

PACS numbers: 61.48.De, 62.23.Pq, 65.80.-g, 75.50.Tt, 81.05.ub, 81.05.uj, 81.70.Pg

Исследование термостойкости $Me-C$ -наноккомпозитов

Ал. Д. Золотаренко, А. А. Рогозинская, А. П. Помыткин*,
В. А. Лавренко

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

**Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»,
просп. Победы, 37,
03056 Киев, Украина*

В данной работе исследована термостойкость наноккомпозитов $Me-C$ ($Me = Fe, Co$ и Ni), полученных совместным испарением в дуговом разряде механической смеси ферромагнитных порошков с графитом. Выполненные исследования показали, что полученные $Me-C$ -наноккомпозиты окисляются в более широком интервале температур, чем чистая сажа. Снижение температуры начала их окисления можно объяснить наличием в них аморфной сажеподобной составляющей. Увеличение верхнего интервала температур окисления может быть вызвано окислением многослойных нанотрубок и ферромагнетиков, катализаторами роста которых они являются.

У даній роботі виконано дослідження термостійкості наноккомпозитів $Me-C$ ($Me = Fe, Co$ і Ni), одержаних сукупним випаровуванням у дуговому розряді механічної суміші ферромагнетних порошків із графітом. Виконані дослідження показали, що одержані $Me-C$ -наноккомпозити окиснюються в більш широкому інтервалі температур, аніж чиста сажа. Зниження температури початку їх окиснення можна пояснити наявністю в них аморфної сажоподібної складової. Збільшення верхнього інтервалу температур окиснення може бути викликане окисненням багат шарових нанотрубок і ферромагнетиків, каталізаторами зростання яких вони є.

In a given work, the thermal stability of the $Me-C$ ($Me = Fe, Co, and Ni$) nanocomposites obtained by simultaneous co-evaporation in an arc discharge of the mechanical mixture of ferromagnetic powders with graphite is investigated. The performed studies show that the fabricated $Me-C$ nanocomposites are oxidized in a wider temperature range than the pure carbon black. The decrease of their oxidation-beginning temperature can be explained by the presence of an

amorphous soot-like component. Increasing the upper temperature range of oxidation can be caused by the oxidation of multiwall nanotubes and ferromagnetic materials, which are the catalysts of their growth.

Ключевые слова: $Me-C$, Fe, Co, Ni, смеси, графит, сажа, наноккомпозиты, продукты окисления, дуговой разряд, многослойные нанотрубки, ферромагнетики, экзопик, фуллерен.

(Получено 19 января 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают к себе металл-углеродные ($Me-C$) наноккомпозиты из-за уникальности их физико-химических свойств. Особое место среди них занимают $Me-C$ -наноккомпозиты на основе металлов группы железа. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования термостойкости на воздухе $Me-C$ -наноккомпозитов, содержащих смесь Fe, Ni и Fe-Ni.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термический анализ образцов, полученных дуговым методом путем испарения чистого графита и его механических смесей с ферромагнетиками (Fe, Ni, Fe-Ni), выполнен на приборе дериватограф Q-1500Д на воздухе в условиях динамического нагрева от комнатной температуры до 1000°C.

Рентгеновский анализ образцов выполнялся после съёмки образцов на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_{α} -излучении с Ni-фильтром при напряжении на трубке 35 кВ и анодном токе 20 мА. Интервал углов съёмки составлял $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 100^{\circ}$ с шагом 0,1 Å и счетом в каждой точке 4". Выполнялась трехкратная запись линий отражения каждого образца в сканирующем режиме с цифровой регистрацией отражений и их компьютерной обработкой.

Результаты изменения массы (TG), скорости изменения массы (DTG), энтальпии (DTA) продуктов синтеза в процессе нагрева приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Результаты рентгеновского фазового анализа образцов до и после окисления представлены на рис. 2 и сведены в табл. 2.

Выполненные исследования показали, что окисление графитизированной пристенной сажи протекает в температурном интервале 329–778°C. На кривой DTG этому процессу отвечает широкий ассиметричный пик с $T_{\max} = 684^{\circ}C$.

На кривой DTA в этой температурной области наблюдается небольшой широкий экзопик, перекрывающийся с более крупным и

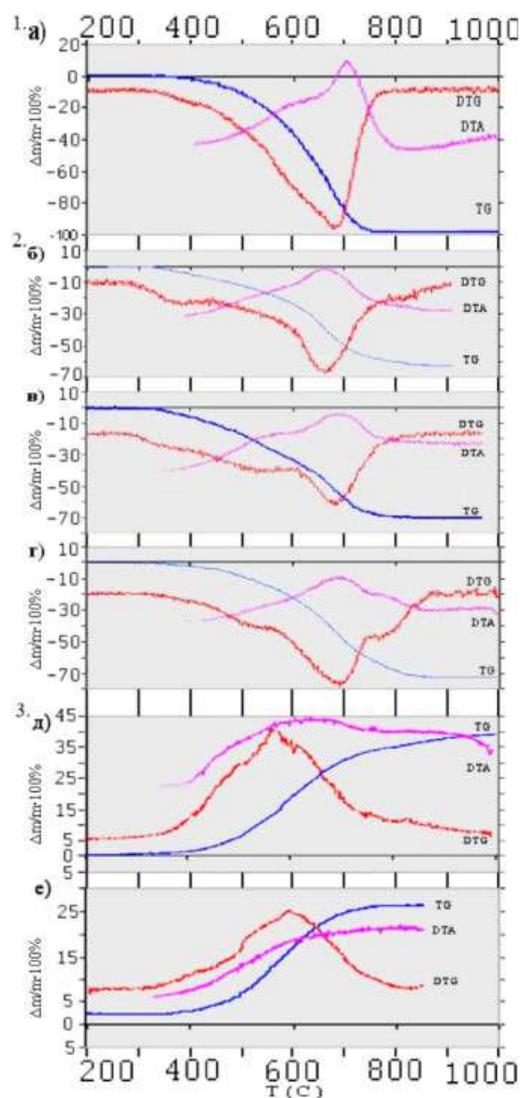


Рис. 1. Температурная зависимость изменения TG, DTG, DTA синтезированных образцов, полученных испарением: 1. *a* — чистого графита; 2. механических смесей: *b* — C + Fe; *c* — C + Ni; *d* — C + Fe + Ni.

острым экзопиком с максимальной интенсивностью при 709°C (рис. 1, *a*; табл. 1, п. 1).

На дифрактограмме исходного материала (рис. 2, *a*; табл. 2, п. 1) присутствуют линии графита с ромбоэдрическим искажением и гало от аморфной фазы.

Из литературных сведений известно, что аморфный углерод сло-

ТАБЛИЦА 1. Результаты термического исследования продуктов, полученных совместным испарением графита с ферромагнетиками.

№	Материал	Температурный интервал окисления, °С	Убыль массы, %	DTG				DTA
				$T_{1плеч.}, °С$	$T_{2плеч.}, °С$	$T_{1max}, °С$	$T_{2max}, °С$	
1	C _(сажа)	329–778	98			684		709
2	C + Fe	209–886	61	386		668		668
3	C + Ni	209–849	70,4	346	530	683		692
4	C + Fe + Ni	206–894	72,3		505	690,5	776	697

ТАБЛИЦА 2. Результаты рентгенофазового анализа образцов графита с ферромагнетиками до и после окисления.

№	Материал	Фазовый состав до окисления	Фазовый состав после окисления
1	C _(сажа)	графит с ромбоэдрическим искажением; аморфная фаза (гало)	—
2	C + Fe	сажа (аморфная фаза, гало на $2\theta \approx 12-22^\circ$); следы графита (линия средней интенсивности с $d = 3,36 \text{ \AA}$); α -Fe (ОЦК) и γ -Fe (ГЦК)	основная фаза — Fe ₂ O ₃ ; аморфная фаза (гало на $2\theta \approx 14-24^\circ$)
3	C + Ni	сажа; Ni(C)-твердый раствор (межплоскостные расстояния увеличены); следы NiC	основная фаза — NiO; аморфная фаза (гало на $2\theta \approx 16-25^\circ$)
4	C + Fe + Ni	сажа; следы графита с ромбоэдрическим искажением	основная фаза — Ni _{1,43} Fe _{1,7} O ₄ (ГЦК), NiO; аморфная фаза (гало на $2\theta \approx 12-24^\circ$)

рает в температурном интервале $\approx 300-500^\circ\text{C}$. Фуллерены воспламеняются при $\approx 550^\circ\text{C}$. Температуры окисления однослойных и многослойных нанотрубок соответственно равны ≈ 650 и $\approx 750^\circ\text{C}$. Взаимодействие с кислородом воздуха графитизированных частиц происходит в области 800°C [1–3].

Исходя из полученных данных, следует, что довольно плавная убыль массы сажи в области низких температур происходит, по-видимому, вследствие выгорания аморфного углерода. При нагреве до 600°C происходит окисление фуллереноподобных наноструктур, а по мере роста температуры — окисление графитизированной массы и, возможно, многослойных нанотрубок с различной термостойкостью.

Продукты, содержащие ферромагнетики, начинают окисляться при более низких температурах ($206-209^\circ\text{C}$), и этот процесс протекает в более широком температурном интервале. Убыль массы продуктов составляет 61–72,3 масс.% (рис. 1, б–г; табл. 1, п.п. 2–4). При окислении продукта, содержащего Fe, на кривой DTG в обла-

сти 386°C наблюдается плечо, а при 668°C — большой асимметричный пик. Этой температуре соответствует и максимум экзотермического пика на кривой ДТА (рис. 1, б; табл. 1, п. 2).

В остаточном продукте окисления рентгенофазовым анализом выявлен оксид железа Fe_2O_3 (решетка кубическая, $a = 9,404 \text{ \AA}$, $V = 831,6 \text{ \AA}^3$). На малых углах присутствует четко выраженное гало, предположительно, полимерного соединения «C-Fe», о чем свидетельствует интенсивность и форма гало (пик на $2\theta = 17^\circ$; табл. 2; рис. 2, в).

Кривая DTG окисления продукта C + Ni, наряду с плечом в низкотемпературной области (346°C), содержит плечо при 530°C; T_{max} большого асимметричного пика наблюдается при 683°C. Кривая ДТА представлена двумя размытыми перекрывающимися экзотермическими пиками с $T_{\text{max}} = 692^\circ\text{C}$ (рис. 1, в; табл. 1, п. 3).

При окислении продукта, содержащего Ni, выявился оксид никеля NiO (кубическая сингония, $a = 4,1769 \text{ \AA}$, $V = 72,87 \text{ \AA}^3$) и четкое гало с $d = 5,30 \text{ \AA}$, предположительно, полимерного соединения «C-

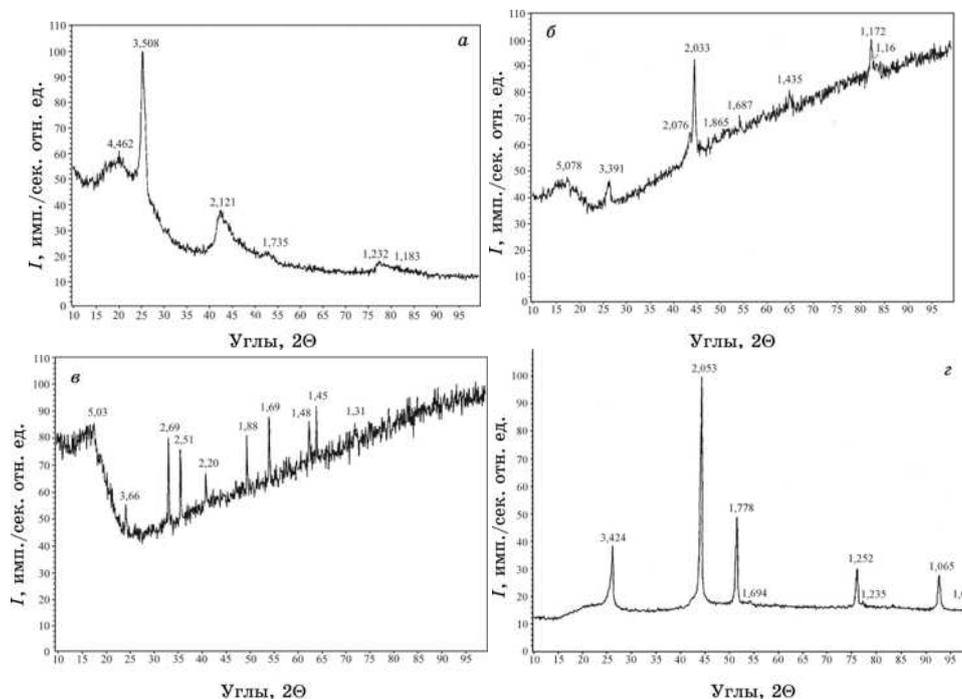
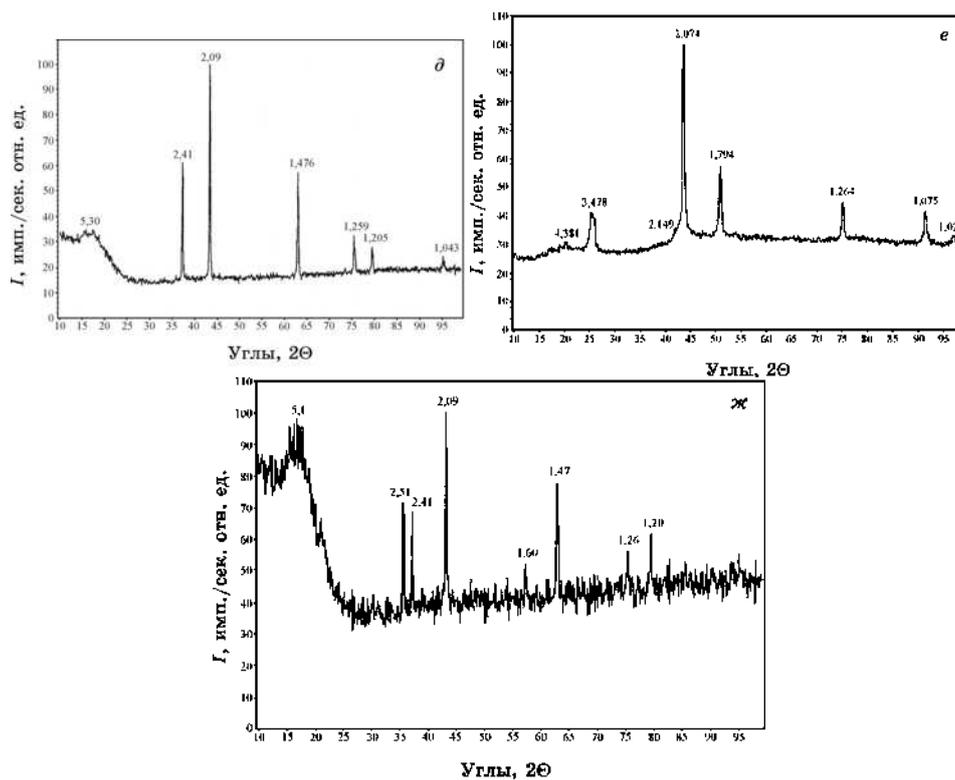


Рис. 2. Дифрактограммы исходных материалов и продуктов окисления: а) C (графит, сажа); б) C + Fe (до окисления); в) C + Fe (после окисления); г) C + Ni (до окисления); д) C + Ni (после окисления); ж) C + Fe + Ni (до окисления); з) C + Fe + Ni (после окисления).



Продолжение Рис. 2.

Ni» (табл. 2; рис. 2, д).

Особенностью высокотемпературного поведения продукта, содержащего Fe–Ni, является наличие только одного плеча (505°C) (табл. 1, п. 4), смещение большого асимметричного пика в область более высоких температур (690°C), появление небольшого пика при 776°C (рис. 1, г; табл. 1, п. 4).

Рентгенофазовым анализом продуктов окисления C + Fe + Ni установлен их сложный фазовый состав: образовались фазы $\text{Ni}_{1,43}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ (кубическая сингония, $a = 8,3473 \text{ \AA}$, $V = 581,6 \text{ \AA}^3$); NiO (кубическая сингония); на малом углу ($2\theta = 17^\circ$) наблюдается сильная размытая линия — гало предположительной аморфной фазы «C–Fe–Ni» (табл. 2; рис. 2, ж).

Таким образом, при окислении образцов с ферромагнетиками наличие на кривых DTG плечей при 346°C, 386°C, вероятно, связано со сгоранием аморфного углерода. Появление на кривых DTG широких пиков ($T_{\text{max}} = 668\text{--}690^\circ\text{C}$) и соответствующих им экзотермических пиков на кривых ДТА ($T_{\text{max}} = 668\text{--}697^\circ\text{C}$), как и в случае сажи, может свидетельствовать о наличии в продуктах сажи с фер-

ромагнетиками углеродных нанотрубок.

Более сложный характер кривых TG, DTG, ДТА окисления этих образцов (по сравнению с чистой сажей) при более высоких температурах, по-видимому, вызван образованием в процессе их нагрева твердых продуктов, вследствие окисления металлов — оксидов Fe_2O_3 , NiO, сложного оксида $\text{Ni}_{1,43}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$, полимерных соединений «C–Me».

3. ВЫВОДЫ

Выполненные исследования показали, что полученные *Me*-C-наноконпозиты окисляются в более широком интервале температур, чем чистая сажа. Снижение температуры начала их окисления можно объяснить выгоранием в них аморфной сажеподобной составляющей. Увеличение верхнего интервала температур окисления может быть вызвано окислением многослойных нанотрубок и ферромагнетиков, катализаторами роста которых они являются.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Елецкий, *Успехи физ. наук*, **172**, № 4: 401 (2002).
2. Э. Т. Раков, *Успехи химии*, **69**, № 1: (2000).
3. Э. И. Головки, В. А. Боголепов, С. Ю. Загинайченко, Е. А. Лысенко, Д. В. Щур и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **3**, вып. 3: 633 (2005).