

УДК 621.793, 548.73, 539.25  
PACS 61.48.De

## Структурные особенности гибридного материала на основе функционализированных углеродных нанотрубок и керамической нанокристаллической матрицы

Е.А. Толмачева<sup>a</sup>, С.В. Мусакулова<sup>b</sup>, Е.Д. Грешняков<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Институт физики металлов УрО РАН  
620137, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18  
email: tolmatcheva\_ea@imp.uran.ru

<sup>b</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет  
614990, Пермь, ул. Букирева, 15

<sup>c</sup> Уральский федеральный университет  
620000, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48

Представлены результаты структурных исследований гибридного материала на основе многостенных углеродных нанотрубок и керамической нанокристаллической матрицы из стабилизированного оксида циркония. Синтез материала включает совместное диспергирование наноуглеродов и прекурсора керамики, гидротермальную обработку суспензии, закритическую сушку формирующихся плотных гелей, последующую термообработку в вакууме и горячее прессование. На основе спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что уже на стадии совместной ультразвуковой обработки наноуглеродов и прекурсора керамики происходят существенный сдвиг G-пика, соответствующего колебаниям атомов углерода в плоскости графенового листа, а также значительное возрастание амплитуды D- и G-пиков в материале после термообработки и горячего прессования. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что синтезированный материал представляет собой трехмерную сетку углеродных нанотрубок, образующих многочисленные контактные площадки, скрепленные между собой керамическими кристаллитами. В материале также распространены нанотрубки, поверхность которых покрыта тонкими слоями керамики. Полученные данные свидетельствуют о формировании дополнительных связей между компонентами и функционализации наноуглеродов, происходящей на стадии совместной ультразвуковой обработки суспензии наноуглеродов и прекурсора керамики и сохранившейся после термообработки и горячего прессования. Синтезированный гибридный материал представляет интерес как ионизирующая газопроницаемая электрохимическая мембрана со смешанным типом проводимости для приложений в области газовых сенсоров, устройств для очищения воды.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки; функционализация; гибридные материалы; нанокерамики

*Поступила в редакцию 21.06.2018; принята к опубликованию 20.10.2018*

## Structural aspects of hybrid material on the basis of functionalized carbon nanotube-nanocrystalline ceramic matrix

E. A. Tolmacheva<sup>a</sup>, S. V. Musakulova<sup>b</sup>, E. D. Greshnyakov<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institute of metal physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
S. Kovalevskaya St. 18, 620137, Yekaterinburg  
email: tolmacheva\_ea@imp.uran.ru

<sup>b</sup> Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm

<sup>c</sup> Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University  
Kuybishev St., 48, 620000, Yekaterinburg

Results of structure investigations of hybrid material synthesized on the basis of multiwalled carbon nanotubes and nanocrystalline zirconia matrix are presented. Material synthesis includes the following steps: simultaneous dispergation of nanotubes with ceramic precursor, hydrothermal treatment of the suspension, supercritical drying of formed wet gels followed by calcination in vacuum and hot press sintering. By means of Raman spectroscopy it was revealed that at the stage of simultaneous sonication of nanocarbons with ceramic precursor there is significant shift of G-peak, characterizing the in-plane oscillations of carbon atoms, as well as increasing of D- and G-band amplitudes in the material after calcination and hot press sintering. TEM study illustrates the structure of synthesized material that is a 3D net of carbon nanotubes with numerous contact points with each other fixed by ceramic nanocrystallites. There are also carbon nanotubes decorated with thin layers of ceramics in the material. Obtained data evidence the formation of additional links between the components in the material and functionalization of nanocarbon, occurring at the stage of simultaneous dispergation of nanocarbon and ceramic precursor suspension and which is preserved after thermal treatment and hot press sintering. Synthesized material is of interest as ionized gas-permeable electrochemical membrane with mixed conductivity type for gas sensors or water purification applications

**Keywords:** carbon nanotubes; functionalization; hybrid materials; nanoceramics

*Received 21.06.2018; accepted 20.10.2018*

doi: 10.17072/1994-3598-2018-4-25-30

## 1. Введение

Проблема функционализации нанотрубок (графен, углеродные нанотрубки) и структурного состояния поверхностей раздела между нанотрубами и неорганической фазой является ключевой в формировании функциональных свойств композитов и гибридных материалов на их основе для приложений в области фото- и электрокатализа, электромагнитных экранирующих покрытий и терагерцовых излучателей, суперконденсаторов и др. Зачастую механического диспергирования нанотрубок в неорганической или полимерной матрице оказывается недостаточно для создания сильных связей между компонентами, что объясняет противоречивость имеющейся в литературе информации о влиянии нанотрубок, например, на механические свойства керамических композитов [1]. Большинство наиболее эффективных способов функционализации основано на методах коллоидной химии, позволяющей формировать на поверхности нанотрубок как сплошные слои, так и отдельные наноразмерные частицы второй фазы [2,3]. Имеются работы по варьированию физического состояния среды-растворителя, в частности, использованию сверхкритических флюидов. Так, на примере гибридных структур углеродные нанотрубки/наночастицы никеля была показана перспективность применения сверхкритических

флюидов для допирования нанотрубок: такая обработка не только способствует более однородному распределению металлических наночастиц диаметром несколько нанометров на их поверхности, но и обеспечивает сильные межфазные взаимодействия и, как следствие, повышение каталитических свойств таких материалов [4,5].

Однако, несмотря на достигнутые успехи в данной области современного материаловедения, остаются неясными закономерности образования новых связей на поверхности нанотрубок, их роль в процессах кристаллизации и структурных превращениях в неорганической фазе, а также влияние на функциональные свойства гибридных материалов. По-прежнему актуален поиск новых высокоэффективных способов функционализации нанотрубок и осаждения на них активных частиц и слоев неорганической фазы. В настоящей работе проведена попытка проследить структурные изменения в гибридном материале на основе многостенных углеродных нанотрубок и определить ключевой этап синтеза, на котором происходят их функционализация и образование дополнительных связей с неорганической фазой.

## 2. Материалы и методы

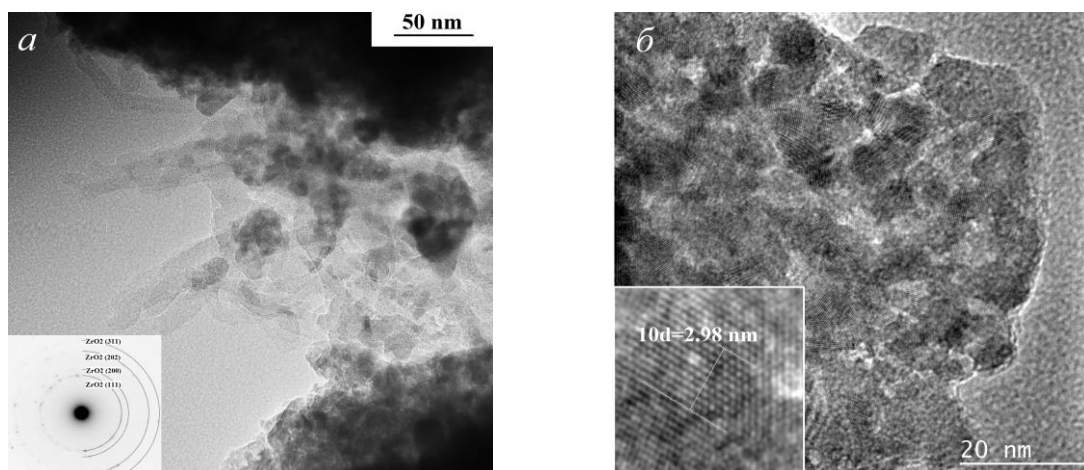
В работе использовались многостенные углеродные нанотрубки, синтезированные методом каталитического пиролиза этанола (Carbon, средний

диаметр 20 нм), цирконий азотнокислый  $Zr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и иттрий азотнокислый  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , х.ч., взятые в пропорции, соответствующей 5 %-ному содержанию оксида иттрия в керамике, и этанол в качестве растворителя (чистота 99.55%).

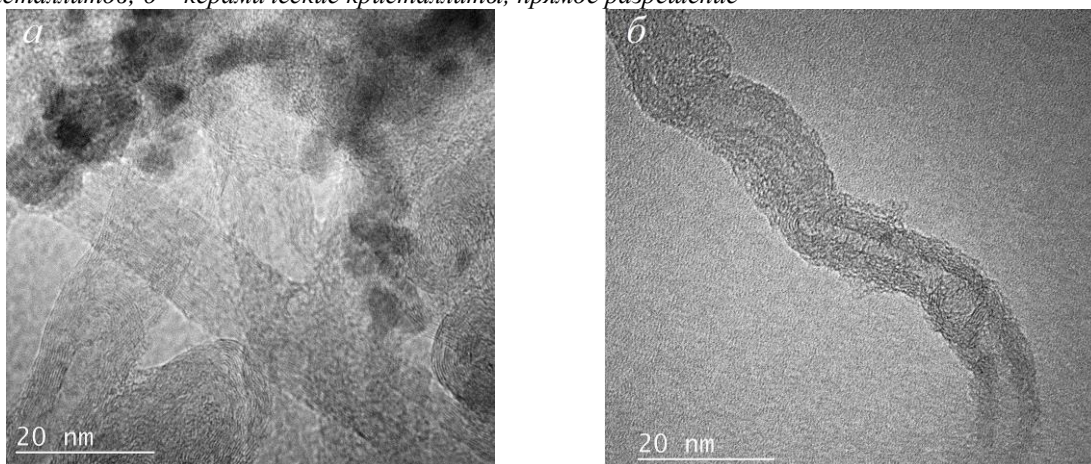
Суспензии углеродных нанотрубок и прекурсора керамики с содержанием наночастиц 0.2 вес.% (относительно исходных навесок солей металлов) подвергались совместной ультразвуковой обработке различной интенсивности (высокой — в тонкостенном кварцевом стакане и средней — в стакане из боросиликатного стекла). Для генерации ультразвуковых волн использовался электро-механический преобразователь типа Ланжевена, состоящий из двух пьезокерамических колец диаметром 50 мм, рупора из Д16Т и отражающей накладки из стали Ст-45; рабочая частота излучателя 22 кГц, мощность 100 Вт. Общая продолжительность ультразвуковой обработки суспензий в кварцевом стакане и в стакане из боросиликатного стекла составляла 5 и 7.5 ч соответственно. Критерием, по которому оценивали качество диспергирования наночастиц, являлась стабильность получаемых суспензий. Опытным путем установлено, что одного часа ультразвуковой об-

работки спиртовой суспензии недостаточно как для полного растворения прекурсора керамики, так и для разбиения агломератов наночастиц. По мере увеличения продолжительности ультразвуковой обработки суспензий цирконий азотнокислый полностью растворяется, суспензия приобретает равномерный черный цвет, свидетельствующий о все большем диспергировании наночастиц, стабильность суспензий возрастает (после одного часа и более выдержки суспензии осадка на дне стакана не наблюдалось). При этом использование кварцевого стакана оказалось более эффективным для формирования такой стабильной суспензии, чем объясняется относительно меньшее время обработки.

Полученные после ультразвукового диспергирования суспензии подвергались гидротермальной обработке в стальном автоклаве со фторопластовым вкладышем емкостью 150 мл (загрузка 60%) при 160 °С в течение 8 ч. Из сформированного в результате плотного геля удаляли излишки жидкости-растворителя методом закритической сушки. Для этого экспериментальную ячейку с помещенным в нее образцом геля наполняли жидким углекислым газом (критическая точка 32 °С, 73 атм), нагревали до температуры 50 °С и давления 150



**Рис. 1.** Микрофотографии синтезированного материала: а – агломерат нанотрубок и керамических кристаллитов; б – керамические кристаллиты, прямое разрешение



**Рис. 2.** Взаимодействие нанотрубок и кристаллитов: а – пересечение нескольких нанотрубок, скрепленных керамическими кристаллитами, б – индивидуальная углеродная нанотрубка, покрытая слоем керамики

атм, затем постепенно (в течение 1 ч) стравливали углекислый газ, поддерживая давление в ячейке постоянным. Высушенные куски геля отжигали в индукционной вакуумной печи с графитовым нагревателем при температуре 1000 °С и спекали в образцы-таблетки диаметром 15 мм и толщиной 1.5 мм методом горячего прессования с индукционным нагревом графитовой пресс-формы в атмосфере инертного газа.

Аттестация структурного состояния углеродных нанотрубок и степени их дефектности на каждом из этапов приготовления гибридного материала проводилась с помощью КР-спектрометра Senterra (сектор наноминералогии ПГНИУ, г. Пермь) с длинами волн лазеров 785 и 532 нм и конфокального сканирующего лазерного микроскопа, совмещенного с КР-спектрометром (Alpha 300 AR, WiTec GmbH, Германия), использующим твердотельный лазер 488 нм (ЦКП «Современные нанотехнологии», ИЕНМ УрФУ, г. Екатеринбург). Фазовый состав образцов до и после горячего прессования определяли на основе анализа рентгенограмм, снятых на ДРОН-1УМ в монохроматическом  $\text{CuK}\alpha$  излучении (ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург). Морфологию керамических кристаллитов, углеродных нанотрубок и их взаимное расположение исследовали на просвечивающем электронном микроскопе Теспаі G20 30 Twin при ускоряющем напряжении 300 кВ (ИФМ УрО РАН) на порошковых образцах после вакуумной термообработки на 1000 °С.

### 3. Результаты и их обсуждение

Синтезированные материалы представляют собой трехмерную сетку нанотрубок, закрепленную в керамической матрице (рис. 1, а), керамические кристаллиты которой имеют размеры  $22 \pm 2$  нм. На электронограммах, снятых от различных областей

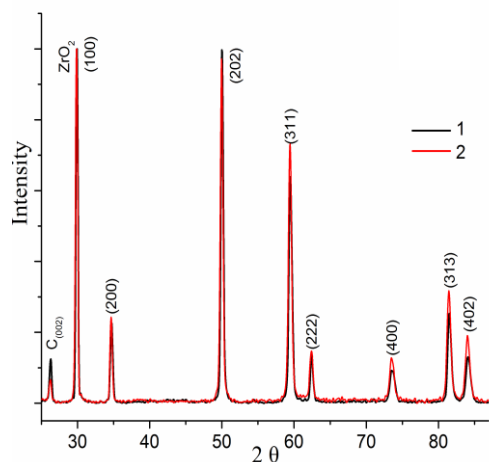


Рис. 3. Дифрактограммы гибридных материалов, синтезированных с использованием высокой (1) и средней (2) интенсивности ультразвуковой обработки

материала, присутствуют кольца с точечными рефлексами на них, соответствующие кубическому оксиду циркония (рис. 1а, внутренний); межплоскостное расстояние в кристаллитах, найденное по ПЭМ-изображениям прямого разрешения, составляет  $d = 0.298$  нм (рис. 1б, внутренний). Независимо от интенсивности ультразвуковой обработки, в синтезированных материалах встречаются области скрепления нескольких углеродных нанотрубок керамическими кристаллитами (рис. 2а), распространены «луковичные» многослойные углеродные структуры, а также нанотрубки, покрытые тонкими керамическими кристаллитами (рис. 2б). Анализ дифрактограмм, снятых при комнатной температуре (рис. 3), показал, что во всех синтезированных материалах оксид циркония находится в кубической модификации [6, 7]. Наблюдается небольшое уменьшение амплитуды пика, соответствующего гексагональному углероду (002), в случае использования меньшей интенсивности ультразвукового воздействия, что может быть связано с различием в полноте разбиения агломератов углеродных нанотрубок и степени их поврежденности. Можно отметить, однако, что на фазовый состав синтезированных гибридных материалов интенсивность ультразвукового воздействия при ее продолжительности 5 ч и выше влияния не оказывает.

Для оценки структурных изменений в углеродных нанотрубках была проведена КР-спектроскопия как исходных нанотрубок (рис. 4, кривая 1), так и проб на различных этапах синтеза: суспензии после совместной ультразвуковой обработки с прекурсором керамики (рис. 4, кривая 2), плотного геля, сформировавшегося после гидротермальной обработки суспензии (рис. 4, кривая 3), а также после термообработки и горячего прессования (рис. 4, кривая 4). Обнаружено, что заметное смещение G-пика, отвечающего колебаниям атомов углерода в плоскости графенового листа,

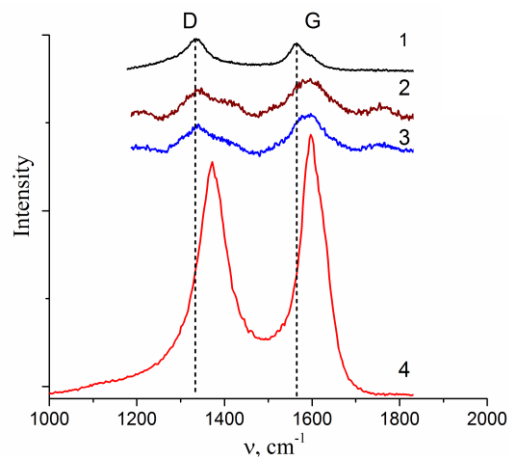


Рис. 4. КР-спектры гибридного материала на разных этапах синтеза (пояснение в тексте)

происходит уже на стадии диспергирования наноуглеродов в присутствии прекурсора керамики (рис. 4, кривая 2). Гидротермальная обработка суспензии не привносит изменений в положения D- и G- пиков нанотрубок (рис. 4, кривая 3). Термообработка в вакууме и последующее горячее прессование «закрепляют» положение G-пика и приводят к смещению D-пика в область больших значений  $\nu$ .

Эффекты смещения положения G-пика для многостенных углеродных нанотрубок наблюдаются в случае их функционализации при обработке в кислотах, например, азотной или серной [8, 9], а также при присоединении на их поверхности полярных групп [9, 10], вызывающих изменения в плотности электронных состояний. Существенное увеличение интенсивности D- и G-пиков на спеченных образцах также свидетельствует о формировании на поверхности нанотрубок тонких покрытий второй фазы.

Таким образом, основным этапом синтеза гибридного материала, на котором происходит функционализация углеродных нанотрубок и формирование на их поверхности дополнительных связей с окружением, является совместное диспергирование наноуглеродов и прекурсора керамики. Следующий этап гидротермальной обработки суспензий приводит к структурным превращениям в керамической фазе, но не влияет на состояние поверхности наноуглеродов.

#### 4. Выводы

Синтезирован гибридный материал на основе многостенных углеродных нанотрубок и керамической нанокристаллической матрицы из стабилизированного оксида циркония в кубической модификации. Гибридный материал представляет собой трехмерную сетку углеродных нанотрубок, образующих многочисленные контактные площадки, скрепленные между собой керамическими кристаллитами, средний размер которых 22 нм. На основе спектроскопии комбинационного рассеяния прослежены структурные изменения в углеродных нанотрубках на различных этапах синтеза и показано, что существенный сдвиг G-пика, соответствующего колебаниям атомов углерода в плоскости графенового листа (плоскости стенки трубки), наблюдается уже на стадии совместной ультразвуковой обработки наноуглеродов с прекурсором керамики. Данная особенность КР-спектров связана с функционализацией нанотрубок уже на начальном этапе синтеза материала, сохраняющейся на последующих этапах вплоть до термообработки и горячего прессования. Значительное возрастание амплитуды D- и G-пиков в материале после термообработки и горячего прессования свидетельствует о формировании тонких слоев керамики на поверхности нанотрубок, также наблюдавшихся по

данным ПЭМ. Синтезированный материал представляет интерес для приложений в области электрокатализа, газопроницаемых ионизирующих мембран со смешанным типом проводимости для газовых сенсоров, устройств очистки воды.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Спин» №АААА-А18-118020290104-2 при частичной поддержке проекта №18-10-2-37 Программы УрО РАН и гранта Минобрнауки №14.Z50.31.0025.

#### Список литературы

1. Yamamoto G., Omori M., Hashida T., Kimura H. A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. P. 315708–315715. DOI: 10.1088/0957-4484/19/31/315708
2. Liang Y., Li Y., Wang H., Dai H. Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis // *Journal of American Ceramic Society*. 2013. Vol. 135. N. 6. P. 2013–2036. DOI: 10.1021/ja3089923
3. Rodriguez L.A.A., Pianassola M., Travessa D.N. Production of TiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotubes by the sol-gel technique // *Materials research*. 2017. Vol. 20. N. 1. P. 96–103. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0406
4. Morure J, Royuela S, Asensio G, Palomino P, Enciso E, Pando C, Cabacas A. Deposition of Ni nanoparticles onto porous supports using supercritical CO<sub>2</sub>: effect of the precursor and reduction methodology // *Philosophical Transactions Serial A*. 2015. Vol. 373, 20150014. DOI: 10.1098/rsta.2015.0014
5. Chen C.-Y., Lin K.-Y., Tsai W.-T., Chang J.-K., Tseng C.-M. Electroless deposition of Ni nanoparticles on carbon nanotubes with the aid of supercritical CO<sub>2</sub> fluid and a synergistic hydrogen storage property of the composite // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 5490–5497. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.035
6. Yashima M., Sasaki S., Kakihana M., Yamaguchi Y., Arashi H., Yoshimura M. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> solid solutions // *Acta Crystallographica Section B*. 1994. Vol. 50. N. 6. P. 663–672
7. Martin U., Boysen H., Frey F. Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 K // *Acta Crystallographica Section B*. 1993. Vol. 49. P. 403–413
8. Murphy H., Papakonstantinou P., Okpalugo T.I.T. Raman study of multiwalled carbon nanotubes

- functionalized with oxygen groups // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 2006. Vol. 24. N. 2. P. 715–720. DOI 10.1116/1.2180257.
9. Datsuyk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes // *Carbon*. 2008. Vol. 46. P. 833–840. DOI 10.1016/j.carbon.2008.02.012
  10. Hirschmann T.C., Dresselhaus M.S., Muramatsu H., Seifert M., Wurstbauer U., Parzinger E., Nielsch K., Kim A., Araujo P.T. G' band in double- and triple-walled carbon nanotubes: a Raman study // *Physical Review B*. 2015. Vol. 91, 075402. DOI 10.1088/2043-6262/4/3/035017
- References**
1. Yamamoto G., Omori M., Hashida T., Kimura H. A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, pp. 315708–315715. DOI: 10.1088/0957-4484/19/31/315708
  2. Liang Y., Li Y., Wang H., Dai H. Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis. *Journal of American Ceramic Society*, 2013, vol. 135, no. 6. P. 2013-2036. DOI: 10.1021/ja3089923
  3. Rodriguez L.A.A., Pianassola M., Travessa D.N. Production of TiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotubes by the sol-gel technique. *Materials research*, 2017, vol. 20, no. 1, pp. 96–103. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0406
  4. Morure J, Royuela S, Asensio G, Palomino P, Enciso E, Pando C, Cabacas A. Deposition of Ni nanoparticles onto porous supports using supercritical CO<sub>2</sub>: effect of the precursor and reduction methodology. *Philosophical Transactions Serial A*, 2015, vol. 373, 20150014. DOI: 10.1098/rsta.2015.0014
  5. Chen C.-Y., Lin K.-Y., Tsai W.-T., Chang J.-K., Tseng C.-M. Electroless deposition of Ni nanoparticles on carbon nanotubes with the aid of supercritical CO<sub>2</sub> fluid and a synergistic hydrogen storage property of the composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, pp. 5490–5497. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.035
  6. Yashima M., Sasaki S., Kakihana M., Yamaguchi Y., Arashi H., Yoshimura M. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> solid solutions. *Acta Crystallographica Section B*, 1994, vol. 50, no. 6, pp. 663–672.
  7. Martin U., Boysen H., Frey F. Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 K. *Acta Crystallographica Section B*, 1993, vol. 49, pp. 403–413.
  8. Murphy H., Papakonstantinou P., Okpalugo T.I.T. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2006, vol. 24, no. 2, pp. 715–720. DOI: 10.1116/1.2180257.
  9. Datsuyk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 2008, vol. 46, pp. 833–840. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.02.012
  10. Hirschmann T.C., Dresselhaus M.S., Muramatsu H., Seifert M., Wurstbauer U., Parzinger E., Nielsch K., Kim A., Araujo P.T. G' band in double- and triple-walled carbon nanotubes: a Raman study. *Physical Review B*, 2015, vol. 91, 075402. DOI: 10.1088/2043-6262/4/3/035017

**Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:**

Толмачева Е.А., Мусакулова С.В., Грешняков Е.Д. Структурные особенности гибридного материала на основе функционализированных углеродных нанотрубок и керамической нанокристаллической матрицы // Вестник Пермского университета. Физика. 2018. № 4 (42). С. 25–30. doi: 10.17072/1994-3598-2018-4-25-30

**Please cite this article in English as:**

Tolmacheva E.A., Musakulova S.V., Greshnyakov E.D. Structural aspects of hybrid material on the basis of functionalized carbon nanotube-nanocrystalline ceramic matrix. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2018, no. 4 (42), pp. 25–30. doi: 10.17072/1994-3598-2018-4-25-30