Удельная площадь поверхности, удельный объем пор по предельному заполнению изучали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Измерения проводили на приборе КАТАКОН Sorbtometer M. Результаты определения удельной площади поверхности и объем пор показывают, что при увеличении силы тока удельная поверхность и удельный объем пор увеличиваются от 25,450 до 159,737 м<sup>2</sup>/г и от 0,011 см<sup>3</sup>/г до 0,068 см<sup>3</sup>/г соответственно. На электронно-микроскопических снимках видны частицы УНТ с диаметром от 58 до 370 нм, которые свернуты в цельный, без швов, цилиндрической формы. Длина нанотрубок могут достигать десятков микрометров, конец такой трубки может быть открытым или закрытым фуллереноподобной полусферой. На КРС спектрах обнаружен узкий интенсивный пик G при 1582 см<sup>-1</sup> вместе со слабовыраженным пиком D при 1365 см<sup>-1</sup> характерны для довольно крупных (порядка нескольких микрометров) графитовых частиц. Проявление пика в области ~2700 см<sup>-1</sup> (2D пик) указывает на определенную упорядоченность исследуемой структуры. Уширение пиков, а также увеличение интенсивности дефектного пика 2D свидетельствуют о наличии формирования углеродных нанотрубок. Нами определено соотношение интенсивности пика G к D (IG / ID) с целью оценки качества материалов на основе углерода с точки зрения наличия дефектов. Чем выше отношение G к D, тем выше качество материалов. Спектры комбинационного рассеяния полученных материалов показали три пика при 1355 и 2730 см<sup>-1</sup>, соответствующим пикам D и 2D (сигнал с дефектом) и 1576 см<sup>-1</sup> сигнал G (графитовый порядок), соответственно. Повышение силы тока при постоянном напряжении 50 В и тока 120А показало отношение IG/ID 2,33, на что указывает на наличие дефектов. Повышение силы тока повышает температуру в дуге, т.е. между двумя электродами и ускоряется процесс карбонизации углеродного материала. С повышением силы тока 170 А (рисунок 2 (в)) процесс идет с образованием графита 1580 см<sup>-1</sup> и графена 2720 см<sup>-1</sup>, а также УНТ, на что указывает высокое отношение IG / ID = 1,271. С повышением силы тока 200А (рисунок 2 (г)) процесс карбонизации протекает с образованием преимущественно графитоподобных материалов. Как показал КРС, спектр слабый пик в области 1350 см<sup>-1</sup> и большая интенсивность сигнала 1570 см<sup>-1</sup> G, а также слабый пик 2D в области 2720 см<sup>-1</sup> указывают на высокое соотношение IG / ID равной 3,25. Таким образом, способ получения углеродных нанотрубок построен на основе электродугового распыления графита, который является наиболее перспективным способом промышленного производства УНТ и обеспечивает получение продукта с относительно высокой многослойностью и однородностью фракции, что определяет достижение прочностных характеристик, предъявляемых к конструкционным материалам.

**Ключевые слова:** УНТ, графит, электродуговое распыление, удельная поверхность, графитизация.

**Information about the authors:**

Yermagambet Bolat Toleukhanuly – Director of LLP "Institute of Coal Chemistry and Technology", Doctor of Chemical Science, Professor, Nur-Sultan, Kazakhstan, e-mail: bake.yer@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1556-9526>;

Kazankapova Maira Kuttybaevna - PhD in Philosophy, LLP "Institute of Coal Chemistry and Technology", Nur-Sultan, Kazakhstan, e-mail: maira\_1986@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9016-3062>;

Kassenova Zhanar Muratbekovna – Master of Chemical Sciences and Technology, Deputy Director of LLP "Institute of Coal Chemistry and Technology", Nur-Sultan, Kazakhstan, e-mail: zhanar\_k\_68@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-9497-7319>;

Nauryzbaeva Asemay Turlangyzy - Bachelor, Junior Researcher of LLP "Institute of Coal Chemistry and Technology", Nur-Sultan, Kazakhstan, e-mail: asemai\_2296@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4912-3856>

**REFERENCES**

- [1] Dyachkov P.N. (2006) Carbon nanotubes [Text]: structure, properties, applications, M.: Binom, P. 290-293. ISBN 978-594-774-341-8 (in Russ.).
- [2] A.V. Eletskiy. (2007) Mechanical properties of carbon nanostructures and materials based on them, *Advances in physical sciences*, 177(3):233-274 (in Russ.).
- [3] Long R.Q., Jang R.T. (2002) Carbon nanotubes as superior sorbent for Dioxin removal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 123: 2058-2059 (in Eng.).
- [4] Ajayan P.M., Redlich P., Riihle M. (1997) Structure of carbon nanotube-based composites, *J. Microscopy*, 185: 275 (in Eng.).
- [5] Abdulkarimova R.G. (2012) *Bulletin of KazNU, Ser. Chem*, 1 (65): 17–21 (in Russ.).
- [6] A. V. Kopylov. (2013) Interdisciplinary scientific and technical journal "Structures from composite materials", 4: 49–54 (in Russ.).
- [7] Frakowiak E., Beguin F. (2001) *Carbon*, 39 (6): 937–950 (in Eng.).
- [8] Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Ai Qin Zhang, Xia T., Dong H., Li X., Zhang L. (2009) *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(11): 4889–4899 (in Eng.).
- [9] Yermagambet B.T., Kasenov B.K., Kazankapova M.K., Nurgaliyev N. U., Kassenova Zh. (2020) Electrophysical Properties and Heat Capacity of a Porous Carbon Material from Coal of the Maikube Basin, *Solid Fuel Chemistry*, 54 (3):180-185. DOI: 0.3103/S0361521920030039 (in Eng.).
- [10] Yermagambet B.T., Kazankapova M.K., Nauryzbaeva A. T., Mansurov Z.A. (2019) Production of carbon fibers by electrospinning method, *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan, series of Geology and Technical sciences*, 4(436): 86-94. DOI:10.32014/2019.2518-170X.101 (in Eng.).
- [11] Plaksin G.V. (2001) *Chemistry for Sustainable Development*, 9: 609–620 (in Russ.).
- [12] Lisitsyn A.S., Parmon V.N., Duplyakin V.K., Likholobov V.A. (2006) *Ros. Chem. G*, 50(4): 140–153 (in Russ.).
- [13] Yermagambet B.T., Kazankapova M.K., Kanagatov K.G., Nauryzbayeva A.T., Tanabaeva A.K. (2018) Obtaining composite carbon-containing building materials, *Scientific and methodological journal "Science, technology and education"*, 9 (50):16-23 (in Russ.).
- [14] Al-Wadhav H.A. (2012) *Bulletin of MITHT*, 7(1): 3–18 (in Russ.).
- [15] Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. (2006) Amsterdam: Elsevier, P. 536 (in Eng.).
- [16] Dresselhaus M., Dresselhaus G., Elkund P. (1996) *Science of fullerene and carbon nanotubes*, New York: Academic Press, P. 965 (in Eng.).
- [17] Y. Tian, Y. Zhang, B. Wang, W. Ji, Y. Zhang, K. Xie. (2004) Coal-derived carbon nanotubes by thermal plasma jet, *Carbon* 42: 2597–2601 (in Eng.).
- [18] B. T. Yermagambet, M. K. Kazankapova, A. V. Borisenko, N. U. Nurgaliyev, Zh. M. Kasenova, A. Sayranbek, K. G. Kanagatov, A.T. Nauryzbaeva. (2019) Synthesis of carbon nanotubes by the method of CVD on the surface of the hydrophobic zone of the oil shale, N E W S of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan . *Series of Geology and Technical Sciences*. 5 (437): 177-188. (in Eng.).
- [19] M. I. Mohammad, Ahmed A. Moosa, J. H. Potgieter, and Mustafa K. Ismael. (2013) Carbon Nanotubes Synthesis via Arc Discharge with a Yttria Catalyst, *Hindawi Publishing Corporation, ISRN Nanomaterials*, P. 7. doi.org/10.1155/2013/785160 (in Eng.).
- [20] P.G. Komokhov, L.B. Svatovskaya, V. Ya. Solovyova, A.M. Sychev. (2006) High-strength concrete based on elements of nanotechnology using the sol-gel method, *Achievements, problems and perspective directions of development of theory and practice of building materials science, Tenth Academic Readings of the RAASN*. - M., P. 8-9 (in Russ.).
- [21] A.V. Yeletsky. (1997) Carbon nanotubes, *Advances in Physical Sciences*, 167(9): 946 (in Russ.).
- [22] A.V. Romanenko, P.A. Simonov. (2007) *Carbon materials and their physical and chemical properties: textbook*, Ed. A.S. Noskov. - M.: Kalvis, P.128 (in Russ.).
- [23] S.G. King, L. McCafferty, V. Stolojan, S.R.P. Silva. (2016) Highly aligned arrays of super resilient carbon nanotubes by steam purification, *Carbon*, 84:130–137 (in Eng.).
- [24] H. Zhong, Y. Luo, S. He, P. Tang, D. Li, N. Alonso-Vante, Y. Feng. (2017) Electrocatalytic cobalt nanoparticles interacting with nitrogen-doped carbon nanotube in situ generated from a metal–organic framework for the oxygen reduction reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9: 2541–2549. (in Eng.).
- [25] A.C. Ferrari, J. Robertson. (2000) Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev.*, 61:14095–14107 (in Eng.).
- [26] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman. (2008) Highyield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnol*, 3:563 (in Eng.).



## **Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации  
в журнале смотреть на сайте:

[www.nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов, А. Ахметова*  
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 08.10. 2020.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
9,6 п.л. Тираж 300. Заказ 5.