

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПЕРЕД ВВЕДЕНИЕМ В КЕРАМИЧЕСКУЮ МАТРИЦУ

Поздеева Т.Ю., Порозова С.Е.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
г.Пермь*

Ключевые слова: керамические композиционные материалы, многостенные углеродные нанотрубки, агломераты, силы Ван-дер-Ваальса, ультразвуковое диспергирование, дисперсия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

Аннотация. Целью работы являлось изучение влияния ультразвукового диспергирования в водном растворе окислителя на характеристики получаемых углеродных нанотрубок. Представлены результаты экспериментальных исследований полученной суспензии методами рентгеноструктурного анализа, комбинационного рассеяния света и энергодисперсионной спектроскопии. Установлено, что дисперсии на основе окислительной среды позволяют получать одностенные углеродные нанотрубки, однако в дальнейшем требуется их очистка от следов окислителя.

MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES BEFORE INTRODUCTION INTO A CERAMIC MATRIX

Pozdeeva T.Yu., Porozova S.E.

Perm National Research Polytechnic University, Perm

Keywords: ceramic composite materials, multi-walled carbon nanotubes, agglomerates, van der Waals forces, ultrasonic dispersion, dispersion, Raman spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy.

Abstract. The aim of the work was to study the effect of ultrasonic dispersion in an aqueous solution of an oxidizing agent on the characteristics of the resulting carbon nanotubes. The results of experimental studies of the resulting suspension are presented by energy-dispersive X-ray spectroscopy, Raman scattering and scanning electron microscopy. It has been established that dispersions based on an oxidizing environment make it possible to obtain single-walled carbon nanotubes; however, their further purification from traces of an oxidizing agent is required.

Одним из современных направлений в материаловедении является получение композиционных материалов из структурных составляющих различной природы, например, производство керамических композиционных материалов с разными по геометрии и размерам армирующими элементами, в качестве которых могут выступать наночастицы, дискретные волокна, филаменты, нанотрубки и другие наполнители на основе металлов и сплавов (частицы Fe, Ni, Al и др.), аморфных веществ (борные волокна), керамики (нитевидные монокристаллы на основе SiC, Al₂O₃), неметаллов (углеродные нанотрубки) и т.д.

Однако основным вопросом при производстве композитов остается получение на выходе удовлетворительных физико-механических свойств, которые зависят от структуры материала, и соответственно, методов его

получения. Технология производства композитов требует особо тщательного подхода при введении структурных составляющих в матричную основу. Для достижения этой задачи необходимо проводить предварительную обработку исходного сырья для получения армирующих элементов надлежащего качества как по химическим свойствам (средство к материалу матрицы), так и по физическим характеристикам (размерность, фактор формы, дисперсность, деагломерированное состояние и др.) [1].

Так, например, при введении углеродных нанотрубок в керамическую матрицу важными аспектами являются их гомогенное распределение без образования агломератов во избежание формирования зон концентрации напряжений в материале, а также зависимость от химически инертной природы нанотрубок. Поэтому возникает необходимость их модификации различными частицами – металлами или полярными группами ($-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ и др.).

Известно [2], что окислительная среда является наиболее эффективной, поскольку способствует укорачиванию нанотрубок, что облегчает их диспергируемость. В соответствии с изложенным в работе [2] способом проведена жидкофазная эксфолиация в персульфате аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) под воздействием ультразвукового диспергирования.

В качестве исходного наноматериала использовали многостенные углеродные нанотрубки (далее МУНТ) торговой марки «Таунит» (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), представляющий собой агломераты различной величины, в которых нанотрубки связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. Перед введением МУНТ в водную среду проводили предварительный отжиг при 300°C для удаления загрязняющих веществ.

Расщепление углеродных нанотрубок под воздействием ультразвука происходит за счет сил кавитации и взаимного трения. Продолжительность жидкофазной обработки подобрана на основе анализа работ [3, 4].

В результате ультразвукового диспергирования (далее УЗД) в течение 30 минут на установке (ТУ1-720-0009-85 (УЗУ-0,25)) на поверхности была получена тонкая углеродсодержащая пленка. С целью увеличения смачиваемости углеродной составляющей суспензию выдерживали 7 дней. Последующее УЗД на установке УЗДН – 2Т в течение 5 мин приводит к получению более плотной пленки.

Для установления природы полученной пленки был проведен анализ методами комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

По результатам КР – спектроскопии (рис. 1) наблюдается отличие спектра №1 у образца свежеприготовленной суспензии, пленка которого была получена после обработки в УЗ-ванне в течение 30 мин и после недельного отстаивания.

Спектр №1 отличается от линий спектра № 2, тем что в нем ярко выражены пики характерные для одностенных нанотрубок (G и G'), а также RBM-полоса радиальных дыхательных мод (Radial breathing modes), которая находится в области низких частот спектра и обусловлена радиальными колебаниями атомов углерода в стенке нанотрубки. Наличие и четкая выраженность этой полосы

является характерным признаком наличия в исследуемом образце одностенных УНТ, т.к. в многостенных УНТ радиальным колебаниям атомов углерода препятствуют стенки соседних трубок. По этой причине они очень незначительны и данная полоса на спектре либо вообще не видна, либо очень слабо выражена.

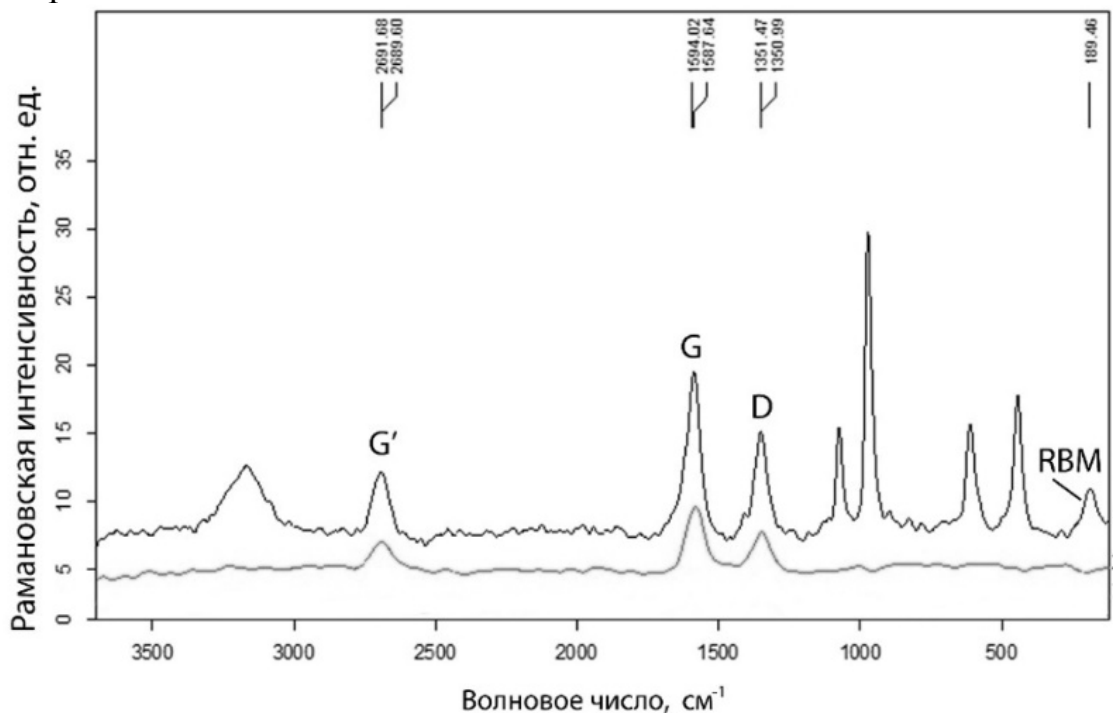
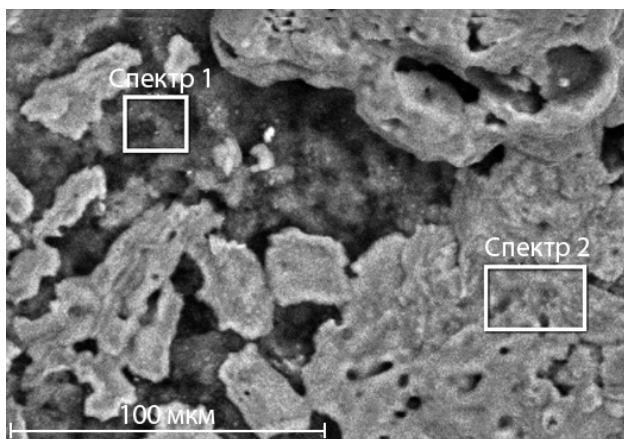


Рис. 1. КР – спектры образцов пленки из суспензии на основе персульфата аммония: 1 – свежая суспензия, 2 – отстаивание в течение 7 дней + дополнительная обработка на УЗДН-2Т 5 мин

D – полоса присутствует в диапазоне $1250 - 1450 \text{ см}^{-1}$ Рамановских спектров всех углеродных материалов, включая и аморфный углерод. Интенсивность данной полосы характеризует дефектность, т.е. степень нарушения симметрии идеального графитового слоя с sp^2 - гибридизацией атомов углерода. Поэтому отношение интенсивностей полос D/G характеризует соотношение в анализируемом образце количества материалов с разупорядоченной и упорядоченной структурой и может эффективно использоваться, в частности, для определения чистоты УНТ. Обозначаемая символом G' полоса интерпретируется как первый обертоном D-полосы [5].

На полученных спектрах комбинационного рассеяния света отмечено наличие G и D-полос, максимальная интенсивность которых находится в интервалах $1587-1594 \text{ см}^{-1}$ и $1350-1351 \text{ см}^{-1}$. После выдержки в течение 7 суток отмечено исчезновение первоначально образовавшихся одностенных УНТ.

Данные энергодисперсионного анализа показали наличие углеродной составляющей, а также следы химических элементов, относящихся к персульфату аммония. При этом, стоит отметить немалый весовой процент серы (рис. 2), что свидетельствует о наличии большого количества загрязненного углеродсодержащего материала.



Спектр 1	Вес. %
C	80.60
O	12.32
S	4.20
Si	2.03
Ca	0.34
Na	0.30
Al	0.21
Сумма	100.00

Рис. 2. СЭМ-изображение пленки с выделенными участками, подвергавшихся энергодисперсионному анализу

Исходя из полученных результатов, следует вывод, что жидкофазная эксфолиация нанотрубок в водной среде окислителя способствует интенсивному процессу окисления, о чем свидетельствует наличие окисленной пленки, которая по результатам КР-спектроскопии содержит в себе ОУНТ, однако выбранный окислитель способствует сильному загрязнению нанотрубок серой, что, в свою очередь, требует дополнительных операций по их очистке.

Список литературы

1. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебник. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. 384 с.
2. Патент № 2528985 РФ. Способ модифицирования углеродных нанотрубок / А.Г. Ткачев, А.В. Мележик, Т.П. Дьячкова, А.А. Аладинский. – Оpubл. 20.09.2014, Бюл. № 26.
3. The Optimum Dispersion of Carbon Nanotubes for Epoxy Nanocomposites: Evolution of the Particle Size Distribution by Ultrasonic Treatment / T. R. Frømyr, F. K. Hansen, T. Olsen // Journal of Nanotechnology. 2012. Vol. 2012. P. 1-14. DOI: 10.1155/2012/545930.
4. Carbon Nanotube-Polymer Composites [Электронный ресурс] / D. Tasis, P. O'Brien, R. Nuzzo, H. Kroto // Royal Society of Chemistry. 2015. P. 216-219 (283). URL: <https://books.google.ru>
5. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7, № 4. С. 351-373.

Сведения об авторах:

Порозова Светлана Евгеньевна – д.т.н., доцент, профессор кафедры механики композиционных материалов и конструкций, ПНИПУ, г. Пермь;

Поздеева Татьяна Юрьевна – аспирант кафедры механики композиционных материалов и конструкций, ПНИПУ, г. Пермь.