

06

Газофазный синтез нового функционального гибридного материала на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных ограниченными нанокристаллами алюминия

© К.В. Кремлев¹, А.М. Объедков¹, Н.М. Семенов¹,
Б.С. Каверин¹, С.Ю. Кетков¹, С.А. Гусев²,
П.А. Юнин², А.И. Елкин³, А.В. Аборкин³

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

² Институт физики микроструктур РАН, Афонино, Нижегородская обл.,
Россия

³ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
Владимир, Россия

E-mail: kkremlev@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 июня 2018 г.

Впервые на поверхность многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) методом МОСVD с использованием триизобутилалюминия в качестве прекурсора проведено осаждение полиэдральных нанокристаллов алюминия. Новый гибридный наноматериал (Al/МУНТ) охарактеризован методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Полученные гибридные материалы Al/МУНТ апробированы в качестве наполнителя для создания объемных композитов на основе сплава AlMg2 методом порошковой металлургии. Показано, что использование в качестве наполнителя Al/МУНТ на 18% повышает твердость композитов по сравнению с исходными МУНТ.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.19.46679.17429

Наночастицы алюминия помимо фундаментальных исследований представляют определенный интерес для различных областей промышленности, так как являются энергетическим материалом с очень высокой реакционной способностью в связи с наличием у них большой

удельной поверхности и высокой энтальпии сгорания [1]. Благодаря физическим и химическим свойствам алюминия, и в особенности наночастиц алюминия, возможно их использование в различных областях, например для приготовления методом порошковой металлургии деталей автомобилей и самолетов, теплоэкранирующих покрытий самолетов, противокоррозионных, проводящих и теплоотражающих красок, проводящих и декоративных пластмасс, в пиротехнике, а также для других приложений [2]. В обзоре [3] рассматриваются методы синтеза наночастиц алюминия с использованием твердофазных, жидкофазных и газофазных процессов. Твердофазные методы включают механическое измельчение в шаровой мельнице и механохимический процесс, жидкофазные методы — лазерную абляцию, метод взрывных проволочек и восстановление в растворе, а газофазные процессы — газофазное испарение металлического алюминия, метод взрывающихся проволочек и процесс лазерной абляции. Эти методы, несмотря на кажущиеся отличия, включают в себя испарение алюминия при высокой температуре с последующим быстрым охлаждением продукта. Малые размеры наночастиц алюминия делают их чувствительными к окислению на воздухе. Обычно толщина оксидного слоя на частице алюминия составляет от 1.7 до 6 nm [3]. Среди недостатков используемых в настоящее время методов синтеза наночастиц алюминия отмечается сильное влияние на свойства наночастиц алюминия чистоты исходного материала и инертного газа. Кроме того, сбор наночастиц алюминия (преимущественно сферической формы) происходит обычно на выходе из реакционной камеры на фильтре в виде агломерированного порошка. Химический способ получения ограненных поликристаллических наночастиц алюминия с использованием низкотемпературного газофазного пиролиза триизобутилалюминия был предложен авторами работы [4]. Наночастицы алюминия в виде серого агломерированного порошка, содержащего сферические и полиэдральные наночастицы, после выхода из реактора собирались на полипропиленовые мембранные фильтры. Повышение температуры в реакторе до 500°C приводило к образованию преимущественно сферических наночастиц алюминия. Известно, что физико-химические свойства металлических наночастиц отличаются от свойств как составляющих их атомов, так и соответствующих массивных материалов и зависят от формы и размеров наночастиц [5]. С другой стороны, углеродные нанотрубки, в том числе и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), обладают хорошей электро-

проводностью, большими удельными площадями поверхности, высокой термической стабильностью и химически инертны [6]. Интеграция двух наноматериалов в гибриды Al/МУНТ позволила бы комбинировать свойства и преимущества обоих компонентов, что может иметь огромный потенциал при применении их в качестве наполнителей для различных композиционных материалов, сплавов, при катализе, хранении энергии и в других областях. Таким образом, в связи с перспективностью прикладных свойств гибридных наноматериалов на основе МУНТ, декорированных наночастицами алюминия, разработка методов их осаждения и исследование их физико-химических свойств являются актуальными.

Цель настоящей работы состоит в синтезе с применением технологии MOCVD (MOCVD — осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений) новых гибридных наноматериалов Al/МУНТ, исследовании полученных образцов наноматериалов различными физико-химическими методами и их апробации в качестве наполнителя алюмоматричных композитов.

Синтез МУНТ проводился по методике, описанной нами ранее в работе [7]. Внешний диаметр МУНТ составлял в среднем около 70 нм. Осаждение наночастиц алюминия на поверхность МУНТ проводилось в горизонтальном кварцевом реакторе с постоянной откачкой продуктов пиролиза. В качестве прекурсора использовался триизобутилалюминий (ТИБА). Навеска МУНТ в количестве 1 г размещалась в специальном вкладыше по центру кварцевого реактора, соединенного с одной стороны с испарителем ТИБА, а с другой — с ловушкой, охлаждаемой жидким азотом, связанной с форвакуумным насосом. Вся система предварительно откачивалась при комнатной температуре форвакуумным насосом. После откачки реактора температура зоны пиролиза ТИБА поднималась до 300°C, а температура испарителя ТИБА — до 70°C. При поступлении паров ТИБА в зону осаждения на поверхности МУНТ происходит их пиролиз и осаждение ограненных кристаллических наночастиц алюминия. Более подробно описание установки и методики осаждения ограненных нанокристаллических частиц алюминия на поверхность МУНТ приведено в патенте [8]. После окончания процесса пиролиза ТИБА реактор охлаждался, напускался аргон и извлекался полученный гибридный наноматериал. Синтезированные таким образом гибридные материалы на основе МУНТ, поверхность которых декорирована ограненными нанокристаллами алюминия, бы-

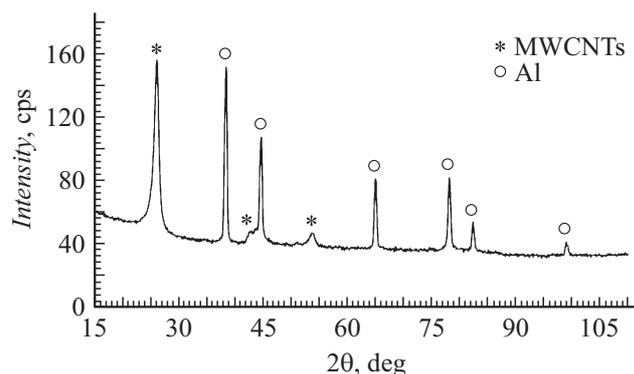


Рис. 1. Дифрактограмма образца гибридного материала Al/МУНТ.

ли исследованы с помощью различных физико-химических методов. Фазовый состав был установлен методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover в геометрии параллельного пучка с зеркалом Гебеля. Для обработки полученных дифрактограмм использовался поставляемый вместе с дифрактометром пакет программ Diffrac.EVA v. 2.0. а в качестве баз данных для проведения фазового анализа — поставляемая вместе с дифрактометром база данных порошковой дифракции PDF-2 release 2011. На рис. 1 представлена дифрактограмма образца гибридного материала Al/МУНТ. По данным рентгенофазового анализа установлено наличие двух фаз в материале образца: фазы МУНТ и кристаллического алюминия, что видно по обнаруженным экспериментальным пикам, изображенным на рис. 1. Однако, несмотря на то что фаза оксида алюминия нами не обнаружена, исключить ее наличие нельзя, так как она может присутствовать в виде аморфной фазы, которую обнаружить дифракционными методами не представляется возможным. Исследование морфологии поверхности синтезированных образцов МУНТ и гибридных материалов Al/МУНТ проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss SUPRA 50 VP и просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМВР) Carl Zeiss LIBRA 200MC.

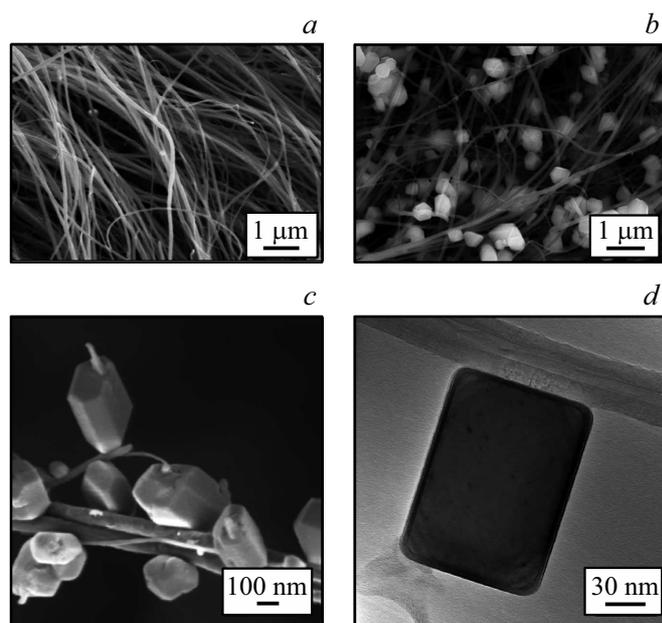


Рис. 2. *a* — СЭМ-микрофотография синтезированных исходных МУНТ, *b, c* — СЭМ-микрофотографии гибридного материала Al/МУНТ, *d* — ПЭМВР-микрофотография гибридного материала Al/МУНТ.

Из представленных на рис. 2, *b–d* микрофотографий видно, что наночастицы алюминия на поверхности МУНТ дистанционно разделены и имеют кристаллическую огранку. Такие наночастицы практически всегда равномерно распределены по поверхности МУНТ и не имеют склонности к образованию агломератов или кластеров. Известно, что алюминий имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку, что соответствует обнаруженным формам нанокристаллов алюминия в гибридном материале Al/МУНТ (рис. 2, *d*). Таким образом, синтезированные методом МOCVD гибридные материалы Al/МУНТ представляют собой нанотрубки с осажденными на их поверхности дистанционно разделенными кристаллическими наночастицами алюминия. Наночастицы алюминия имеют форму октаэдров, кубов и другие простые формы, характерные для кубической сингонии.

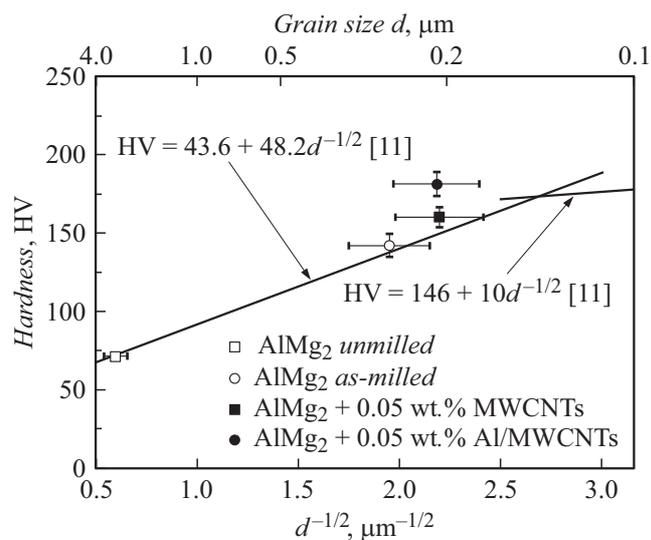


Рис. 3. Зависимость твердости от $d^{-1/2}$ для полученных образцов.

Полученные гибридные материалы Al/МУНТ были апробированы в качестве наполнителя для создания объемных композитов на основе сплава АМг2 методом порошковой металлургии. Механическая обработка порошковой смеси с 0.05 wt.% наполнителя осуществлялась в планетарной мельнице согласно [9]. Гранулометрический, структурно-фазовый состав, морфология и средний размер частиц механически синтезированных композиционных порошков охарактеризованы в работе [10]. Консолидация образцов проводилась спеканием под давлением. На рис. 3 представлена зависимость твердости от размера зерна для образцов, полученных консолидацией матричного материала до и после механической обработки, и композитов, упрочненных МУНТ и Al/МУНТ. Сравнительный анализ данных о твердости консолидированных образцов показывает, что обработка в планетарной мельнице оказывает существенное влияние на твердость. Так, например, средняя твердость образцов, полученных консолидацией матричного материала АМг2, после механической обработки составила 142 HV, что в 2 раза выше, чем твердость образцов исходного АМг2. Введение в порошок

МУНТ повышает среднюю твердость не более чем на 8% до (154 HV), в то время как использование в качестве наполнителя Al/МУНТ ведет к повышению средней твердости образцов на 24% по сравнению с твердостью матричного материала без наполнителя после механической обработки. Кроме того, экспериментальные данные о твердости консолидированных образцов, соотношенные со средним размером зерна, полученные для матричного материала после механической обработки и композитов, содержащих МУНТ, хорошо описываются зависимостью Холла–Петча ($H_0 = 43.6 \text{ HV}$, $k_H = 48.2 \text{ HV} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$) для сплава Al–3Mg после интенсивной пластической деформации [11]. В то же время для объемных композитов, содержащих в качестве наполнителя Al/МУНТ, твердость выше. Поэтому с учетом близких значений среднего размера зерна композиционных образцов после консолидации, а также отсутствия различий в фазовом составе увеличение твердости свидетельствует о положительном влиянии наночастиц алюминия на поверхности МУНТ на механические свойства объемных композитов на основе сплава АМг2.

Работа частично выполнена в рамках госзадания ИМХ РАН (тема 45.8, рег. № АААА-А16-116122110057-9) с использованием оборудования ЦКП „Физика и технология микро- и наноструктур“ (ИФМ РАН). Рентгенофазовый анализ материалов проводился в рамках проекта РФФИ № 18-33-00776.

Список литературы

- [1] *Paskevicius M., Webb J., Pitt M.P., Blach T.P., Hauback B.C., MacA. Gray E., Buckley C.E.* // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 481. N 1-2. P. 595–599.
- [2] *Baladi A., Mamoory R.S.* // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. N 24. P. 7559–7564.
- [3] *Ghorbani H.R.* // *Orient. J. Chem.* 2014. V. 30. N 4. P. 1941–1949.
- [4] *Kaplowitz D.A., Jouet R.J., Zacharian M.R.* // *J. Cryst. Growth.* 2010. V. 312. N 24. P. 3625–3630.
- [5] *Amendola V., Meneghetti M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. N 9. P. 3027–3046.
- [6] *De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H., Hart A.J.* // *Science.* 2013. V. 339. N 6119. P. 535–539.
- [7] *Обьедков А.М., Каверин Б.С., Егоров В.А., Семенов Н.М., Кетков С.Ю., Домрачев Г.А., Кремлев К.В., Гусев С.А., Перевезенцев В.Н., Москвичев А.Н., Москвичев А.А., Родионов А.С.* // *Письма о материалах.* 2012. Т. 2. В. 3. С. 152–156.

- [8] Патент РФ № 2618278 от 03.05.2017. // Реф. бюл. науч.-техн. и патент. информации по углеродным материалам. 2017. № 10. С. 28.
- [9] *Аборкин А.В., Алымов М.И., Киреев А.В., Елкин А.И., Соболюков А.В.* // Рос. нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 7-8. С. 66–70.
- [10] *Aborkin A.V., Sobol'kov A.V., Kireev A.V., Volochko A.T., Izobello A.Yu., Sachkova N.V., Sytshev A.E.* // J. Phys: Conf. Ser. 2018. V. 951. P. 012008.
- [11] *Furukawa M., Horita Z., Nemoto M., Valiev R.Z., Langdon T.G.* // Acta Mater. 1996. V. 44. N 11. P. 4619–4629.