

## НАНОКОМПОЗИТ C-ZrO<sub>2</sub> НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

А. Орлова<sup>1</sup>, В. В. Соколов<sup>1</sup>, Ю. А. Кукушкина<sup>1</sup>, О. В. Альмяшева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

almjasheva@mail.ru

### PACS 81.07.-b

Показана возможность формирования термически устойчивых нанокристаллов псевдокубического диоксида циркония в комбинации с терморасширенным графитом.

**Ключевые слова:** нанокompозиты, терморасширенный графит, наночастицы, нанореакторы, ZrO<sub>2</sub>.

### 1. Введение

Для терморасширенного графита, характерен не только весь спектр характеристик присущих обычному графиту, таких как термическая и химическая стойкость, низкий коэффициент трения, достаточно высокая сорбционная емкость по отношению ко многим органическим веществам, но чрезвычайно низкая насыпная плотность, относительно высокие значения удельной поверхности, высокая пластичность и способность к формованию без добавления связующего [1-3]. Терморасширенный графит, как правило, получают через стадию синтеза интеркалированного графита (ИГ). Процесс интеркалирования сводится к внедрению в межслоевое пространство графита молекул и ионов серной кислоты в присутствии окислителя, что приводит к увеличению межслоевого расстояния. При этом появляется возможность, замещая анионы серной кислоты, какими-либо другими ионами модифицировать свойства терморасширенного графита и использовать его не только как уплотнительный материал, но и конструировать на его основе новые функциональные материалы [4], создавать наноструктуры, в том числе графеновые пленки [5], а так же нанокompозиты.

Следует отметить, что в отличие от оксид-оксидных и полимер-оксидных нанокompозитов, которые благодаря особенностям строения и свойств вещества в неавтономном состоянии [6-8] обладают рядом уникальных характеристик [9-12], для углерод-оксидных нанокompозитов можно ожидать еще большего разнообразия необычных свойств вследствие сопряжения веществ со столь различной природой химической связи. Важным представляется создание углерод-оксидных нанокompозитов, на основе углеродной матрицы с включениями наночастиц диоксида циркония, обладающих высокой каталитической активностью и сорбционной способностью [13, 14]. При этом значительный интерес имеет определение влияния матрицы на строение наночастиц диоксида циркония, которые в зависимости от условий могут формироваться в виде различных модификаций [15].

Таким образом, данная работа была направлена на изучение возможности формирования C-ZrO<sub>2</sub> нанокompозита, в котором матрицей является терморасширенный графит.

## 2. Экспериментальная часть

Для интеркалирования использовали порошкообразный природный чешуйчатый графит Тайгинского месторождения Челябинской области РФ (ГОСТ 17022-81), который помещали в раствор интеркалянта, выдерживали в течение 30-60 мин., отмывали до нейтрального pH и высушивали при температуре 110°C. Интеркалирование проводили в концентрированном растворе серной кислоты (96.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (ГОСТ 2184-77) в присутствии окислителей – бисульфата (ГОСТ 4223-75) и бихромата калия (ГОСТ 2652-78).

Наноккомпозит C-ZrO<sub>2</sub> получали осаждением гидроксида циркония из раствора оксихлорида циркония (ТУ 6-09-3677-74) раствором гидроксида натрия (ГОСТ 2263-79) в водной суспензии ранее полученного интеркалированного графита (ИГ), с последующим термическим разложением. Порошок ИГ помещали в 1М раствор ZrOCl<sub>2</sub>, смесь вакуумировали и при постоянном перемешивании приливали 0.05М раствор NaOH. Полученный осадок промывали дистиллированной водой, высушивали при температуре 110°C и подвергали термолизу. Термообработку осуществляли в электропечи сопротивления с трубчатым графитовым нагревателем в среде аргона (ГОСТ 10157-79 аргона, объемная доля аргона 99.993%). Температура измерялась ИК-пирометром Marathon MR1SCSF (фирма «Raytek», Германия). Для получения композита в виде изделий заданной формы и пористости термообработку проводили в замкнутом объеме.

Полученный композиционный материал исследовали комплексом методов. Адсорбционно-структурный анализ проводили путем снятия изотерм адсорбции азота при 77 К на приборе ASAP 2020 Micromeritics (США). Плотность как ИГ, так и полученных на его основе композиций измеряли с помощью газового пикнометра AccuPyc 1330 фирмы Micromeritics (США). Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 с энергодисперсионным анализатором EDAX. Фазовый анализ образцов проводили методом порошковой дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 с использованием CuK $\alpha$ -излучения и никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов 2 $\theta$  15–70 град. при комнатной температуре на воздухе. Скорость движения счетчика составляла 1 град./мин. Определение размера и морфологических параметров частиц наноккомпозита осуществляли комплексом методов в соответствии с результатами работы [16]: методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп FEI Quanta 200) и по анализу уширения линий рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера.

## 3. Результаты и их обсуждение

Интеркалирование исходного графита, обладающего чешуйчатой морфологией, как можно заключить на основании данных сканирующей электронной микроскопии (рис.1 а), осуществляли выдерживанием его в интеркалирующем растворе в течение 30 мин. (образец ИГ-1) и 60 мин. (образец ИГ-2). Сравнение характеристик порошков исходного графита и образцов интеркалированного графита, приведенных в табл. 1 показывает наличие значительных изменений, как в химическом составе, так и значений удельной поверхности, пикнометрической плотности, удельного объема сравниваемых материалов.

Следует отметить, что увеличение продолжительности выдержки графита в интеркалянте приводит к пропорциональному росту количества серы в образце, локализуемой, по-видимому, в виде аниона HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> в межслоевом пространстве [17] (табл.1), тогда как в изменении удельного объема и удельной поверхности такой зависимости не наблюдается (табл.1). Удельный объем графита увеличивается в 2.5 раза для 30 мин. выдержки и в 3 раза — для 60. Увеличение удельного объема, по-видимому, связано с расширением исходного

ТАБЛИЦА 1. Свойства порошков исходного и интеркалированного графита

Наименование материала	V <sub>уд.</sub> , см <sup>3</sup> /г	d <sup>П</sup> , г/см <sup>3</sup>	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	Состав, масс. %			
				C	O	S	Ca
Графит	1.6	2.25	0.5	100	-	-	-
ИГ-1	4	1.80	2.5	76.63	18.84	4.53	-
ИГ-2	4.76	2.10	2.975	69.85	21.66	7.68	0.80

графита на стадии интеркалирования, что приводит и к увеличению удельной поверхности. Подтверждением этого могут служить данные электронной сканирующей микроскопии (рис. 2 б), свидетельствующие о частичном расщеплении чешуек исходного графита.

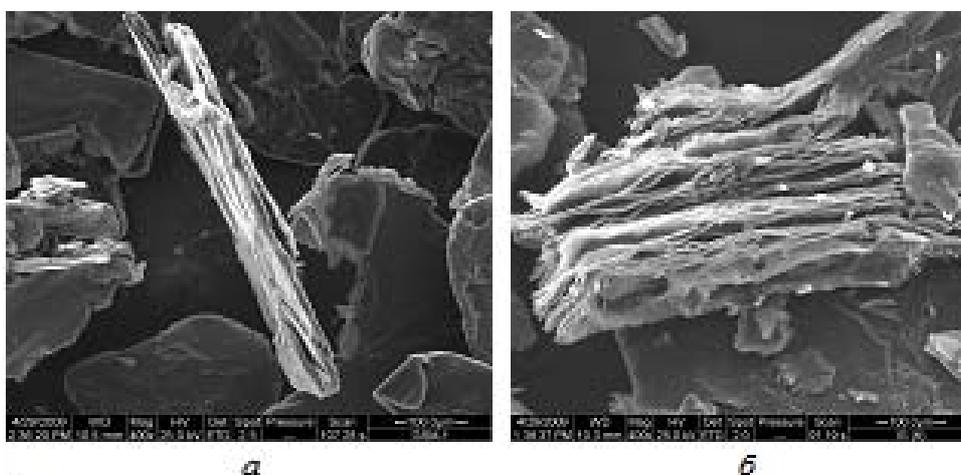


РИС. 1. Микрофотографии графита. а – исходный графит; б – интеркалированный графит

Для получения C-ZrO<sub>2</sub> композита на первой стадии осуществляли осаждение ZrO(OH)<sub>2</sub> в суспензии интеркалированного графита. После чего проводили термолиз в замкнутом объеме при температуре 1000°C в течение 5 мин, в результате которого были получены образцы композиционного материала на основе системы C-ZrO<sub>2</sub>.

Согласно результатам элементного анализа в случае использования ИГ-1, в котором содержание серы составляло приблизительно 4.5 масс. %, количество циркония достигает 9.5 масс.% (среднее значение 5 масс.%), тогда как количество циркония в образце ИГ-2, находившегося в растворе-интеркаляте в два раза дольше и содержащего 7.7 масс.% серы, не превышает 4.2 масс.% (среднее значение 2 масс.%).

На основании данных рентгеновской дифракции (рис.2) можно заключить, что после термообработки во всех случаях диоксид циркония находится в кристаллическом состоянии, по-видимому, в виде кубической модификации (с-ZrO<sub>2</sub>) с размером кристаллитов около 20 нм. Следует обратить внимание на то, что термодинамически стабильной модификацией диоксида циркония в рассматриваемом температурном диапазоне является моноклинная, рентгеновских максимумов которой в данном случае не наблюдается (рис.2). Это может быть связано с тем, что термообработка композита углерод-ZrO<sub>2</sub> осуществляется в восстановительной атмосфере, это приводит к формированию дефектов в кислородной подрешетке ZrO<sub>2</sub>, которые стабилизируют кубическую модификацию [14].

Сравнение полученных значений размеров кристаллитов диоксида циркония с данными электронной микроскопии (рис. 3) показывает, что ZrO<sub>2</sub> распределен на поверхности

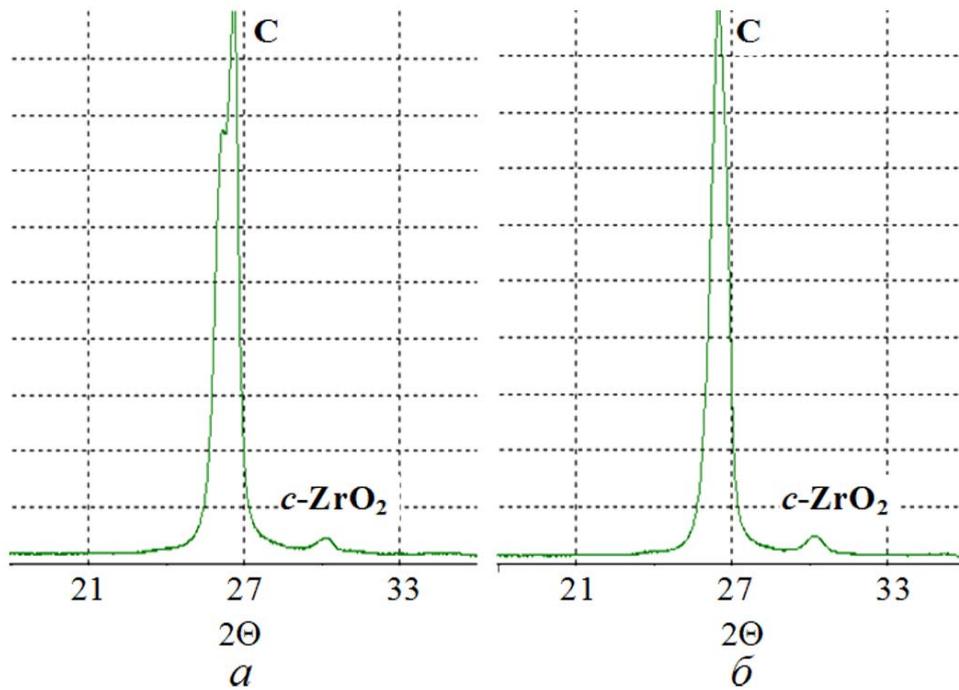


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов C-ZrO<sub>2</sub> после термоллиза.  
*a* — ИГ-1-ZrO<sub>2</sub>; *б* — ИГ-2-ZrO<sub>2</sub>

графитовой матрицы в виде агломератов наноразмерных частиц с широким распределением по размерам от десятков нанометров до сотен микрон.

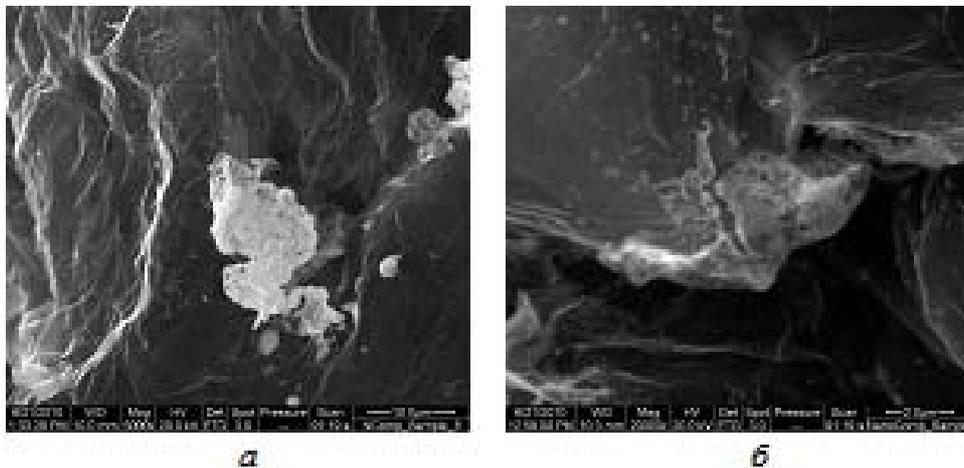


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов наноккомпозита C-ZrO<sub>2</sub> (области белого цвета — частицы ZrO<sub>2</sub>) *a* — ИГ-1-ZrO<sub>2</sub>; *б* — ИГ-2-ZrO<sub>2</sub>

На рис. 4 приведены полные изотермы адсорбции самоспрессованного терморасширенного графита и самоспрессованного терморасширенного графита модифицированного оксидом циркония. Полученные изотермы относятся к 4 типу по классификации предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером, с петлей гистерезиса, которая может быть связана с капиллярной конденсацией, в данном случае, в крупных мезопорах (500-600нм). Сравнительный анализ изотерм (рис.4), показывает, что диоксид

циркония практически не влияет на значения удельной поверхности материала на основе терморасширенного графита.

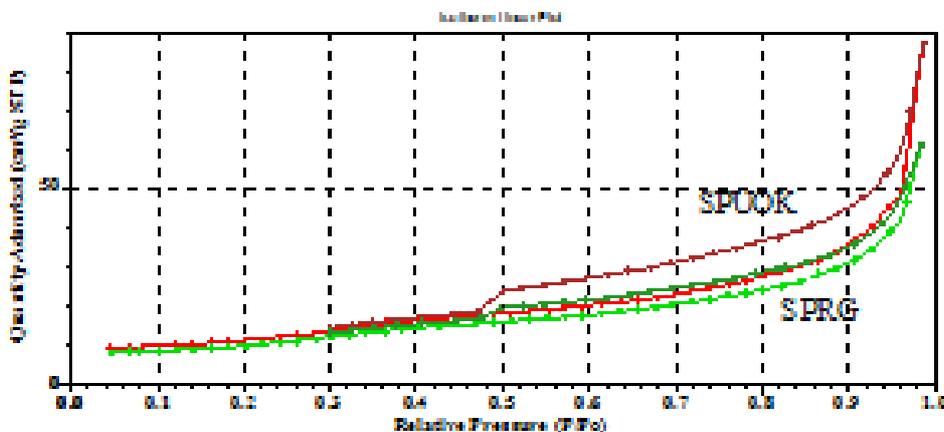


Рис. 4. Полные изотермы адсорбции азота при 77К. SPUOC — композит C-ZrO<sub>2</sub>; SPRG — терморасширенный графит

#### 4. Заключение

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить что в присутствии графитовой матрицы стабилизируется кубическая модификация диоксида циркония и замедляется рост наночастиц, размер кристаллитов которых составляет около 20 нм.

При получении композита C-ZrO<sub>2</sub> для предотвращения агломерации наночастиц диоксида циркония и распределения их в межслоевом пространстве графитовой матрицы, по-видимому, целесообразно вводить оксидные компоненты на стадии интеркаляции.

Экспериментально показана возможность получения нанокompозитов в виде конструктивных изделий.

Авторы выражают глубокую благодарность В.В.Гусарову за постановку задачи и внимание к работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (ГК № 16.516.11.6073)).

#### Литература

- [1] Махорин К.Е., Кожан А.П., Веселов В.В. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой // Хим. Технология — 1985. — Т. 2 — С. 3–6.
- [2] Ярошенко А.П., Савоськин М.В. Высококачественные вспучивающиеся соединения интеркалирования графита – новые подходы к химии и технологии // Журн. прикл. химии — 1995. — Т. 68, № 8 — С. 1302–1306.
- [3] Антонов А.Т., Тимонин В.А., Федосеев С.Д., Макевина Л.Ф. Изучение условий формирования порошкообразных материалов без применения полимерных связующих. // ХТТ. — 1984. — Т. 1. — С. 114–117.
- [4] Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. — М.: «Аспект Пресс», 1997. — 718с.
- [5] Дидейкин А.Е., Соколов В.В., Саксеев Д.А., Байдакова М.В., Вуль А.Я. Свободные графеновые пленки из терморасширенного графита. // ЖТФ. — 2010. — Т. 80, № 9, — С. 146–149.

- [6] Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы. // Журн. прикл. химии — 1990. — Т. 63, № 8 — С. 1689–1694.
- [7] Гусаров В.В., Суворов С.А. Толщина 2-мерных неавтономных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах на основе одной объемной фазы. // Журн. прикл. химии — 1993. — Т. 66, № 7. — С. 1529–1534.
- [8] Gusarov V.V., Popov I. Yu. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline system. // Nuovo Cim. D. — 1996. — V. 18D, № 7. — С. 1834–1840.
- [9] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы // ДАН — 2009. — Т. 424, № 5 — С. 641–643.
- [10] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в наноккомпозитах // Журн. общей химии. — 2010. — Т. 80, № 3. — С. 359–364.
- [11] Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Ромашкова К.А., Кузнецов Ю.П., Гофман И.В., Светличный В.М., Гусаров В.В. Наноккомпозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии. // Журн. прикл. химии. — 2007. — Т. 80, № 12 — С. 2064–2070.
- [12] Yudin V.E., Otaigbe J.U., Svetlichnyi V.M., Korytkova E.N., Almyasheva O.V., Gusarov V.V. Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on the rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites. // Express Polymer Letters. — 2008. — V. 2, № 7 — С. 485–493.
- [13] Альмяшева О.В., Власов Е.А., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Термическая устойчивость и каталитические свойства композита аморфный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-нанокристаллы ZrO<sub>2</sub>. // Журн. прикл. химии. — 2009. — Т. 82, № 2. — С. 224–229.
- [14] Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и наноккомпозитов в системе ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Автореф. дис. канд. хим. наук. ИХС РАН. Санкт-Петербург. 2007, 24 с.
- [15] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // Журн. общей химии. — 1999. — Т. 69, № 8. — С. 1265–1269.
- [16] Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях. // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2010. — Т. 1, № 1. — С. 26–37.
- [17] Уэлс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3, Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — С. 18–22.