

ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

УДК 544.55,544.552

ПОЛУЧЕНИЕ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО
ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ¹

© 2022 г. Е. В. Сулова^{a,*}, Е. А. Архипова^a, Д. О. Московских^b, С. В. Максимов^a,
О. Я. Исайкина^a, Т. М. Иванова^c, С. В. Савилов^{a,c}

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

^bНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049, Москва, Россия

^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119071, Москва, Россия

*e-mail: suslova@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

Малослойные графитовые фрагменты (МГФ), содержащие 8–10 графеновых слоев, обработаны при температурах 600–1800°C и давлениях 10–50 МПа методом искрового плазменного спекания. Установлено, что при температуре 600°C порошки МГФ не консолидировались; спекание с образованием таблеток происходило при 1200–1800°C. Показано, что с увеличением как температуры, так и давления спекания графитовая структура совершенствовалась, количество углеродных слоев возрастало до 15–20; все спеченные образцы мезопористые.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, углеродные наноструктуры, малослойные графитовые фрагменты, 3D-каркасы

DOI: 10.31857/S0044453722060267

Метод искрового плазменного спекания (ИПС), заключающийся в электростимулированном спекании при одновременном воздействии высоких температуры и давления, как правило, не приводит к укрупнению зерен, а во многих случаях позволяет получать материалы со значениями плотностей, близкими к теоретически рассчитанным. Метод описан для получения плотных консолидированных образцов металлов, интерметаллидов, оксидов, композитов и др. [1].

ИП-спеканием получены консолидированные без связующего образцы углеродных нанотрубок (УНТ) [2, 3], окисленных УНТ [3] фуллеренов [4, 5], графена [6], углеродных нановолокон [7], малослойных графитовых фрагментов (МГФ) [8–10] и др. Полученные консолидаты МГФ [9], УНТ или композитов УНТ-МГФ [10] не разрушаются даже после окисления парами азотной кислоты в газовой фазе. При ИП-спекании оксида графена при невысоких температурах 200–400°C и давлении 50 МПа получены 3D-пористые биосовместимые материалы [6]. Их плотность возрастала с

увеличением температуры обработки до 1.45 г см⁻³ за счет формирования между графеновыми листами новых С–С-связей и одновременным элиминированием кислорода и восстановлением оксида графена до графена [6]. Спекание без давления при 1100–1500°C электрохимически эксфолированного графита также приводит к эффективному удалению кислород-содержащих групп без изменения морфологии частиц. Полученный материал был использован в качестве электродов устройств накопления и хранения энергии [11]. При экстремальном увеличении температуры и давления ИПС (1850°C, 80 МПа) массивы из 10–30 графеновых пластин спекались с формированием монолитных образцов [12]. Однако подводимой внешней энергии ИПС оказалось недостаточно, чтобы графитовые плоскости повреждались и заламывались под углом 90°. При ИП-спекании МГФ возможно образование монолитов [8] или фазовое превращение МГФ с образованием луковичных углеродных структур [9].

Цель настоящей работы – получение нераспадающихся консолидированных методом ИПС образцов МГФ и исследование их свойств, выявление корреляций между условиями ИПС и ха-

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

Таблица 1. Обозначения и условия получения образцов

Образец	Условия ИПС	
	T , °C	P , МПа
МГФ	–	–
МГФ_600_10	600	10
МГФ_600_30	600	30
МГФ_1200_10	1200	10
МГФ_1200_30	1200	30
МГФ_1800_10	1800	10
МГФ_1800_30	1800	30
МГФ_1800_50	1800	50

рактическими консолидатов, уточнение условий ИПС, при которых происходят фазовые переходы аллотропных модификаций углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Частицы МГФ синтезировали пиролитическим разложением гексана (“х.ч.”, “Реахим”) при 900°C в присутствии темплата MgO ($S_{\text{ВЕТ}} = 140 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) в кварцевой трубе диаметром 500 мм в потоке 1000 мл мин⁻¹ азота (99.999 %, ООО “Логика”) в течение 30 мин [13]. Темплат MgO удаляли кипячением препаратов в соляной кислоте в течение 8 ч с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод. Полученные образцы сушили 24 ч при 120°C. Отсутствие MgO в составе МГФ подтверждено гравиметрически.

Спекание осуществляли в ИПС установке Labox-625 (Sinterland, Japan) в течение 5 мин при 600–1800°C и аксиальном давлении 10–50 МПа со скоростью нагрева 100 К мин⁻¹. Спекание проводили в листах граффлекса толщиной 0.5 мм, который потом отслаивали с поверхности образцов. Диаметр спеченных объемных образцов (таблеток) составил 15 мм. Спеченные образцы обозначены МГФ_Т_Р, где Т и Р – это температура и давление обработки (табл. 1). При 600°C консолидаты получить не удалось: таблетки рассыпались после ИПС. Образцы МГФ_1200_Р и МГФ_1800_Р были получены в виде твердых таблеток.

Морфологию УНМ исследовали с использованием просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) на приборе “JEOL 2100F/Cs” (“JEOL Ltd.”, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре LabRamHR800 UV (“HoribaJo-

binYvon”, Япония) с дифракционной решеткой 500 шт/мм. Для возбуждения спектров применяли излучение ионного аргонового лазера (514.53 нм), мощность излучения на образце ~5–7 мВт. Облучение образцов и сбор рассеянного излучения осуществляли с помощью присоединенного к спектрометру оптического микроскопа Olympus BX41 через линзу с фокусным расстоянием 40 мм. Для каждого образца КР-спектры получали в трех точках и усредняли.

Значения удельной площади поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-1C/QMS (Quantachrome Inc., США). Перед измерениями все образцы дегазировали в вакууме в течение 3 ч при 300°C. Распределение пор по размерам рассчитывали с использованием модели ВЖН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Частицы МГФ, согласно данным ПЭМ, повторяли форму MgO темплата (рис. 1а) и содержали в среднем 8–10 графеновых листов, сложенных в стопку (рис. 1б). При температуре обработки 600°C в морфологии образцов не наблюдалось каких-либо существенных изменений (рис. 1в–1з). При 1200°C и 10 МПа края углеродных листов частиц МГФ изгибались, появлялись фрагменты с меньшим количеством слоев (рис. 1ж, з), а при увеличении давления до 30 МПа количество углеродных слоев увеличивалось до 15–20, слои становились менее дефектными (рис. 1и, 1к). Образцы МГФ_1800_Р характеризовались существенным увеличением толщины частиц МГФ с одновременным выравниванием углеродных слоев (рис. 1л–1р).

КР-спектры углерода, как правило, содержат D , G и $2D$ линии при 1355–1360, 1581 и 2700 см⁻¹. Линии D и G соответствуют радиальной дыхательной моде A_{1g} и валентным колебаниям E_{2g} ароматического кольца C_6 [14]. Линия $2D$ является обертоном D -линии. В КР-спектрах МГФ и МГФ после ИПС при 600, 1200°C G -линия смещена, а ее максимум приходится на 1600–1610 см⁻¹ (рис. 2), что характерно при разупорядочении графитовой структуры, а также для частиц маленького размера [14]. Соотношение интегральных интенсивностей D - и G -линий I_D/I_G уменьшается при уменьшении дефектности углеродных материалов и при уменьшении sp^3 -гибридизованных концевых атомов углерода. Для всех спеченных образцов соотношение I_D/I_G меньше, чем для исходных МГФ (рис. 2). Наиболее заметно значение I_D/I_G понижается для образцов МГФ_1800_Р, что связано с существенным увеличением температуры обработки. Также появляются высокоинтенсивные $2D$ -линии и обертоны $D + G$, характерные для фазы графита. Таким

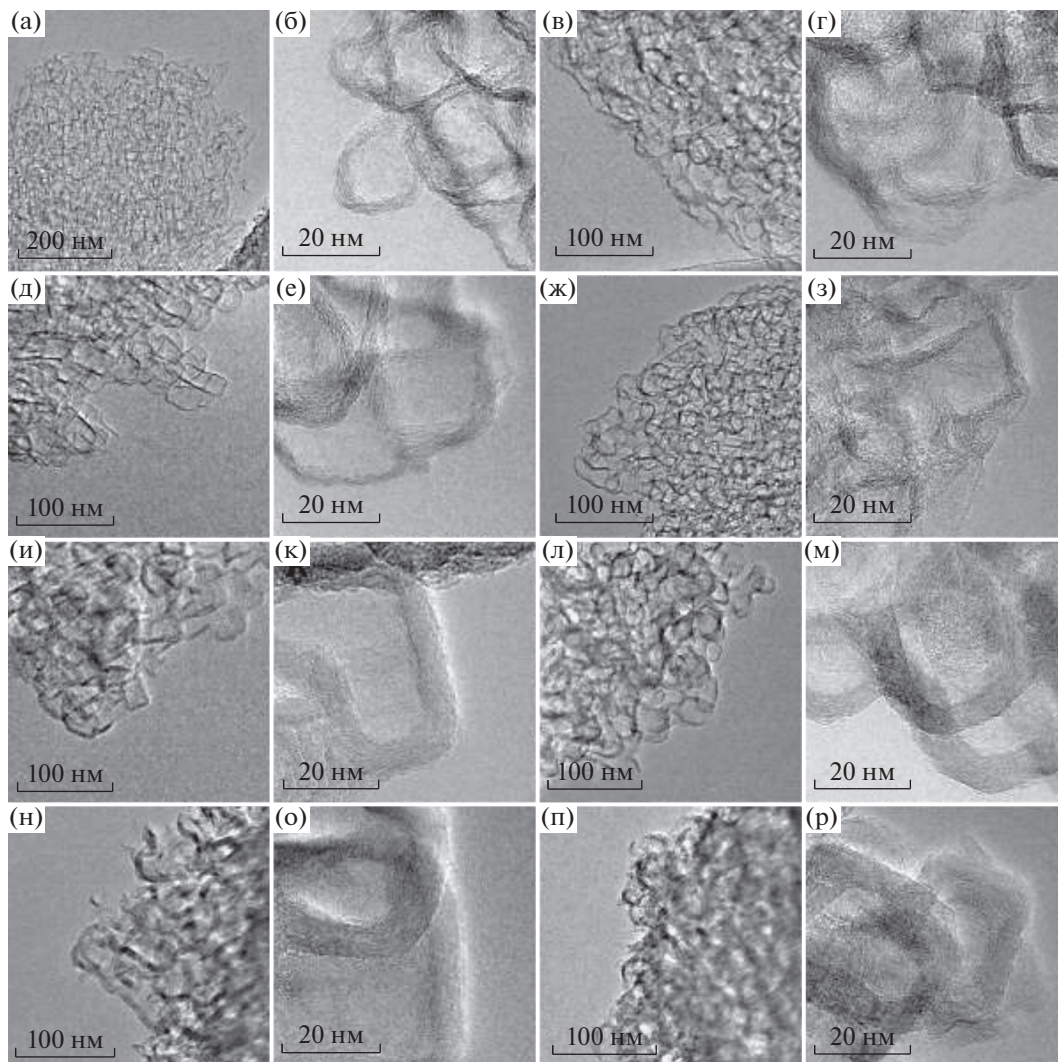


Рис. 1. Изображения ПЭМ исходных МГФ (а, б), и МГФ после ИП-спекания при 600°C и 10 МПа (в, г), 600°C и 30 МПа (д, е), 1200°C и 10 МПа (ж, з), 1200°C и 30 МПа (и, к), 1800°C и 10 МПа (л, м), 1800°C и 30 МПа (н, о), 1800°C и 50 МПа (п, р).

образом, при повышении температуры ИПС происходило “залечивание” дефектов и совершенствование графитовой структуры, что ранее было показано в случае ИП-спекания УНТ [2, 15–17].

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции азота при 77 К. Они относятся к IV типу и имеют гистерезис типа H3 по классификации ИЮПАК, что свидетельствует о мезопористости. Значения удельной площади поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ уменьшаются с увеличением температуры спекания (табл. 2). Влияние давления на $S_{\text{БЭТ}}$ ощутимо заметно лишь для образцов МГФ_1800_Р: с увеличением P значения $S_{\text{БЭТ}}$ уменьшаются быстрее, чем с увеличением температуры.

Распределение пор по размерам, согласно модели ВJН [18], представлено на рис. 4. Общий объем и средний размер пор уменьшаются с уве-

личением как температуры, так и давления ИПС (табл. 2). Для образцов МГФ и МГФ_600_Р в распределении пор наблюдаются два максимума при 49 и 117 Å, которые при повышении температуры до 1200–1800°C превращаются в один при ~40 Å (рис. 4). Благодаря мезопористости и высоким значениям $S_{\text{БЭТ}}$ ИП-спекенные материалы могут быть подходящими в качестве адсорбентов [8], катализаторов [19] или их носителей и электродов устройств накопления и хранения энергии [11].

Консолидация происходит за счет уплотнения частиц и возникновения перешейков между ними и связана с процессами, происходящими на поверхности частиц. В случае спекания однофазной системы при постоянной температуре можно выделить не менее шести одновременно протекающих процессов: поверхностная, объемная и зер-

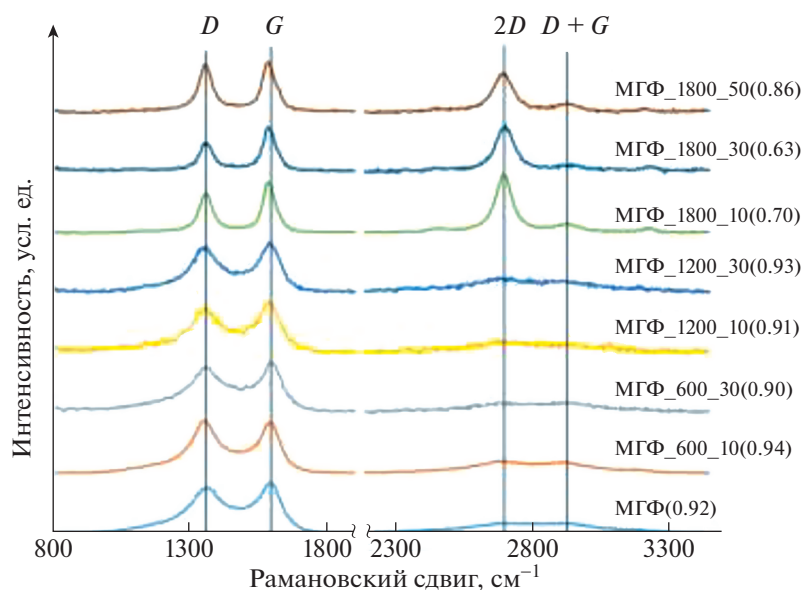


Рис. 2. КР-спектры МГФ до и после ИП-спекания. В скобках рядом со спектрами указаны соотношения I_D/I_G .

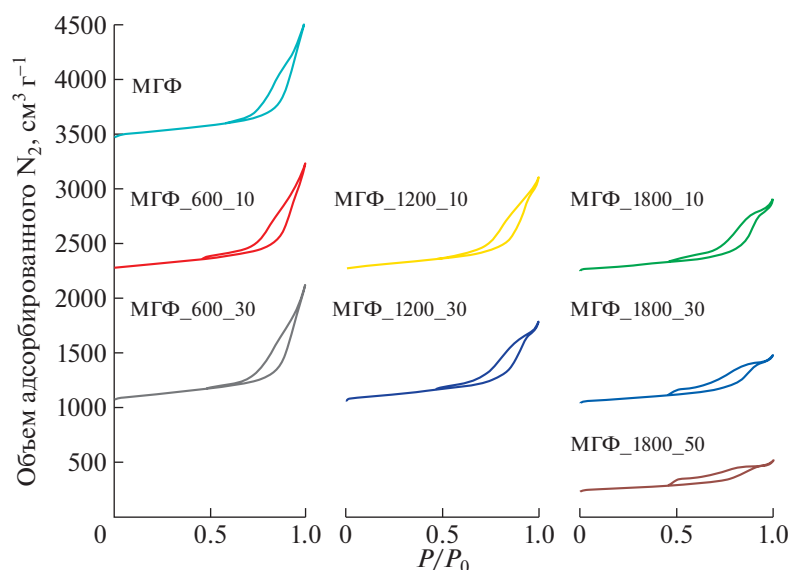


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота МГФ до и после ИП-спекания.

нограничная диффузия вещества, испарение и переход в газовую фазу атомов и ионов, которые участвуют в образовании плазмы, перекристаллизация поверхности.

Процессы, проходящие при ИП-спекании УНМ ранее неоднократно обсуждались [1–3, 15]. В случае УНТ и МГФ возможны фазовые переходы с образованием графеновых листов, связывающих отдельные УНТ [3, 15] или частицы МГФ [9] в объединенные структуры. Резистивный нагрев УНМ может приводить к локальному перегреву в непроводящих точках и в местах с поверх-

ностно-непроводящей пленкой, вследствие чего происходит пробой с образованием плазмы и последующим массопереносом через газовую фазу [1–3, 9, 20, 21]. Уплотнению и усадке образцов во время ИПС способствует высокое давление, которое равномерно распределяется в объеме образцов [1].

В настоящей работе нагрев до 600°C, вероятно, оказался недостаточным для перекристаллизации через газовую фазу и объединения отдельных фрагментов в общие структуры, поэтому порошки МГФ рассыпались. Отметим, что ранее образ-

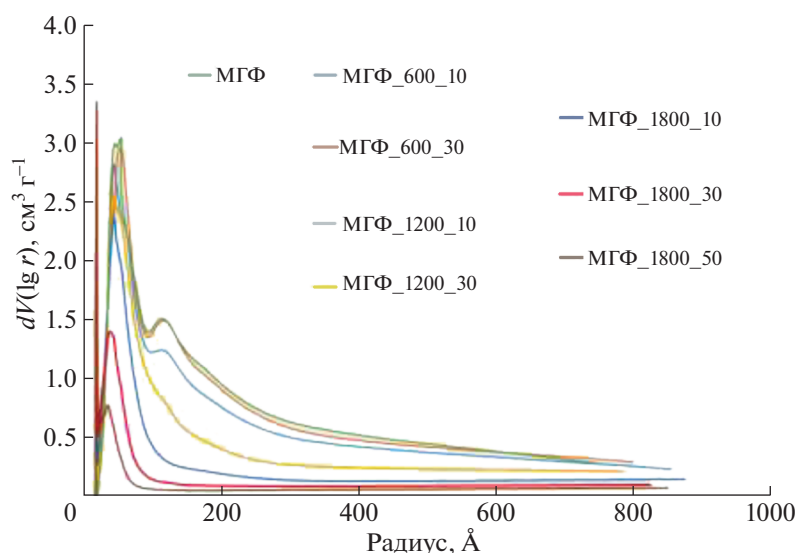


Рис. 4. ВЖН-модель распределения пор по размерам МГФ до и после ИП-спекания.

цы аморфного углерода также не удалось консолидировать при существенно более высоких значениях температуры и давления ИПС (1100–1300°C, 35 МПа) [22]. В настоящей работе показано, что никаких фазовых превращений МГФ не происходило, а графитовая структура лишь совершенствовалась.

В заключение следует отметить, что прогнозировать результаты при ИП-спекании углеродных наноматериалов достаточно сложно ввиду неоднородности структуры партий препаратов, полученных даже при одинаковых условиях синтеза. На возможность осуществления фазовых переходов в первую очередь влияют температура ИПС и сопротивление частиц порошков.

Таблица 2. Значения $S_{\text{БЭТ}}$, общий объем (V) и средний диаметр (d) пор МГФ до и после ИП-спекания, вычисленные согласно модели ВЖН

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	V , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	d , Å
МГФ	550	1.89	88
МГФ_600_10	554	1.72	37
МГФ_600_30	573	1.88	79
МГФ_1200_10	502	1.43	80
МГФ_1200_30	517	1.26	37
МГФ_1800_10	501	1.16	37
МГФ_1800_30	446	0.81	39
МГФ_1800_50	340	0.53	39

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность К.И. Маслакову за изучение материалов методом низкотемпературной порометрии. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00217) и Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hu Z.Y., Zhang Z.H., Cheng X.W. et al. // *Mat. Design*. 2020. V. 191. P. 108662. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>
- Suslova E., Savilov S., Egorov A. et al. // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2020. V. 293. P. 109807. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109807>
- Suslova E.V., Chernuak S.A., Maksimov S.V., Savilov S.V. // *Carbon*. 2020. V. 168. P. 597. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.026>
- Zhang F., Ahmed F., Holzhter G., Burkel E. // *J. Cryst. Growth*. 2012. V. 340. P. 1.
- Jun T.S., Park N.H., So D.S. et al. // *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 2013. V. 23. P. 27.
- Chakravarty D., Tiwary C.S., Woellner C.F. et al. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 8959. <https://doi.org/10.1002/adma.201603146>
- Kanari M., Tanaka K., Baba S., Eto M. // *Carbon*. 1997. V. 35. № 10–11. P. 1429.
- Stroková N., Savilov S., Xia H. et al. // *Z. Phys. Chem.* 2016. V. 230. P. 1719. 2016. <https://doi.org/10.1515/zpch-2016>
- Suslova E.V., Epishev V.V., Maslakov R.I. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 535. P. 147724. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147724>
- Суслова Е.В., Епишев В.В., Максимов С.В. и др. // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95 (7). С. 1068.

11. *Gong Y., Ping Y., Li D. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 397. P. 213.
12. *Nieto A., Lahiri D., Agarwal A.* // *Carbon.* 2012. V. 50. P. 4068.
13. *Savilov S.V., Strokova N.E., Ivanov A.S. et al.* // *Mat. Res. Bull.* 2015. V. 69. P. 13.
14. *Сморгонская Э.А., Звонарева Т.К., Иванова Е.И. и др.* // *Физика тв. тела.* 2003. Т. 46. Вып. 9. С. 1579.
15. *Ham H., Park N.H., Kang I. et al.* // *Chem. Commun. (J. Chem. Soc. Sect. D).* 2012. V. 48. P. 6672.
16. *Laurent C., Chevallier G., Weibel A. et al.* // *Carbon.* 2008. V. 16. P. 1812.
17. *Yamamoto G., Sato Y., Takahashi T. et al.* // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. P. 1537.
18. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603.
19. *Savilov S., Suslova E., Epishev V. et al.* // *Nanomater.* 2021. V. 11. P. 352.
<https://doi.org/10.3390/nano11020352>
20. *Olevsky E.A., Kandukuri S., Froyen L.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 114913.
<https://doi.org/10.1063/1.2822189>
21. *Сивцов А.А., Герасимов Д.Ю., Евдокимов А.А.* // *Российские нанотехнол.* 2015. Т. 10. С. 777.
22. *Sakamoto N., Shida S.* // *Diam. Relat. Mater.* 2014. V. 50. P. 97.