

ВЛИЯНИЕ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ АЗОТЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ КОБАЛЬТА

© 2019 г. С. А. Черняк^{а,*}, А. С. Иванов^а, К. И. Маслаков^а, Р. Ю. Новоторцев^а,
Дж. Ни^б, С. В. Савилов^а, В. В. Лунин^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991 Москва, Россия

^б Университет Сучжоу, Факультет физики и технологии, 215000 Сучжоу, КНР

* e-mail: chernyak.msu@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2019 г.

После доработки 15.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Методом искрового плазменного спекания (ИПС) получены новые материалы на основе азотзамещенных нанотрубок (N-УНТ), на поверхность которых нанесены наночастицы металлического кобальта. Исследована морфология, микроструктура и фазовый состав таких композитов, измерена их электропроводность. Показано, что подбор условий компактизации нанотрубок с кобальтом в условиях ИПС позволяет предотвратить удаление атомов азота из углеродной структуры и существенно увеличить электропроводность исходного материала с 450 См/м у N-УНТ до ~4000 См/м у спеченных образцов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, искровое плазменное спекание, РФЭС, электропроводность

DOI: 10.1134/S0044453719100042

Углеродные нанотрубки (УНТ) – первый структурированный углеродный наноматериал, производимый и используемый в промышленных масштабах. Их широкое применение в таких областях науки и техники, как создание полимерных композитов и одежды нового поколения, катализ, микроэлектроника, накопление и хранение энергии, обусловлено высокой механической прочностью, электропроводностью, химической инертностью, термостабильностью и развитой поверхностью [1]. Немаловажное свойство УНТ – возможность структурной и поверхностной модификации для варьирования характеристик материала. Среди множества способов варьирования свойств нанотрубок можно выделить внедрение в структуру графеновых листов атомов азота с получением N-УНТ. Такой подход позволяет изменять электрохимические свойства материала, формирует электроно-избыточную поверхность, обладающую полярностью, и приводит к появлению каталитической и электрокаталитической активности [2–4].

Один из существенных недостатков УНТ – их низкая насыпная плотность, для увеличения ко-

торой могут применяться разные методики прессыования и спекания. В последнее время для компактизации УНТ внимание исследователей все больше привлекает метод искрового плазменного спекания (ИПС), который заключается в одновременном воздействии на образец высоких давлений и температур [5]. ИПС отличается высокой экспрессностью, так как нагрев образца происходит быстро за счет подачи импульсного постоянного тока. Использование в ИПС для нагрева вещества пропускания импульсов электрического тока позволяет существенно снизить температуру и сократить время спекания по сравнению с обычным спеканием и горячим прессованием. Импульс тока высокой энергии мгновенно порождает искровую плазму при высоких локальных температурах (до 10000°C) между частицами, что приводит к высокоскоростной консолидации порошка.

ИПС часто используется в синтезе различных композитных материалов, в том числе и образцах, в составе которых присутствуют УНТ. В основном нанотрубки используют в качестве добавки, улучшающей физические и химические свойства

композита (электропроводность, прочность, термическую устойчивость и т.п.) [6, 7]. Композиты на матрице из УНТ встречаются гораздо реже. Влияние температуры спекания на свойства композитов и чистых УНТ исследовалось в работах [8–11]. Установлено, что структура УНТ не повреждается в процессе спекания, а при высоких температурах и давлениях возможно образование консолидированного материала. Вместе с тем, исследования по влиянию ИПС на структуру и свойства N-УНТ ранее проведены не были, тогда как известно, что повышенные температуры могут приводить к частичному удалению азота из материала или трансформации одних азотных групп в другие [2, 12].

Декорирование исходных нанотрубок частицами оксидов переходных металлов может приводить к их восстановлению в процессе ИПС и получению 3D-каркасных структур, состоящих из УНТ, на поверхности которых находятся инкапсулированные в углеродную оболочку наночастицы металла [13]. Получаемый материал — компактный, магнитоактивный, может проявлять каталитическую активность, а наличие кобальта значительно повышает электропроводность УНТ. Вместе с тем, в основе такого материала находятся окисленные УНТ, процесс получения которых связан с обработкой исходных нанотрубок азотной кислотой. Такая методика позволяет создать на поверхности УНТ множество центров стабилизации металла, но при этом может нарушить структуру УНТ и уменьшить их длину, что отрицательно повлияет на проводящие свойства.

В данной работе рассмотрена возможность синтеза таких металлоуглеродных композитов на основе кобальта и N-УНТ с сохранением атомов азота в углеродном каркасе. Использование N-УНТ вместо окисленных УНТ позволит, во-первых, исключить экологически небезопасную и длительную стадию обработки нанотрубок окислителем, а во-вторых, даст возможность сохранить длину и целостность нанотрубок. При этом наличие азотных фрагментов на поверхности УНТ может способствовать стабилизации частиц металла при спекании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-УНТ получали методом пиролиза ацетонитрила в присутствии катализатора роста состава Co—Mo/MgO. В трубчатый кварцевый реактор, помещенный в печь, загружали катализатор, а в склянку Дрекселя, подсоединенную к реактору, помещали ацетонитрил. Синтез проводили в течение 5 ч при температуре 750°C, пропуская через ацетонитрил ток азота со скоростью 500 мл/мин. Далее реактор охлаждали в токе азота (300 мл/мин) до 400°C, а затем в атмосфере воздуха до комнат-

ной температуры для удаления аморфных примесей. Очистку от металлических примесей осуществляли кипячением в концентрированном растворе HCl в течение 3 ч при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Конечный продукт промывали дистиллированной водой с использованием колбы Бунзена, на фиксированной в тефлоновом фильтродержателе трековой мембране (ПЭТФ) при пониженном давлении, до нейтрального значения pH. Прекурсор для ИПС-обработки получали методом пропитки. Растворили $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиловом спирте, раствор при постоянном перемешивании прибавляли к N-УНТ. Количество нитрата кобальта рассчитывали, исходя из конечного содержания Co^0 (10 мас. %). Далее смесь упаривали на ультразвуковой бане и сушили при 130°C в муфельной печи в течение 16 ч. После этого образцы отжигали в токе азота 2 ч при 350°C в кварцевом трубчатом реакторе.

ИПС проводили на установке для Labox-625 (Sinterland, Япония) в вакууме 10^{-2} Торр при давлении 30 МПа при температурах 800, 1000 и 1400°C. Время спекания составляло 5 мин, а скорость нагрева и охлаждения ~ 100 К/мин. Для спекания использовали 1–3 г прекурсора, который помещали в графитовую пресс-форму с прокладкой из граффлекса. Спеченные таблетки имели цилиндрическую форму, диаметром 1.5 см. Полученные образцы обозначали как CoNУНТ800, CoNУНТ1000 и CoNУНТ1400.

Морфологию образцов изучали методом сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) с использованием приборов JEOL JSM-6390LA и JEOL 2100F, соответственно. Спектры РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) получали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos, Великобритания) с монохроматическим источником излучения AlK_α ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт). Проходная энергия анализатора составляла 160 эВ для обзорных спектров и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Рентгеновские дифрактограммы регистрировали в диапазоне 2θ от 20° до 70° с использованием автоматического порошкового дифрактометра “STADI-P” производства “STOE GmbH”, установленного в геометрии Брэгга–Брентано, при использовании CuK_α -излучения с длиной волны $\lambda = 1.54060$ Å. Электропроводность таблеток измеряли с использованием лабораторной установки, представляющей собой два латунных электрода диаметром 2.1 мм, сдавливающих пружин и мультиметра V7-78/1 АКПП. Значение электропроводности рассчитывали по формуле $\sigma = L/RS$, где L — толщина образца, R — измеренное сопротивление, а S — площадь контакта между электродом и образцом.

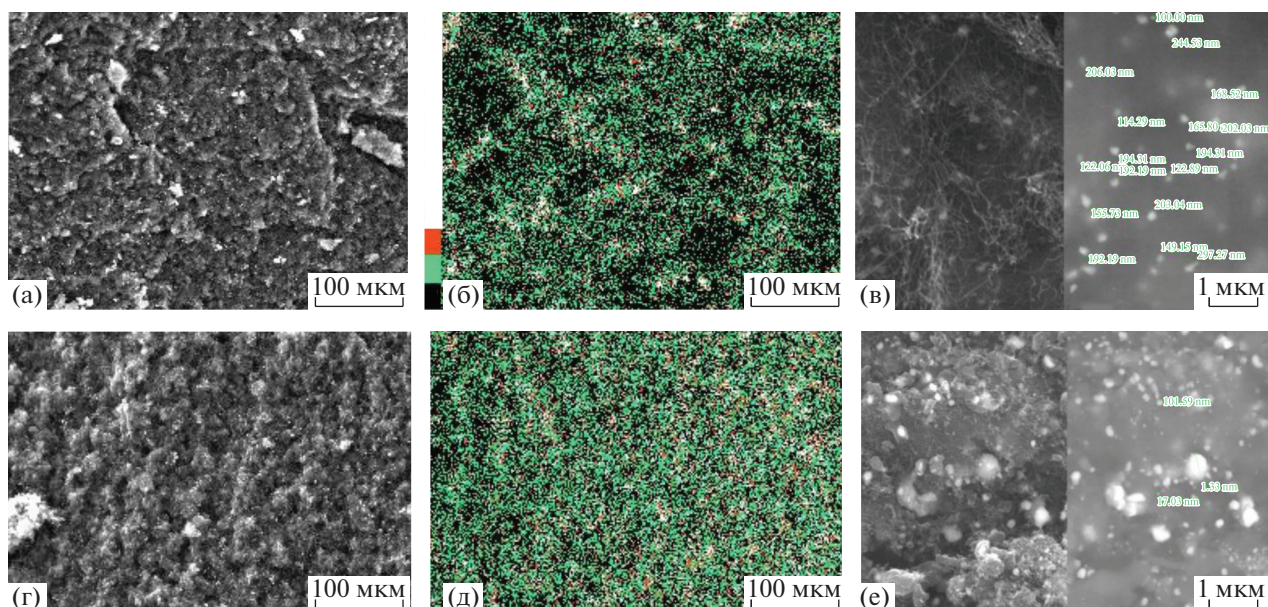


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов Co/N-УНТ800 (а, в) и Co/N-УНТ1000 (г, е), полученных методом ИПС, и карты EDX (б, д) распределения кобальта, соответствующие местам (а) и (г). На микрофотографиях (в) и (г) изображение приведено во вторичных (левая сторона) и в обратно-отраженных (правая сторона) электронах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены микрофотографии СЭМ образцов композитов с N-УНТ, спеченных при 800 и 1000°C. Распределение кобальта по образцу исследовали методом EDX, результаты картирования приведены на рис. 1б, 1д. В образце Co/N-УНТ800 размер частиц металла составляет около 100–200 нм, но, по данным EDX, также встречаются и крупные агломераты диаметром до нескольких мкм. Повышение температуры спекания приводит к большему числу таких крупных кобальтовых агрегатов, и разброс в размерах возрастает (рис. 1д, 1е). При этом, по данным EDX, на макроуровне распределение кобальта в объеме образцов имеет однородный характер.

Образец Co/N-УНТ1400 исследовали методами ПЭМ и СЭМ (рис. 2). Распределение частиц кобальта по размеру в этом образце было наименее однородным из всех исследуемых материалов (рис. 2а), что, по-видимому, связано с усилением ударной волны при повышении интенсивности обработки и увеличением подвижности металла на поверхности N-УНТ при приближении к температуре плавления кобальта (1495°C) [13]. Установлено, что N-УНТ в образце сохраняют свою ячеистую или “бамбукообразную” структуру, несмотря на высокую температуру спекания (рис. 2б), а диаметр кристаллитов металла варьируется в широких пределах: от нескольких нано-

метров до нескольких микрометров (рис. 2а, 2в). При этом частицы кобальта покрыты углеродной оболочкой со структурой графита, толщиной в несколько графеновых слоев (рис. 2г).

Фазовый состав образца Co/NУНТ800 изучали методом РФА. На дифрактограмме (рис. 3) видны максимумы, относящиеся к фазам металлического кобальта, графита из N-УНТ, оксида кобальта (II), а также карбидов молибдена. Последние образуются при синтезе нанотрубок. Размер ОКР металлического кобальта, определенный по формуле Шеррера, составляет ~28 нм, что, в комбинации с данными СЭМ, наглядно демонстрирует разброс в диаметрах металлических частиц от нанометров до микрометров, а также может свидетельствовать о том, что крупные частицы кобальта представляют собой агломераты из более мелких. Металлический кобальт в данном образце, по-видимому, стабилизирован как углеродной, так и оксидной оболочкой, что согласуется с данными [13]. Вместе с тем, размер кристаллитов металла сильно выше, чем в случае спекания кобальта на окисленных УНТ. Скорее всего, азотсодержащие группы на поверхности N-УНТ недостаточно сильно связывают ионы металла на стадии пропитки, а также не препятствуют его миграции в процессе дальнейшего нагрева.

Следует отметить, что количество азотных групп в исходных УНТ (2.8 ат. %, табл. 1) значительно меньше, чем кислородных групп в составе окисленных УНТ (5–8 ат. %, [16]). К тому же, азот на стадии синтеза N-УНТ распределяется по объ-

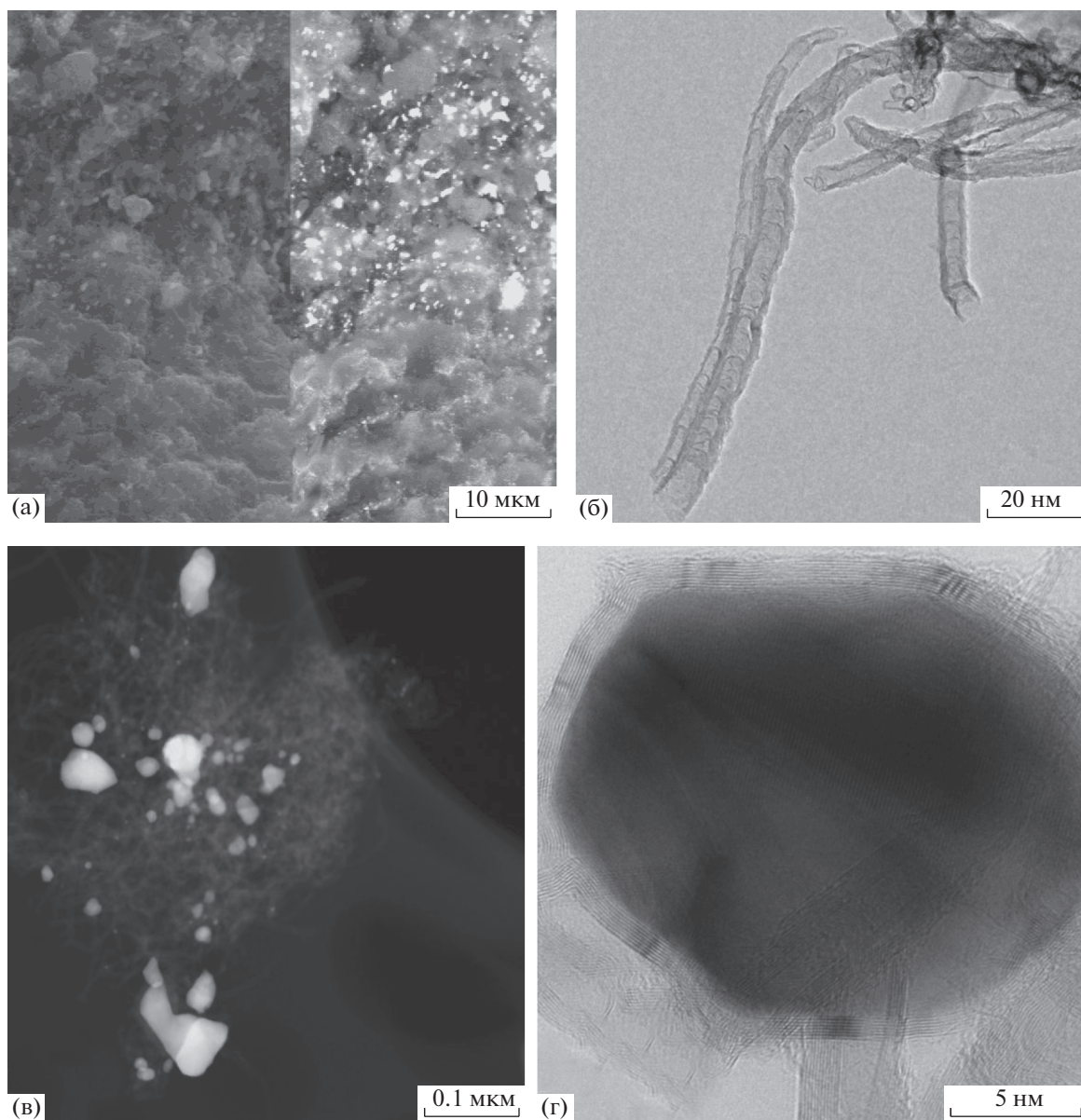


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б–г) образца Co/NUHT1400. На микрофотографии (а) изображение приведено во вторичных (левая сторона) и в обратно-отраженных (правая сторона) электронах.

ему материала, тогда как кислород при окислении обычных УНТ — по его поверхности. Это также может играть роль в пониженной стабильности частиц металла при спекании азотсодержащих образцов.

Известно, что содержание азота падает при нагревании N-УНТ [4], поэтому данный параметр для спеченных образцов контролировали методом РФЭС. Исходные N-УНТ содержали ~2.8 ат. % азота, а в ИПС-обработанных образцах его концентрация снижалась с ростом температуры спекания: 1.4 ат. % для 800°C и 1.1 ат. % для 1000°C (табл. 1). В образце CoNUHT1400 азота обнаруже-

но не было, что свидетельствует о его полном удалении в диапазоне температур 1000–1400°C. При этом форма спектров РФЭС N1s, как и относительное содержание разных форм азота, практически не менялась, за исключением небольшого падения доли пиррольного азота после спекания. По-видимому, это связано с близкими скоростями разложения пиридинового и замещающего азота, а наличие постоянной доли окисленных форм свидетельствует о поверхностном окислении материала при воздействии воздуха после изъятия из пресс-формы. Пиррольная форма азота — менее термически стабильна, что подтверждается ранее полученными результатами [17].

В табл. 2 приведены данные по измерению электропроводности спеченных образцов и их сравнение с исходными N-УНТ, с литературными данными и с образцами на основе окисленных УНТ, обработанных в ИПС при тех же температурах. Заметно, что электропроводность образцов после ИПС значительно выше, чем у исходных N-УНТ, полученных как в данной работе, так и в ранее опубликованных исследованиях. Значение этого параметра для CoNУНТ800 и CoNУНТ1000 также превышает аналогичную величину для спрессованных ориентированных N-УНТ. Такой эффект достигается за счет структурирования углеродной фазы и образования упорядоченных графитовых оболочек вокруг металлических кобальтовых частиц, а сами частицы создают дополнительные контакты между проводниками тока в образце [13].

Электропроводность кобальт-азот-углеродных систем после ИПС оказалась близка и лишь слегка превышала значение для ИПС-обработанных кобальтовых композитов с окисленными УНТ. Несмотря на то, что в случае Co/N-УНТ исходные нанотрубки не подвергались окислению и, таким образом, сохраняли свою целостность (и, следовательно, высокую внутреннюю электропроводность), частицы кобальта в образцах CoNУНТ800 и CoNУНТ1000 крупнее, чем в случае использования окисленных УНТ в работе [13], что, по-видимому, привело к уменьшению числа контактов между проводниками. Наличие заметного количества оксидов кобальта в азотсодержащих образцах могло также повысить контактное сопротивление образца. Тем не менее, наивысшая электропроводность получена именно на азотсодержащем образце, что указывает на эффективность замены окисленных УНТ на N-УНТ.

Таким образом, получен 3D-материал, представляющий собой каркасную структуру из азотсодержащих УНТ, декорированных частицами металлического кобальта, стабилизированных углеродными оболочками. Для синтеза использован метод ИПС. Установлено, что для того, чтобы

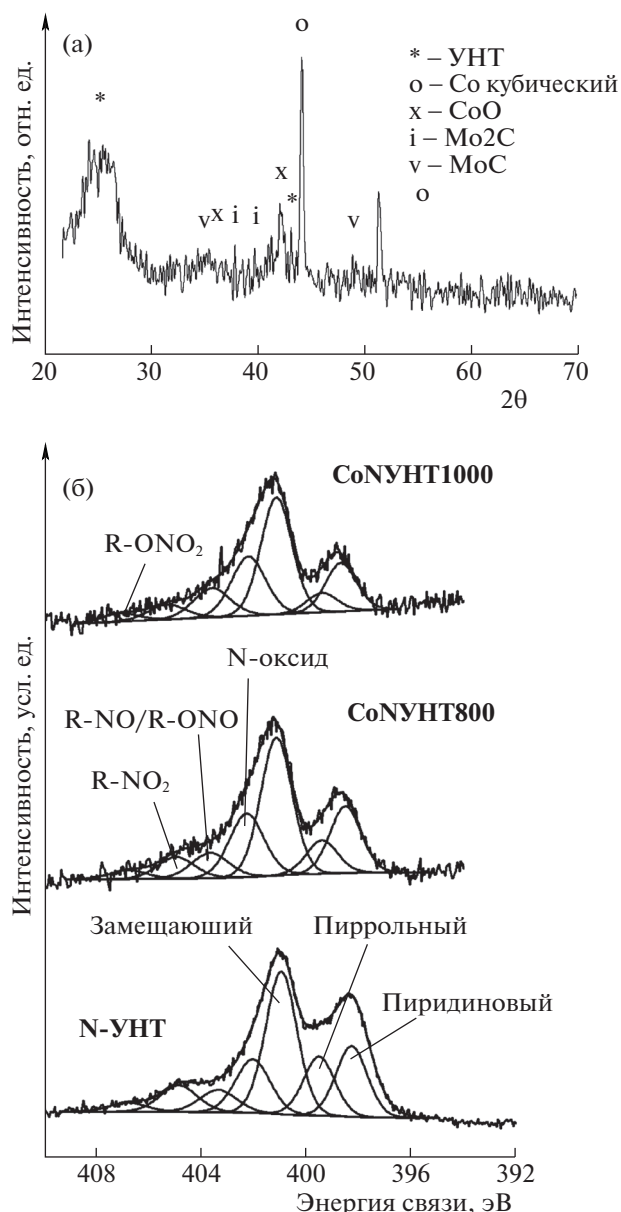


Рис. 3. Дифрактограмма образца Co/NУНТ800 (а) и РФЭС N1s образцов исходных N-УНТ, Co/NУНТ800 и Co/NУНТ1000 (б). Отнесение пиков в спектре N1s проведено на основе работ [2, 14, 15].

Таблица 1. Содержание разных типов азота в исследуемых образцах по данным РФЭС (C_{at} – атомная концентрация в образце, %; C_{rel} – концентрация определенного типа азота относительно его общей атомной концентрации в образце, %)

Тип азота	N-УНТ		CoNУНТ800		CoNУНТ1000		CoNУНТ1400
	C_{at}	C_{rel}	C_{at}	C_{rel}	C_{at}	C_{rel}	
Пиридиновый	0.5	18	0.3	21	0.2	18	0
Пиррольный	0.4	14	0.1	7	0.1	9	0
Замещающий/четвертичный	1.0	36	0.5	36	0.4	36	0
Окисленные формы	0.9	32	0.5	36	0.4	36	0
Всего	2.8		1.4		1.1		0

Таблица 2. Литературные и экспериментально полученные данные по электропроводности исследуемых образцов

Исходные УНТ	Электропроводность, См/м
N-УНТ (ориентированные) [18]	1250
N-УНТ [19]	~500 при 10 МПа
N-УНТ	~450 при 0.4 МПа [20]
CoНУНТ800	4000
CoНУНТ1000	4200
CoУНТ800 [13]	3700
CoУНТ1000 [13]	4100

сохранить в структуре материала азотсодержащие фрагменты, необходимо использовать температуры не выше 1000°C. Получены образцы, обладающие более высокой электропроводностью по сравнению с исходными N-УНТ и подобными композитами, полученными не из азотсодержащих, а обычных окисленных УНТ. Такой эффект, по-видимому, вызван отсутствием стадии окисления N-УНТ, в процессе которого нанотрубки становятся короче, что, в свою очередь, увеличивает количество контактов между отдельными УНТ и повышает сопротивление материала.

Авторы выражают благодарность Р.Ю. Шевченко, Г.С. Селяеву и М.С. Пасловой за помощь в измерении электропроводности и приготовлении исходных материалов, а также А.В. Егорову – за результаты ПЭМ. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00217) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H., Hart J.* // Science. 2013. V. 339. P. 535.
2. *Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Strokova N.E. et al.* // Carbon. 2017. V. 125. P. 20.
3. *Wu J., Yadav R.M., Liu M. et al.* // ACS Nano. 2015. V. 9. № 5. P. 5364.
4. *Rocha R.P., G.P. Soares O.S., Gonçalves A.G. et al.* // Appl. Catal. A. 2017. V. 548. P. 62.
5. *Zhang Z.-H., Qi L., Shen X.-B et al.* // Mater. Sci. Eng., A. 2013. V. 573. P. 12.
6. *Karthiselva N.S., Bakshi S.R.* // Mater. Sci. Eng., A. 2016. V. 663. P. 38.
7. *Lis M., Wrona A., Mazur J. et al.* // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. V. 60. № 2. P. 1351.
8. *Ham H., Park N.-H., Kang I. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 53.
9. *Li J., Wang L., He T., Jiang W.* // Carbon. 2009. V. 47. № 4. P. 1135.
10. *Laurent C., Chevallier G., Weibel A. et al.* // Carbon. 2008. V. 46. № 13. P. 1812.
11. *Strokova N., Savilov S., Xia H. et al.* // Z. Phys. Chem. 2016. V. 230. № 12.
12. *Kundu S., Xia W., Busser W. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. № 17. P. 4351.
13. *Savilov S.V., Chernyak S.A., Paslova M.S. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 24. P. 20983.
14. *Chernyak S.A., Podgornova A.M., Arkhipova E.A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 439. P. 371.
15. *Boehm H.-P.* // Carbon Materials for Catalysis. Ch. (Serp P. and Figueiredo J.L., Editors). 2008. P. 219.
16. *Chernyak S.A., Suslova E.V., Egorov A.V. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 372. P. 100.
17. *Xiao B., Boudou J.P., Thomas K.M.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 8. P. 3400.
18. *Fujisawa K., Tojo T., Muramatsu H. et al.* // Nanoscale. 2011. V. 3. № 10. P. 4359.
19. *Podyacheva O.Y., Cherepanova S.V., Romanenko A.I. et al.* // Carbon. 2017. V. 122. P. 475.
20. *Суслова Е.В., Архипова Е.А., Иванов А.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 10.