

PACS numbers: 61.48.-с, 62.23.Pq, 66.70.Lm, 68.37.Lp, 72.80.Tm, 81.07.Wx, 81.40.Rs

Электропроводящие композиционные материалы на основе оксидов металлов и углеродных наноструктур

А. А. Володин, А. Д. Золотаренко*, А. А. Бельмесов, Е. В. Герасимова, Д. В. Щур*, В. Р. Тарасов, С. Ю. Загинайченко*, С. В. Дорошенко*, Ан. Д. Золотаренко*, Ал. Д. Золотаренко*

*Институт проблем химической физики РАН,
просп. Акад. Семенова, 1,*

142432 Черноголовка, Московская область, Россия

**Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

В статье отображены результаты по исследованию композитов на основе керамических и углеродных наноматериалов, обладающих улучшенными функциональными свойствами. Было показано, что углеродные наноструктуры могут быть использованы для создания сорбентов водорода, электрокатализаторов топливных элементов и как модифицирующие добавки в композиционные материалы. Были получены нанодисперсные порошки металлов и их оксидов, а также созданы углерод-керамические композиты. Было показано, что функциональные свойства таких композитов существенно зависят от строения и метода получения углеродного материала. Так, в качестве носителей катализатора были использованы коаксиально-конические углеродные нановолокна, а для композиционных сорбентов водорода — плоскопараллельные нановолокна; в качестве укрепляющих добавок к полимерам — коаксиально-цилиндрические углеродные нанотрубки. Было показано, что даже добавки 1–2% мас. углеродных нанотрубок или нановолокон значительно улучшают электропроводность и теплопроводность.

У статті відображено результати з дослідження композитів на основі керамічних і вуглецевих наноматеріалів, які мають поліпшені функціональні властивості. Було показано, що вуглецеві наноструктури можуть бути використані для створення сорбентів водню, електрокатализаторів паливних елементів і як модифікувальні добавки в композиційні матеріали. Було одержано нанодисперсні порошки металів та їх оксидів, а також створено вуглець-керамічні композити. Показано, що функціональні властивості таких композитів істотно залежать від будови і методи одержання вуглецевого матеріалу. Так, в якості носіїв катализатора було викорис-

тано коаксіально-конічні вуглецеві нановолокна, а для композиційних сорбентів водню — плоскопаралельні нановолокна; в якості зміцнювальних добавок до полімерів — коаксіально-циліндричні вуглецеві нанотрубки. Було показано, що навіть добавки 1–2% мас. вуглецевих нанотрубок або нановолокон значно поліпшують електропровідність і теплопровідність.

During the work, composites based on ceramic and carbon nanomaterials with improved functional properties were created, and as shown, the carbon nanostructures can be used to fabricate the sorbents of hydrogen, fuel-cell electrocatalysts, and modifiers in composite materials. Nanopowders of metals and metal oxides are obtained, and the carbon–ceramic composites are fabricated. As shown, the functional properties of such composites are strongly dependent on both the structure and the method of obtaining carbon material. As carriers of catalyst, the coaxial-conical carbon nanofibers are served, and for composite sorbents of hydrogen, plane-parallel nanofibers are used; as hardening additives to polymers, coaxial-cylindrical carbon nanotubes are applicable. As shown, even small additions (1–2 wt.%) of carbon nanotubes or nanofibers significantly improve both electrical conduction and thermal conduction.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, углерод-керамические нанокompозиты, электропроводность, каталитическая активность.

(Получено 1 декабря 2014 г.)

1 ВВЕДЕНИЕ

Композиты на основе керамики и углеродных материалов имеют обширную область применения в современной промышленности [1–5]. Определённый интерес представляет использование углеродных нанотрубок в качестве модифицирующих компонентов. Таким образом, высокая теплопроводность нанотрубок позволяет предположить, что их введение в керамический материал, даже в небольших количествах, позволит улучшить теплопроводность и устойчивость к тепловому удару [2]. Электропроводность таких композитов может быть полезна для создания различных электрохимических устройств [3]. Исходя из выше изложенного, композитные системы с введёнными углеродными наноматериалами, обладающие такими проводящими свойствами, будут более востребованы, чем керамический материал.

При производстве электропроводящих композитов с диэлектрической матрицей и проводящего наполнителя особое значение имеет собственная проводимость частиц наполнителя, количество впрыскиваемого наполнителя, а также форма частиц наполнителя. В настоящее время исследуются, огромное количество композитов на основе Al_2O_3 [4–8], Si_3N_4 [8, 9], SiC [10], SiO_2 [11], TiO_2 [12–14],

ZnO [14, 15], TiN [16], ZrO₂ [17] и т.д. Также в качестве наполнителей используются сажа, нановолокна, многостенные и одностенные нанотрубки и графеновые структуры [4–20].

Для создания высокопроизводительных композиционных материалов необходимо ввести добавки, которые будут либо улучшать свойства основного материала, либо сохраняют их неизменными. Поэтому, для достижения наилучшего эффекта необходимо ввести минимальное количество добавок, которые дают новые свойства композитам. В литературных данных исследованных нами, содержание углеродных материалов в композитах варьировалось от одного процента до нескольких десятков процентов. В связи с этим, одной из проблем является определение минимального содержания наноструктурированного углерода в композитном материале, который обеспечивает требуемые свойства.

Поэтому исследования в этой работе были направлены на получение и исследование углерод-оксидных композитов на основе Al₂O₃ и TiO₂, а так же на изучение зависимости удельной проводимости композитов от условий их формирования и типа углеродных наноструктур (УНС).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались порошки TiO₂ (анатаз и рутил фазы) и гамма Al₂O₃. Для формирования композитов были получены углеродные нановолокна диаметром 100–200 нм, многостенные нанотрубки диаметром 10–50 нм, а также одностенные нанотрубки диаметром 5–10 нм. Углерод-керамические композиционные материалы были получены путём смешивания углеродных наноструктур оксидов металлов в планетарной шаровой мельнице. Такие параметры, как скорость вращения мельницы, время вращения мельницы, вид и процентное содержание УНС, варьировались.

Структура и фазовый состав образцов исследовались просвечивающей электронной микроскопией, для изучения поверхности композитов, использовалась сканирующая электронная микроскопия, элементный состав определялся рентгеновским микроанализатором, термогравиметрический анализ образцов проводили на приборе STA 409C LUXX. Для измерения удельной площади поверхности был использован анализатор QUADRASORB SI. Электрическая проводимость материалов была определена на потенциостате P-30S (Elins Co). В работе использовали четырёх- и двухзонные ячейки с электродами 0,5 и 0,3 см в диаметре. Кроме того, на поверхность полученного композита осаждались платиновые кластеры, и исследовалась их электрокаталитическая активность при восстановлении кислорода. Испытания проводились на катодном электроде модели топливного элемента.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании зависимости проводимости углерод-керамических композитов от процентного содержания углеродных наноматериалов в них были получены композиты, содержащие от 1 до 5% мас. УНТ. Для достижения однородности этих композитов была использована планетарная шаровая мельница. При исследовании с помощью электронной микроскопии в смесях содержащих 1 и 2% мас. УНТ, — углеродные наноструктуры практически не наблюдались, а с 3% мас. УНТ были обнаружены в виде пучков и отдельных нанотрубок (рис. 1). При содержании 5% мас. УНТ между частицами оксида присутствовало наибольшее количество нанотрубок. Такая картина наблюдалась как в случае с оксидом алюминия, так и



Рис. 1. Микрофотография композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{МУНТ}$, содержащего 3% вес. УНС.

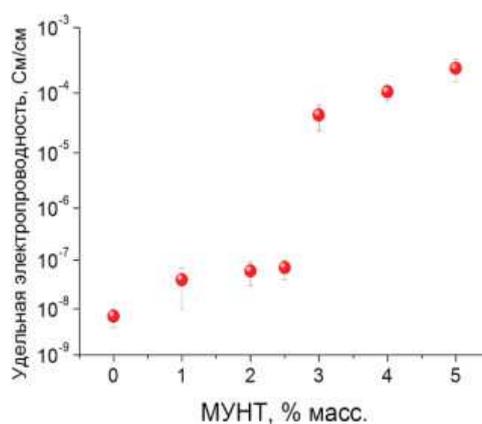


Рис. 2. Зависимость проводимости композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{МУНТ}$ от массового содержания углеродных нанотрубок в нём.

оксидом титана.

При исследовании электропроводности композитов на основе Al_2O_3 с различным содержанием углеродных нанотрубок показали, что зависимость носит экспоненциальный характер.

Так при содержании УНТ 1–2% мас. электропроводность остаётся практически неизменной, и составляет около $5 \cdot 10^{-8}$ См/см. При увеличении содержания нанотрубок до 5% мас., проводимость увеличивается до $3 \cdot 10^{-4}$ См/см, резкое же увеличение проводимости наблюдается при $4,5 \cdot 10^{-5}$ См/см, в композите содержащем 3% мас. УНТ (рис. 2). Исследование композитов на основе TiO_2 содержащих 3% мас. УНТ, так же показало резкое изменение значения проводимости с $5 \cdot 10^{-5}$ См/см для 1–2% мас. до $2,2 \cdot 10^{-3}$ См/см, а для 4% и 5% мас. УНТ — $2,2 \cdot 10^{-2}$ См/см (рис. 3).

Для подбора оптимальных условий обработки полученных композитов в планетарной шаровой мельнице, в дальнейшем использовались композиты с 3% мас. углеродных нанотрубок. Эксперименты показали, что высокая проводимость измельчённых композитов достигается в течение 30 мин при скорости 100 оборотов в минуту (рис. 4). Дальнейшее увеличение времени или числа оборотов приводит к разрушению углеродных нанотрубок и, следовательно, уменьшению проводимости.

При исследовании электропроводности композитов в зависимости от типа углеродных наноструктур, было установлено, что композиты с многостенными углеродными нанотрубками имеют лучшую теплопроводность, проводимость же композитов с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) оказалась хуже на два порядка, а композиты с углеродными нановолокнами (УНТ) имели худшую проводимость (рис. 5).

Для детального описания условий формирования углерод-оксидных композитов в планетарной шаровой мельнице также была определена величина деформационного воздействия на материал при проведении механической обработки методом тест-объектов и рассчитана энергия, переданная образцам в процессе помола [21]. Данный метод использует универсальную величину, которая позволяет не зависеть от типа используемой мельницы и существенно облегчает производство и оптимизацию процессов формирования композиционных материалов в условиях различных аппаратов измельчения и смешивания.

Как оказалось наибольшей удельной электропроводностью ($4,5 \cdot 10^{-3}$ См/см) обладают образцы композита TiO_2 –УНТ, полученные при механическом воздействии 76 Дж/г (рис. 6). Дальнейшее увеличение нагрузки и времени обработки приводит к снижению удельной электропроводности, что, очевидно, связано с измельчением оксида и разрушением углеродных нанотрубок. Данное предположение подтверждается значениями удельной поверхности

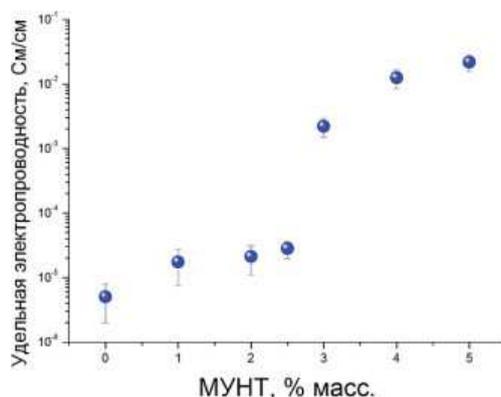


Рис. 3. Зависимость проводимости композитов $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$ от массового содержания углеродных нанотрубок в нём.

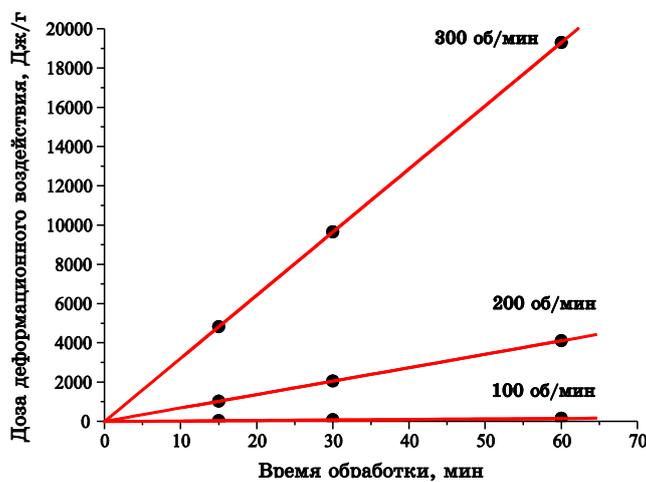


Рис. 4. Зависимости доз деформационного воздействия от времени механической обработки при разных нагрузках на образец.

композитов, которые изменяются от $55 \text{ м}^2/\text{г}$ для композитов, полученных при 38 Дж/г , до $80 \text{ м}^2/\text{г}$ для композитов, полученных при $9,6 \text{ кДж/г}$. Похожая картина наблюдается и в случае использования композитов на основе оксида алюминия.

Для оценки эффективного использования композита $\text{TiO}_2\text{-УНТ}$ в качестве носителя катализаторов в электрохимических устройствах использовались образцы $\text{Pt/TiO}_2\text{-УНТ}$ с различным содержанием углеродных нанотрубок; их электрокаталитическая активность исследовалась при помощи специального электрода в модели топливного элемента.

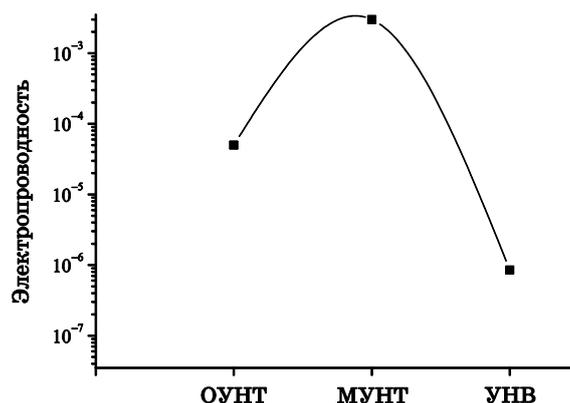


Рис. 5. Зависимость электропроводности композита $\text{TiO}_2/\text{УНС}$ (3% мас.) от типа углеродных наноструктур, содержащихся в нём. Так, электропроводность композита $\text{TiO}_2/\text{УНВ}$ составляла $8,5 \cdot 10^{-7}$ См/см, композита $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ См/см, а $\text{TiO}_2/\text{ОУНТ}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ См/см.

Согласно сканирующей электронной микроскопии частицы платины распределены по поверхности оксида титана равномерно, а энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показала, что содержание платины составляет 10% мас. образца. Средний размер частиц находится в диапазоне 5–10 нм (рис. 7).

Вольт-амперные характеристики композита $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-УНТ}$ с различным содержанием углеродных нанотрубок показаны на рис. 8, так композит с 5% вес. МУНТ является наиболее эффективным, а композит содержащий 3% мас. УНТ имеет более низкие вольт-амперные характеристики при 100–500 мВ, в связи с малым содер-

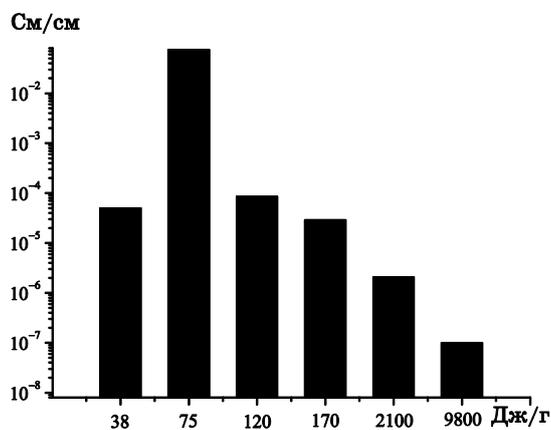


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности композита МУНТ/ TiO_2 от дозы деформационного воздействия на образцы.

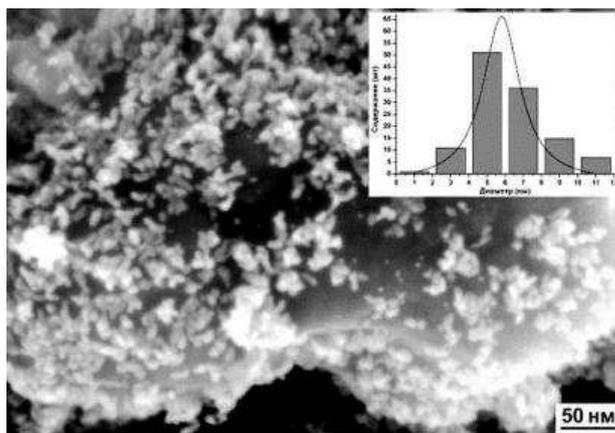


Рис. 7. Электронная микрофотография диоксида титана с нанесёнными на него кластерами платины и гистограмма распределения платиновых частиц по размерам.

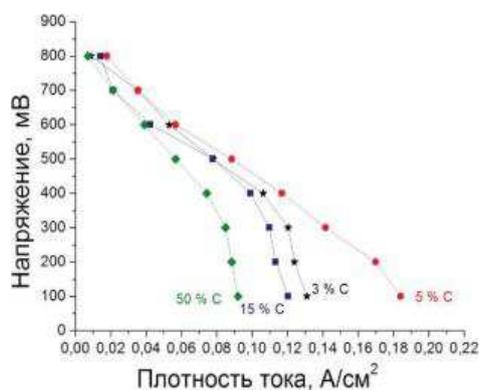


Рис. 8. Вольт-амперные характеристики композитов Pt/TiO₂-УНТ с различным массовым содержанием углеродных нанотрубок.

жанием протяжённых углеродных наноструктур, обеспечивающих транспорт электронов. В образцах с 15 и 50% мас. УНТ наблюдается низкая эффективность Pt-катализатора, это может быть связано с затруднённым контактом в реакционной среде в связи с большим количеством углеродного материала.

По литературным данным, сферические частицы проводящей фазы и сферические частицы непроводящей матрицы, имеющие один размер, обеспечивают проводимость композита при соотношении фаз на уровне 50%. В случае эллипсоидальных проводящих частиц их содержание сводится к 20–30%. Для нитевидных частиц, эта величина, как правило, менее 10%. В случае композиционных

материалов, полученных путём синтеза углеродных наноструктур непосредственно на порошке матрицы, по-видимому, существует плотный контакт как между углеродными нанотрубками, так и между углеродными нанотрубками и частицами оксида.

4. ВЫВОДЫ

В ходе работы были определены оптимальные условия для формирования оксид-углеродного композита путём обработки смеси оксидов металла с углеродными наноматериалами в планетарной шаровой мельнице. Были определены зависимости электропроводности композитов от содержания углеродных наноматериалов (1–5% вес.). Установлено, что добавление 3% мас. УНТ в оксиды приводит к резкому увеличению электрической проводимости: от $5,0 \cdot 10^{-8}$ до $2,8 \cdot 10^{-4}$ См/см для Al_2O_3 и от $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,2 \cdot 10^{-2}$ См/см для TiO_2 . Было показано, что углерод-оксидные композиты являются перспективными носителями катализаторов электродных процессов в электрохимических устройствах. Было обнаружено, что композит Pt/ TiO_2 -УНТ, содержащий 5% вес. УНТ имеет лучшую каталитическую активность в восстановлении кислорода, в модели топливного элемента.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *ASM Handbook: Vol. 21. Composites* (Eds. D. B. Miracle and S. L. Donaldson) (Materials Park, OH: ASM International: 2001).
2. J. A. Arsecularatne and L. C. Zhang, *Recent Patents on Nanotec.*, **1**: 176 (2007).
3. D. Eder, *Chem. Rev.*, **110**: 1348 (2010).
4. Ю. В. Благовещенский, К. В. Ван, А. А. Володин, В. М. Кийко, А. А. Колчин, Н. И. Новохватская, В. Р. Тарасов, А. Н. Толстун, *Композиты и наноструктуры*, **1**: 30 (2010).
5. В. Р. Tarasov, V. E. Muradyan, and A. A. Volodin, *Russ. Chem. Bull.*, **60**: 1261 (2011).
6. Yu. Fan and L. Wang, *Carbon*, **48**: 1743 (2010).
7. A. M. Bondar and I. Iordache, *J. Optoelectronics and Adv. Mater.*, **8**: 631 (2006).
8. F.-H. Su, Zh.-Zh. Zhang, and K. Wang, *Composites. Part A*, **37**: 1351 (2006).
9. B. Fényi, N. Hegman, and F. Wéber, *Processing and Application of Ceram.*, **1–2**: 57 (2007).
10. G.-B. Zheng, H. Sano, and Y. Uchiyama, *Composites. Part B*, **42**: 2158 (2011).
11. S. Q. Guo, R. Sivakumar, H. Kitazawa, and Y. Kagawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**: 1667 (2007).
12. J. Yu, J. Fan, and B. Cheng, *J. Power Sources*, **196**: 7891 (2011).
13. О. Ю. Иваньшина, М. Е. Тамм, Е. В. Герасимова, *Inorg. Mater.*, **47**: 618 (2011).
14. C. Martínez, M. Canle, and M. I. Fernández, *Appl. Catal. B: Environmental*, **102**: 563 (2011).

15. X. L. Li, C. Li, and Y. Zhang, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**: 1836 (2010).
16. L. Q. Jiang and L. Gao, *J. Mater. Chem.*, **15**: 260 (2005).
17. S. L. Shi and J. Liang, *J. Appl. Phys.*, **101**: 023708 (2007).
18. Zh.-Sh. Wu, G. Zhou, and Li.-Ch. Yina, *Nano Energy*, **1**: 107 (2012).
19. В. Р. Тарасов, В. Е. Мурадян, А. А. Володин, *Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах* (Минск: Издательский центр БГУ: 2011).
20. А. А. Володин, Д. В. Чигирев, А. Д. Золотаренко, Д. В. Шур, В. Р. Тарасов, *Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах* (Минск: Издательский центр БГУ: 2011).
21. П. Ю. Бутягин, А. Н. Стрелецкий, *Физика твердого тела*, **47**, вып. 5: 830 (2005).

REFERENCES

1. *ASM Handbook: Vol. 21. Composites* (Eds. D. B. Miracle and S. L. Donaldson) (Materials Park, OH: ASM International: 2001).
2. J. A. Arsecularatne and L. C. Zhang, *Recent Patents on Nanotec.*, **1**: 176 (2007).
3. D. Eder, *Chem. Rev.*, **110**: 1348 (2010).
4. Y. V. Blagoveshchensky, K. V. Van, A. A. Volodin, V. M. Kiyko, A. A. Kolchin, N. I. Novokhatskaya, B. P. Tarasov, and A. N. Tolstun, *Composites and Nanostructures*, **1**: 30 (2010) (in Russian).
5. B. P. Tarasov, V. E. Muradyan, and A. A. Volodin, *Russ. Chem. Bull.*, **60**: 1261 (2011).
6. Yu. Fan and L. Wang, *Carbon*, **48**: 1743 (2010).
7. A. M. Bondar and I. Iordache, *J. Optoelectronics and Adv. Mater.*, **8**: 631 (2006).
8. F.-H. Su, Zh.-Zh. Zhang, and K. Wang, *Composites. Part A*, **37**: 1351 (2006).
9. B. Fényi, N. Hegman, and F. Wéber, *Processing and Application of Ceram.*, **1–2**: 57 (2007).
10. G.-B. Zheng, H. Sano, and Y. Uchiyama, *Composites. Part B*, **42**: 2158 (2011).
11. S. Q. Guo, R. Sivakumar, H. Kitazawa, and Y. Kagawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**: 1667 (2007).
12. J. Yu, J. Fan, and B. Cheng, *J. Power Sources*, **196**: 7891 (2011).
13. O. Yu. Ivanshina, M. E. Tamm, and E. V. Gerasimova, *Inorg. Mater.*, **47**: 618 (2011) (in Russian).
14. C. Martínez, M. Canle, and M. I. Fernández, *Appl. Catal. B: Environmental*, **102**: 563 (2011).
15. X. L. Li, C. Li, and Y. Zhang, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**: 1836 (2010).
16. L. Q. Jiang and L. Gao, *J. Mater. Chem.*, **15**: 260 (2005).
17. S. L. Shi and J. Liang, *J. Appl. Phys.*, **101**: 023708 (2007).
18. Zh.-Sh. Wu, G. Zhou, and Li.-Ch. Yina, *Nano Energy*, **1**: 107 (2012).
19. В. Р. Тарасов, В. Е. Мурадян, and А. А. Володин, *Fullerenes and Nanostructures in Condensed Matter* (Minsk: Publishing Centre BSU: 2011) (in Russian).
20. А. А. Володин, Д. В. Чигирев, А. Д. Золотаренко, Д. В. Шур, and В. Р. Тарасов, *Fullerenes and Nanostructures in Condensed Matter* (Minsk: Publishing Centre BSU: 2011) (in Russian).
21. P. Yu. Butyagin and A. N. Streletskii, *Fizika Tverdogo Tela*, **47**, Iss. 5: 830 (2005) (in Russian).