

# Получение металлоуглеродных композиционных наноматериалов электроразрядным методом

А. П. Малюшевская, А. А. Зубенко, Н. И. Кускова, А. Н. Ющишина, А. Н. Корзинова

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
Октябрьский пр., 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: [defr@iipr.com.ua](mailto:defr@iipr.com.ua)*

Изучена возможность получения металлоуглеродных нанокомпозитных материалов электроразрядным методом. Определены морфологические характеристики, состав и электропроводность порошковых образцов таких металлоуглеродных наноматериалов.

*Ключевые слова: электроразрядный метод, металлоуглеродный композит, наночастицы, электрическая проводимость.*

УДК 537.528:621.763

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нанокомпозитные материалы являются объектом возрастающего интереса исследователей. Это обусловлено расширением областей их возможного применения: в нанoeлектронике, для аккумуляирования и хранения водорода, в качестве антифрикционных и армирующих материалов, магнитных переключателей, оптических фильтров, катализаторов химических реакций. Авторами пока немногочисленных работ в этой области показано, что свойства таких материалов зависят не только от составляющих их компонентов, но и от морфологии и структуры межфазных границ, которые в свою очередь определяются способом получения композитов [1–4].

Производство углеродных наноматериалов методом электроразряда прочно заняло свое место среди других методов [5–11]. При этом реализуются различные технологические схемы обработки жидкости и газа, используется разное углеродсодержащее сырье, осуществляется взрыв графитовых проводников в органических жидкостях, дальнейшая пиролитическая и электроразрядная обработка газообразных продуктов разряда в рабочей жидкости. В результате образуются углеродные наноматериалы с различным содержанием графито- и алмазоподобных структур, фуллеренов и аморфного углерода.

Электроразрядный метод получения углеродных наноматериалов неизбежно сопровождается включением металлических частиц материала электродов и разрядной камеры в продукты синтеза. Кроме того, хорошо известно каталитическое воздействие металлов d-элементов на процессы разложения углеродсодержащего сырья и формирования различных наноструктур [12]. Такие металлоуглеродные нанокомпозиты, на наш взгляд, представляют отдельный интерес. По-

этому цель данной работы – изучение свойств металлоуглеродных нанокомпозитов, полученных электроразрядным методом с использованием различных комбинаций металлов, определение их морфологических характеристик, состава и электропроводности.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В основу методики получения металлоуглеродных нанокомпозитов положен электрический разряд генератора импульсных токов на межэлектродный промежуток в органической жидкости. Подробно технологический процесс описан в [13]. В ходе эксперимента варьировали материал электродов (титан, медь, алюминий, сталь). Углеродсодержащей средой служил циклогексан; электрический разряд осуществляли при следующих параметрах разрядного контура: напряжение – от 30 до 45 кВ, емкость конденсаторной батареи – от 0,1 до 0,25 мкФ, частота следования импульсов – от 3 до 7 Гц. Суспензии порошков композитов центрифугировали, растворитель декантировали, а твердофазный компонент высушивали в естественных условиях.

Морфологию и состав порошковых нанокомпозитов определяли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-800 HS.

Электрическое сопротивление порошков измерялось специально разработанным устройством, аналогичным описанному в [14]. Устройство состоит из электроизолирующего цилиндра, расположенных внутри него подвижного и неподвижного электродов, соединительных проводов и мультиметра «Mastech MY 64». Исследовалась зависимость электрического сопротивления порошкового образца от степени его компактирования. Согласно проведенным предварительным исследованиям неоднородность спрессованных образцов по плотности вдоль оси прессования в

указанных условиях не превышает 2% и не оказывает существенного влияния на измеряемые значения электрического сопротивления образца. Измерения проводились не менее пяти раз для каждого типа композитного металлоуглеродного порошка с усреднением результатов. Разброс между полученными значениями удельного сопротивления отдельных проб одного и того же порошка не превышал 5%.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены SEM-изображения и состав нанокompозитного материала, полученного при электроразрядной обработке циклогексана с использованием в качестве электродов алюминиевых сплавов. Видно, что образцы относительно гомогенны (рис. 1а, табл. 1) по своему элементному составу, представляют собой дисперсную систему типа «твердый золь» с наноразмерной дисперсионной углеродной средой и полидисперсной металлической дисперсной фазой (рис. 1б). Максимальный размер металлических включений алюминия не превышает 10 мкм.

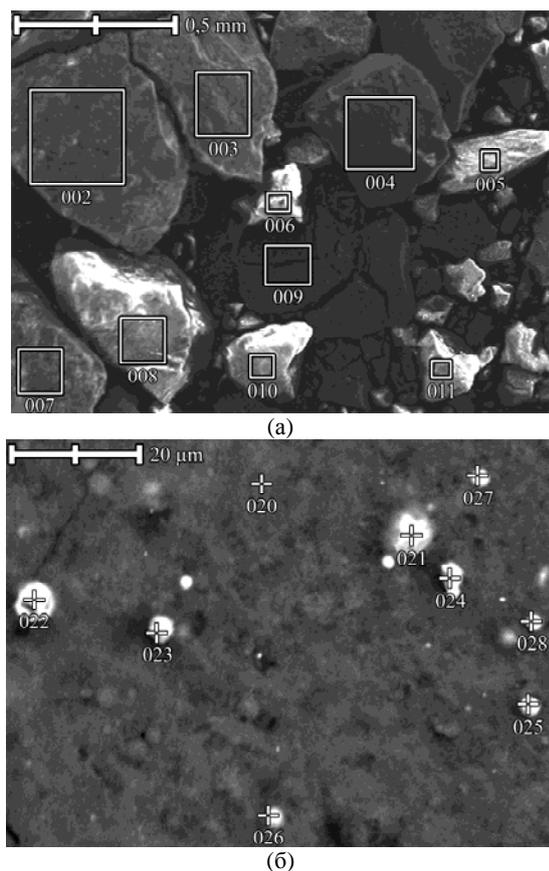


Рис. 1. Микрофотография композитного материала наноуглерод-алюминий.

Как следует из данных табл. 2, металлическая фаза может присутствовать в виде как чистого металла, так и соответствующего оксида и/или карбида. Наличие незначительных количеств

магния и кремния обусловлено их присутствием в алюминиевых сплавах.

На рис. 2 приведены микроизображения нанокompозитных образцов, полученных при использовании медных электродов. Элементный состав этого образца указан в табл. 3. Данный нанокompозитный материал также является полидисперсной системой, максимальный размер частиц дисперсной фазы которой не превышает 20 мкм.

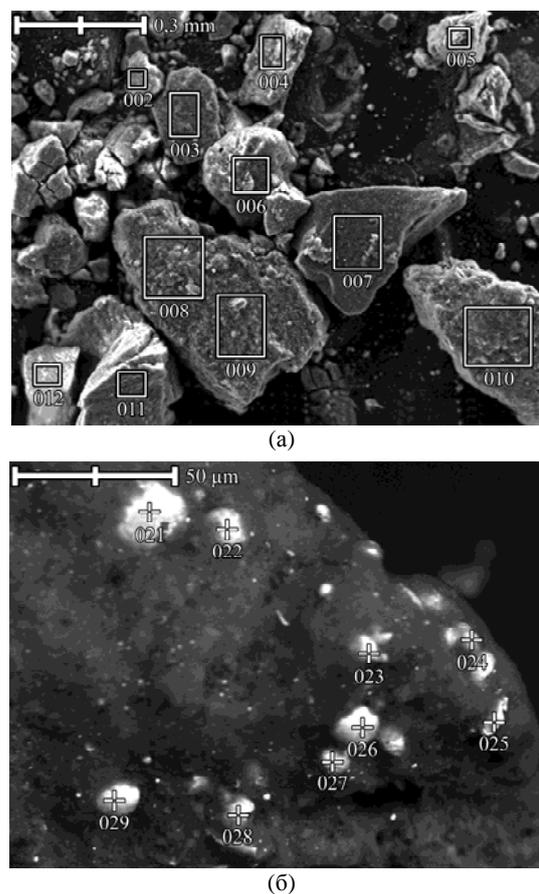


Рис. 2. Микрофотография композитного материала наноуглерод-медь.

Следует отметить, что этот нанокompозит по своему типу аналогичен предыдущему, однако концентрация металлического компонента в 2 раза выше, чем в образце углерод-алюминий. Так как относительное содержание углерода в обоих образцах практически одинаково, а содержание кислорода в углеродно-алюминиевом образце гораздо выше, чем в углеродно-медном, повышенное содержание медного компонента можно объяснить тем, что в данном материале последний присутствует в основном в виде простого вещества. Этот вывод подтверждается данными сканирования этого образца по металлическим включениям (табл. 4).

Таким образом, поскольку тип получаемой дисперсной системы в обоих образцах одинаково-

**Таблица 1.** Элементный состав образца углерод-алюминий (рис. 1а)

Мемо	С	О	Mg	Al	Si	Total
002	37,93	21,99	2,87	36,78	0,42	100
003	40,94	23,45	2,57	32,56	0,49	100
004	49,98	27,5	1,4	21,12		100
005	51,07	24,36	1,63	22,48	0,46	100
006	50,82	21,83	1,81	25,33	0,21	100
007	32,65	24,98	2,93	38,95	0,49	100
008	47,67	16,82	2,01	33,13	0,37	100
009	50,99	17,71	2,24	28,74	0,32	100
010	49,09	19,41	1,64	29,87		100
011	48,86	18,61	2,2	29,95	0,39	100

**Таблица 2.** Элементный состав металлических включений образца углерод-алюминий (рис. 1б)

Мемо	С	О	Mg	Al	Si	Total
020	53,82	20,04	1,89	24,24		100
021	27,88	2,77		67,57	1,78	100
022	22,01	2,79		73,84	1,36	100
023	31,01	9,55	0,13	58,85	0,46	100
024	31,88	10,51	0,23	56,3	1,08	100
025	35,33	3,42		59,66	1,58	100
026	45,22	11,32	1,1	41,6	0,75	100
027	35,68	14,94	0,36	48,3	0,72	100
028	36,66	5,16	0,33	57,52	0,33	100

**Таблица 3.** Элементный состав образца углерод-медь (рис. 2а)

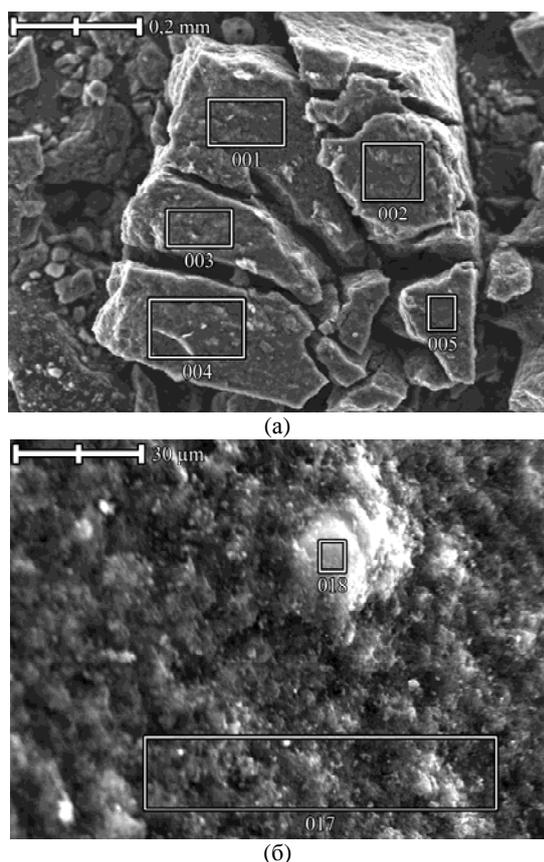
Мемо	С	О	Cr	Fe	Ni	Cu	Total
002	39,59	4,54	1,54	1,04	2,2	51,09	100
003	39,13	5,05	0,6		1,44	53,79	100
004	28,66	1,94	1,35	1,46	1,46	65,13	100
005	35,37	4,08	1,36		1,86	57,33	100
006	38,08	4,33	0,77			56,82	100
007	41,41	5,27	0,78	0,71	1,27	50,56	100
008	38,43	4,56	1,17	0,61		55,22	100
009	40,93	5,39	1,07	1,03	1,28	50,31	100
010	31,25	2,98	1,99	1,39		62,39	100
011	41,95	5,16	0,79	0,45	1,19	50,44	100
012	27,4	1,95	0,7	0,67	1,75	67,53	100

вый, то, очевидно, он определяется способом получения этих материалов, а на их компонентный и фазовый составы существенное влияние оказывает материал электродов и стенок разрядной камеры.

**Таблица 4.** Элементный состав металлических включений образца углерод-медь (рис. 2б)

Memo	C	O	Fe	Cu	Zn	Total
021	8,59	0,06		91,35		100
022	6,35	0,12		93,53		100
023	10,65	0,33		89,02		100
024	16,65	0,29		83,06		100
025	22,55	1,24		49,35	26,85	100
026	7,18	0,19		92,63		100
027	5,22	0,09	3,56	91,13		100
028	15,21	0,62		84,17		100
029	2,95	0,14	8,1	88,8		100

Данный вывод подтверждается и для композитного материала наноглерод-железо, микрофотографии которого представлены на рис. 3.



**Рис. 3.** Микрофотография композитного материала наноглерод-железо.

Из данных табл. 5 и 6 следует, что в отличие от предыдущих образцов данный материал практически не содержит кислород, а металлические включения представляют собой чистый металл, возможно, с незначительным количеством цемента ( $Fe_3C$ ). Этот вывод согласуется с резуль-

татами изучения фазового состава железосодержащих углеродных наноматериалов, полученных электроразрядной обработкой керосина [15].

**Таблица 5.** Элементный состав образца углерод-железо (рис. 3а)

Memo	C	Cr	Fe	Total
001	72,45	2,2	25,36	100
002	74,34	1,99	23,67	100
003	77,99	1,58	20,43	100
004	73,03	2,61	24,36	100
005	74,56	1,93	23,51	100

**Таблица 6.** Элементный состав металлических включений образца углерод-железо (рис. 3б)

Memo	C	O	Si	Cr	Fe	Ni	Total
017	66,96	0		3,29	29,76		100
018	3,67	0,16	0,2	3,12	91,92	0,93	100

Для выяснения характера распределения металлических включений в исследуемых образцах, возможности протекания перколяционных процессов при сжатии изучали зависимость электропроводности полученных порошковых образцов от степени их компактирования и электропроводность при упакованной насыпной плотности (табл. 7).

**Таблица 7.** Плотность и удельная электропроводность композитных металлоуглеродных наноматериалов

№ образца	Композитный наноглеродный материал	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Упакованная насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Электропроводность при упакованной насыпной плотности, См/м
1	Углерод-алюминий	0,23	0,63	0,1
2	Углерод-медь	0,3	1,05	0,02
3	Углерод-железо	0,35	0,96	55,0
4*	Углеродная матрица (C – 98,0%)	0,52	1,47	$5,59 \cdot 10^{-6}$
5**	Порошок железа	3,13	4,70	235,9

\*) Образец получен при электроразрядной обработке циклогексана с использованием стальных электродов с последующей очисткой от металла в соляной кислоте.

\*\*) Образец получен при электроискровой обработке железных гранул в циклогексане.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что металлоуглеродные нанокompозиты не обладают металлической электропроводностью,

хотя значение этого параметра для данных материалов существенно превышает аналогичный показатель чистого наноуглерода (табл. 7, образец № 4), но значительно меньше, чем у порошка железа (табл.7, образец № 5).

Таким образом, показана принципиальная возможность использования электроразрядной обработки органического сырья с целью получения нового типа материалов – металлоуглеродных нанокompозитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bokhonov V., Korchagin M. The Formation of Graphite Encapsulated Metal Nanoparticles During Mechanical Activation and Annealing of Soot with Iron and Nickel. *J. Alloys and Comp.* 2002, **333**, 308–320.
2. Mamunya Ye.P., Muzychenko Yu.V., Pissis P., Lebedev E.V., Shut M.I. Processing, Structure and Electrical Properties of Metal Filled Polymers. *J. Macrom. Sci. (Phys.)* 2001, **40**(3-4), 591–602.
3. Кожитов Л.В. и др. *Технология материалов микро- и наноэлектроники*. М.: МИСиС, 2007. 544 с.
4. Ефимов М.Н., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Чупрунов К.О., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. Формирование наночастиц сплава Pt-Ru в углеродной матрице в условиях ИК-пиролиза. *Журнал физической химии*. 2008, **82**(7), 1327–1330.
5. Кускова Н.И. Фазовые превращения углерода в процессе нагрева мощным импульсом тока. *Письма в ЖТФ*. 2005, **31**(17), 28–34.
6. Рудь А.Д., Перекос А.Е., Шпак А.П., Уваров В.Н., Иващук Л.И., Кускова Н.И. Применение электроразрядных методов для получения углеродных наноматериалов. *Физика экстремальных состояний вещества. Сборник трудов XXI Международной конф. «Уравнения состояния вещества»*, Эльбрус, 1–6 марта, 2006, Россия, Черногоровка, 2006, с. 242–244.
7. Богуславский Л.З., Смалько А.А., Зубенко А.А. Получение наноуглеродных материалов методом электроразрядной обработки органических жидкостей. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(4), 46–52.
8. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н., Иващук Л.И., Перекос А.Е., Богуславский Л.З., Орешкин В.И. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008, **30**(6), 833–847.
9. Rud A.D., Kuskova N.I., Ivaschuk L.I., Fruchart D., Perekos A.E., Boguslavskii L.Z., Oreshkin V.I. Utilization of High-Energy Electric Discharge Techniques for Production of Carbon Nanomaterials. *Physics of Extreme States of Matter-2009*. Chernogolovka, 2009. p. 248–251.
10. Kuskova N.I., Yushchishina A.N., Malyushevskaya A.P., Tsolin P.L., Petrichenko L.A., Smal'ko A.A. Production of Carbonic Nanomaterials in the Course of Electrodischarge Treatment of Organic Liquids. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(2), 149–153.
11. UA 55578 C01B31/00. Малюшевська А.П., Петриченко С.В., Цолін П.Л., Кускова Н.І., Зубенко О.О., Баклар В.Ю. *Установка для одержання вуглецевих наноструктур*.
12. Караева А.Р., Долгова Е.А., Харитонов Д.Н., Маслов И.А., Каменев А.А., Третяков В.Д., Мордкович В.З. Активность Ni и Fe в синтезе наноуглерода при каталитической конверсии метана. *Российский химический журнал*. 2006, **L**(1), 64–67.
13. Kuskova N.I., Malyushevskaya A.P., Petrichenko S.V., Yushchishchina A.N. Comparative Analysis of Various Schemes of Electrodischarge Processing of Kerosene to Synthesize Carbon Nanomaterials. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(5), 446–449.
14. RU 1598600 Баландин В.А., Бережко П.Г., Голубев В.А., Мокрушин В.В., Ярошенко В.В. *Способ определения толщины покрытия на частицах порошкообразных материалов*.
15. Рудь А.Д., Иващук Л.И., Кускова Н.И., Зелинская Г.М., Польшин Э.В., Белый Н.М. Исследование графитизации аморфного углерода, полученного методом электроразрядной обработки органических жидкостей. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2010, **32**(10), 1401–1417.

Поступила 26.06.12

#### Summary

A possibility of fabrication of metal-carbon nanocomposites by electrical-discharge method is studied. Morphological characteristics, structure and electrical conductivity of powder samples of fabricated metal-carbon nanomaterials are determined.

*Keywords:* electrical-discharge method, metal-carbon composites, nanoparticles, electrical conductivity.