

УДК 621.921.343-492.2.: 541.128.13

Г.П. Богатирьова<sup>1</sup>, О.М. Сизоненко<sup>2</sup>, Н.О. Олійник<sup>1</sup>, Г.А. Базалій<sup>1</sup>, Ю.В. Нестеренко<sup>3</sup><sup>1</sup> Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ<sup>2</sup> Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України, м. Миколаїв<sup>3</sup> Національний технічний університет «КПІ», м. Київ

## ВПЛИВ ВИСОКОВОЛЬТНИХ ЕЛЕКТРИЧНИХ РОЗРЯДІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОТРУБОК

*Наведено результати експериментальних досліджень впливу обробки високовольтними електричними розрядами (ВЕР) вуглецевих нанотрубок (ВНТ) на їх гранулометричні характеристики, структуру і термостійкість.*

Ключові слова: *вуглецеві нанотрубки, імпульсна обробка високовольтним електричним розрядом в рідині, характеристики крупності дисперсних систем.*

Області застосування ВНТ визначилися практично відразу після їх відкриття. Це пов'язано унікальним будовою, фізичними, хімічними, електронними властивостями ВНТ, які відкривають широкі перспективи перед матеріалознавство. ВНТ представляють собою каркасні структури, які мають нову аллотропну форму вуглецю (на додаток до відомих алмазу та графіту) [1-3]. Додавка невеликої кількості ВНТ до існуючих матеріалів може рекордно покращувати їх властивості за рахунок тепло-і електропровідності ВНТ [4].

Для широкого практичного використання ВНТ дуже важливим є оцінка їх чистоти, всебічна характеристика властивостей і вивчення впливу на них різних обробок.

**Мета цієї роботи** - дослідження впливу імпульсної ВЕР обробки ВНТ на їх властивості: гранулометричні характеристики, структуру і процес окислення в неізотермічних умовах.

У цій роботі дослідження проводили на ВНТ, які синтезовано фірмою «Аліт» методом піролізу (CVD-синтез) із застосуванням каталізаторів на основі сполук нікелю і магнію [1, 5]. Продукт синтезу ВНТ складається з вуглецевих нанотрубок, металевих і неметалевих домішок, аморфного вуглецю. Досліджували зразки ВНТ після видалення каталізатора з продукту піролізу. ВЕР обробка зразків ВНТ проведена в Інституті імпульсних процесів і технологій НАН України (м. Миколаїв). Енергетичні і технологічні параметри обробки становили: інтегральна енергія розрядів 1 МДж при напрузі 50 кВ; концентрація твердої фази в рідині (дистильованій воді) 1:50. Дослідження гранулометричного складу проведено на приладі «SEISHIN LMS-30» в ІНМ ім. В.Н. Бакуля НАН України.

Дослідження структури ВНТ проведені при використанні зображення, які отримані на трансмісійному електронному мікроскопі марки ПЕМ-УМ (дослідження проведені в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут»).

Дослідження термостійкості ВНТ проводили в неізотермічному режимі, застосовуючи метод ДТА, в температурному інтервалі 293 - 1273 К в повітряному середовищі на Дериватографі «Q1500» зі швидкістю нагрівання 10 град / хв (при однакових навішеннях і чутливості) за гравіметричною методикою "Експрес метод 1", що заснована на безперервному нагріванні зразків, при одночасному завантаженні в піч, і послідовному зважуванні після витримки 1 годину при заданих температурах. Дослідження проведені в Київському Національному університеті ім. Тараса Шевченка.

### Результати та їх обговорення

Нашими попередніми дослідженнями показано, що вихідний досліджуваний зразок являє собою порошок гранул («клубків») вуглецевих нанотрубок в більшості діаметром 38,0-25,0 нм, окремі волокна з залишками каталізатора і сажі, графітизованих включень. Деяка кількість аморфного вуглецю розташовується на поверхні самих трубок (рис.1) [6].

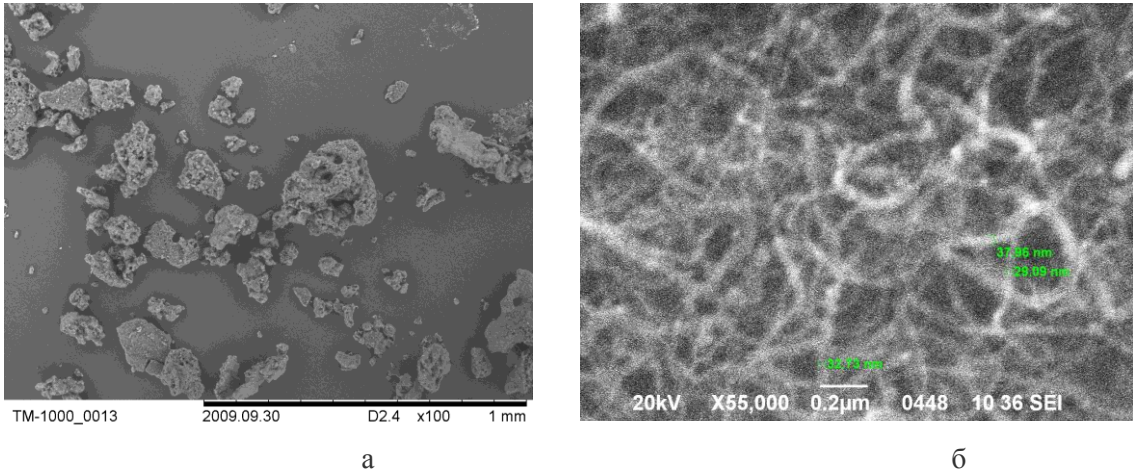


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення гранул порошку ВНТ (а) та окремих ВНТ (б).

Порошок вуглецевих нанотрубок після ВЕР обробки був піддан седиментаційному поділу на три фракції. Гранулометричну характеристику зразків наведено на рис.2

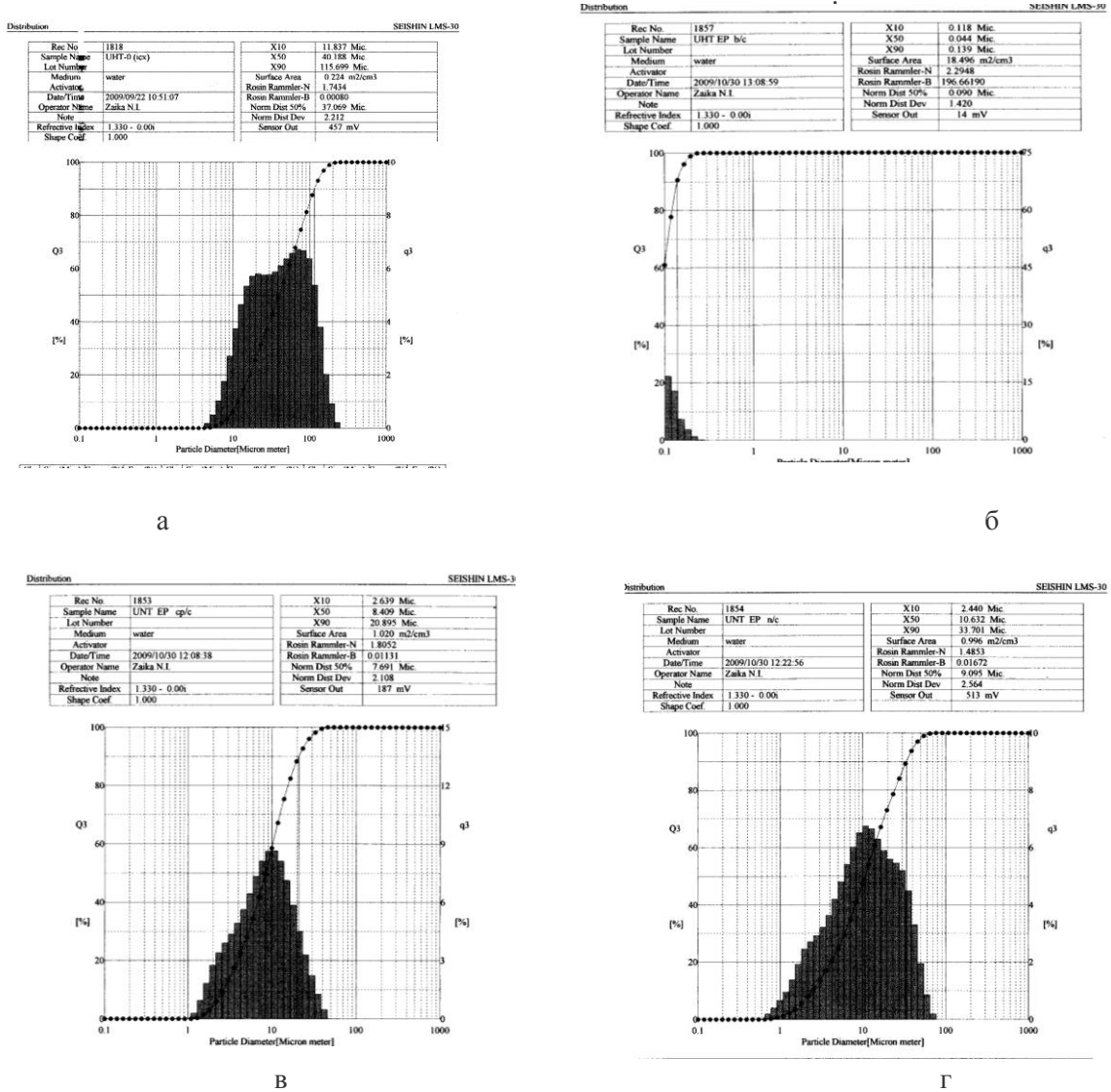


Рис. 2. Гранулометрична характеристика вихідного зразка ВНТ (а), зразка ВНТ після ВЕР обробки та седиментації: верхній шар (б), середній шар (в), нижній шар (г).

З рис.2. видно, що матеріал розподіляється в 3-х шарах. У верхньому шарі концентруються частки (до 5 % маси) з діапазоном розмірів 0,118-0,139 мкм (рис.2 б), в середньому шарі (60,0% маси) з діапазоном розмірів 2,639-20,895 мкм (рис.2 в), в нижньому шарі (35,0 % маси) з діапазоном розмірів 2,44-33,701 мкм (рис.2 г).

На рис.3 представлено розподіл за розмірами частинок матеріалу після ВЕР обробки в порівнянні з розподілом частинок вихідного матеріалу. Розподіл частинок матеріалу після ВЕР обробки отримано шляхом розрахунку виходу частинок заданого розміру відповідно до розподілу маси матеріалу в кожному шарі. Вісь X представлена в логарифмічному масштабі. На осі проти відповідних логарифмічних величин написані значення розмірів частинок.

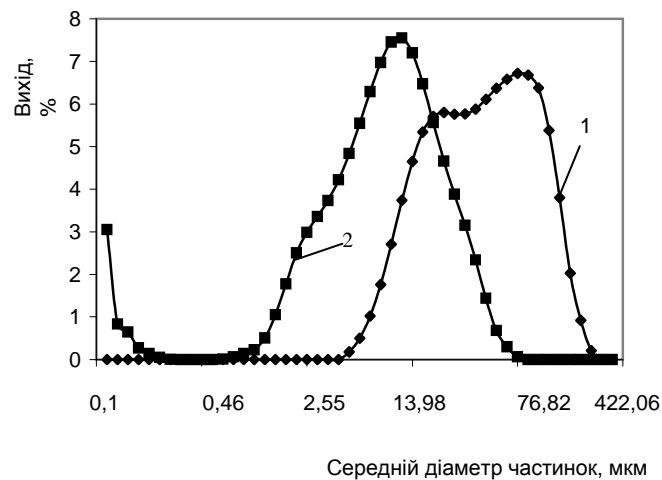
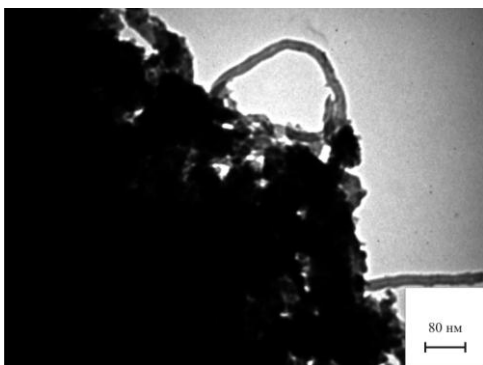


Рис. 3. Гранулометрична характеристика зразка ВНТ вихідного (1), після ВЕР обробки (2).

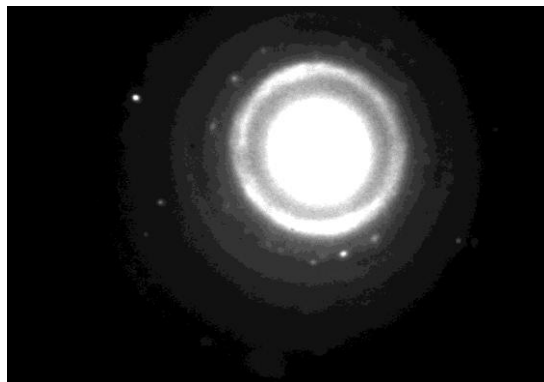
Проаналізувавши дані, представлені на рис. 2 можна зробити висновок, що в результаті ВЕР обробки сталося, як і слід було очікувати, подрібнення матеріалу. Середній розмір частинок вихідного матеріалу становив 40,188 мкм і основна маса його (понад 90 %) концентрувалася в діапазоні розмірів від 11,84 до 115,70 мкм. Середній розмір частинок після ВЕР обробки становить 8,41 мкм. Матеріал концентрується в діапазоні від 2,64 до 20,90 мкм. Подальше дослідження проводилося на зразку ВНТ після ВЕР обробки, виділеного при седиментації в середній шар.

Методами електронної мікроскопії були досліджені зразки вихідного матеріалу ВНТ і ВНТ після ВЕР обробки і подальшої седиментації. Дослідження проведені в НТУ України «Київський політехнічний інститут».

У вихідному зразку ВНТ (рис. 4) спостерігається велика кількість домішок.



а



б

Рис. 4. Мікроструктура вихідного зразка ВНТ (а), його електронна дифракція (б)

Основна частина домішок - аморфний вуглець, що підтверджується електронною дифракцією (рис. 4 б). На дифракційній картині спостерігається інтенсивне гало, яке відповідає наявності аморфного вуглецю. Також присутні кільцеві рефлекси від вуглецевих нанотрубок. На рис.5. представлений зразок ВНТ після ВЕР обробки і подальшої седиментації (середній шар).

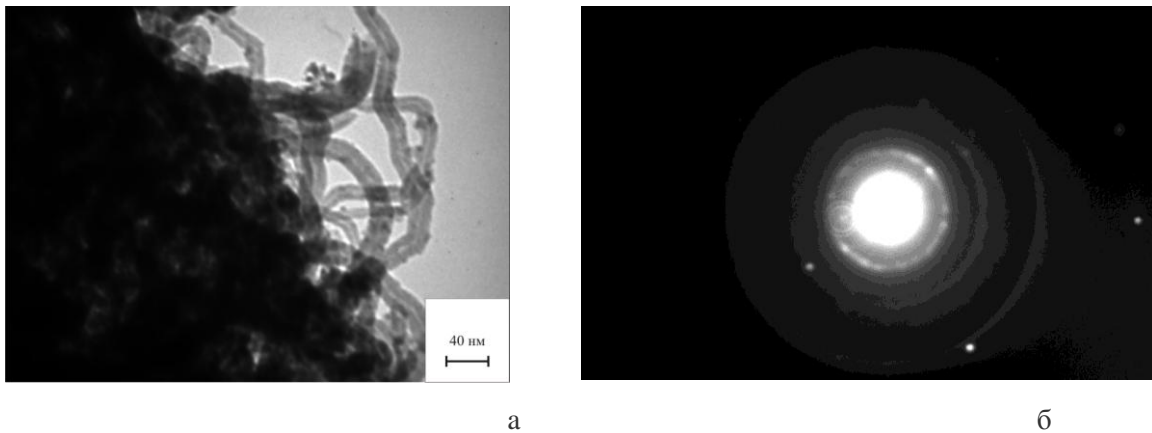


Рис. 5. Мікроструктура зразка ВНТ після ВЕР обробки і подальшої седиментації (середній шар) (а), його електронна дифракція (б).

У препараті зареєстровано наявність вуглецевих нанотрубок з наступними параметрами:  
 - діаметр нанотрубок - 20 - 30 нм;  
 - товщина стінки - 7 - 10 нм.

У ВНТ до ВЕР обробки подібні структури не були виявлені, можливо, через присутність значної кількості аморфного вуглецю.

На дифракційній картині ВНТ після ВЕР обробки та седиментації (середній шар) (рис.5б) спостерігається зменшення інтенсивності гало аморфного вуглецю і підвищення інтенсивності рефлексів від ВНТ, що відповідає збільшенню кількості ВНТ в порівнянні з вихідним зразком. Таким чином, в результаті ВЕР обробки «клубки» нанотрубок руйнуються і з'являється можливість визначити розмір окремих структурних складових (рис.6).

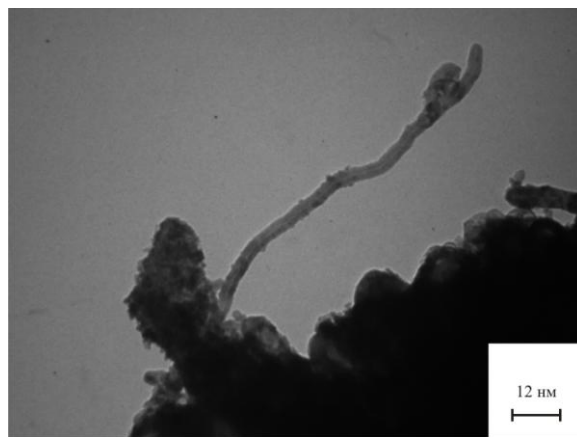


Рис.6. Структурні складові ВНТ після ВЕР обробки і подальшої седиментації.

Діаметр нанотрубки, представленої на рис. 8 становить 4,2 нм. У препараті присутні багатостінні і одностінні нанотрубки в співвідношенні ~ 4:1.

Термогравіметричні дослідження показали, що стійкість до окислення киснем повітря у вихідного і обробленого зразків розрізняється (рис.7).

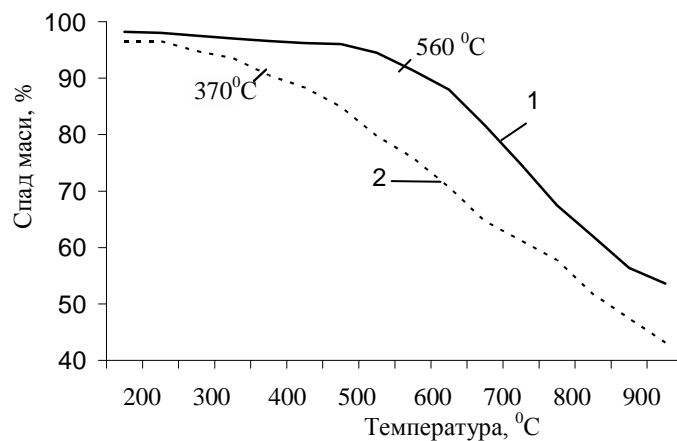


Рис.7. Термограми (крива TG) зразків ВНТ до (1) і після ВЕР обробки (2)

Порівнюючи хід кривих TG для вихідного (рис.7, крива 1) і ВЕР обробленого зразка (рис.7, крива 2) видно, що температура початку окислення вихідного порошку становить  $560^{\circ}\text{C}$ , а після ВЕР обробки вона складає  $370^{\circ}\text{C}$ . Швидкості окислення зразків (збиток маси зразків) істотно розрізняються. Результати лінійної апроксимації ( $y = ax + b$ ) кривих в температурних інтервалах  $200\text{-}600^{\circ}\text{C}$  і  $600\text{-}1000^{\circ}\text{C}$  наведені в таблиці 1.

Як впливає з отриманих результатів, окислення зразків відбувається в 2 стадії. Швидкість окислення вихідного зразка в температурному інтервалі  $200\text{-}600^{\circ}\text{C}$  в 12 разів нижче, ніж в інтервалі  $600\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ . А зразка після ВЕР обробки - лише в 2 рази. В температурному інтервалі  $200\text{-}600^{\circ}\text{C}$  зразок після ВЕР обробки в 5 разів швидше окислюється, ніж вихідний, після  $600^{\circ}\text{C}$  швидкість окислення зразків розрізняється незначно.

Таблиця 1.

Результати лінійної апроксимації кривих TG

Температурний інтервал, $^{\circ}\text{C}$	Вихідний зразок		Матеріал після ВЕР обробки		Різниця швидкості окислення
	Коефіцієнти				
	a	b	a	b	
200-600	-0,0096	100,34	-0,0472	162,06	$a_{\text{ВЕР}}/a_{\text{вих}}=4,96$
600-1000	-0,1164	108,32	-0,0924	130,62	$a_{\text{ВЕР}}/a_{\text{вих}}=0,79$

Ймовірно, більш активне окислення зразка після ВЕР обробки можна пояснити збільшенням поверхні гранул до 5 разів, від  $0,224\text{ м}^2/\text{см}^3$  у вихідного зразка до  $1,020\text{ м}^2/\text{см}^3$  у зразка після ВЕР обробки та седиментації (середній шар).

Таким чином, експериментально встановлено, що в результаті ВЕР обробки при максимальному тиску в каналі розряду  $\sim 300\text{ МПа}$  і інтегральній енергії обробки  $1\text{ МДж}$  спостерігається значне (в 5 разів) збільшення площі поверхні гранул порошку і зниження його термостійкості. Застосовуючи седиментацію після ВЕР обробки можна отримати гранули ВНТ трьох діапазонів розмірів:  $0,118\text{-}0,139\text{ мкм}$ ;  $2,639\text{-}20,895\text{ мкм}$ ;  $2,44\text{-}33,701\text{ мкм}$  із зменшеним вмістом аморфного вуглецю в середньому шарі в порівнянні з вихідним матеріалом. На закінчення автори приносять подяку співробітниці Київського Національного університету ім. Тараса Шевченка Цапюк Г.Г. за співпрацю та допомогу при дослідженні термостійкості зразків.

1. Ткачев А. Г., Золотухин И. В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур.—М.: Машиностроение, 2007.—316 с.
2. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
3. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: Учеб. пособие. – М.: Логос, 2006. – 376 с.

4. Новак Д.С., Березенко Н.М., Шостак Т.С., Пахаренко В.О., Богатирьова Г.П., Олійник Н.О., Базалій Г.А. Струмопровідні нанокompозити на основі поліетілену // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сборник научных трудов. Киев.-2011.- Вып.14.- С. 394-398.
5. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Basaliy G. A. Investigation of kinetic of hydrogen electrochemic oxidation on nanocarbon materials / Hydrogen mater. sci. and chem. of carbon nanomater. ICHMS 2009.— К.: АНУ, 2009. – Р. 866-869.
6. Богатырёва Г.П., Маринич М.А., Базалій Г.А., Ильницкая Г.Д., Билоченко В.А., Цыба Н.Н. Исследование влияния химических обработок на физико-химические свойства углеродных нанотрубок // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сборник научных трудов. – Выпуск 13. – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2010. – С. 326-331.