

## ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ ОКСИД ЦИРКОНИЯ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ\*

Е.А. Толмачева, *Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета*

И.А. Морозов, *Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермский государственный национальный исследовательский университет*

А.Г. Старостин, *Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

Представлены результаты исследования электрофизических свойств композита оксид циркония/углеродные нанотрубки и анализ его сорбционной способности по отношению к водороду. На основе атомно-силовой микроскопии с приставкой для измерения проводимости, а также на базе макроскопических экспериментов показано, что материал обладает объемной проводимостью по типу перколяционного кластера. Показано, что материал активно сорбирует водород как в режиме постоянного потока, так и при импульсной подаче газа. Обнаруженные свойства композита делают его востребованным в области катализа, датчиков водяных паров и др.

**Ключевые слова:** оксид циркония, наноуглерод, хемосорбция, проводимость.

Высочайшие и зачастую не имеющие аналогов свойства наноуглеродов, такие как огромная площадь поверхности, термическая и химическая стабильность, высокая электропроводность, восприимчивость к электромагнитному излучению, послужили причиной интереса к ним, возникшего с самого момента их открытия. Потенциальные сферы использования наноуглеродов разнообразны: транзисторы, суперконденсаторы, терагерцовая оптика и др. В то же время применение наноуглеродов можно существенно расширить, добавляя к ним тот или иной активный материал, например, помещая их в неорганическую матрицу.

В публикациях за последние 10–15 лет, посвященных созданию таких материалов, прослеживается тенденция к

смещению от механического диспергирования наноуглеродов в неорганической матрице к созданию тонких слоев второй фазы на их поверхности. В таких материалах, получивших название гибридных [1, 2], становится значимой роль межфазных границ в процессах переноса заряда и энергии. В настоящее время наноуглеродные гибриды интенсивно развиваются для приложений в области электрокатализа, фотовольтаики, газовых сенсоров, а начиная с 2005 года появляются публикации по использованию их в качестве источников энергии.

Ключевым моментом в формировании функциональных свойств таких материалов является сохранение их объемной структуры с развитой поверхностью. Один из наиболее перспективных мето-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-01-96015).

дов для этого – закритическая сушка – заключается в замещении жидкости в материале жидким газом, например  $\text{CO}_2$ , переводе его в сверхкритическое состояние путем нагрева закрытой ячейки и последующем удалении при минимальном поверхностном натяжении, не разрушающем тонкую структуру материала. Данный метод успешно применяется для получения аэрогелей из оксида кремния, ванадия и др. [3–5], имеются сообщения о создании аэрогелей из углеродных нанотрубок и графена [6].

В настоящей работе метод закритической сушки использовался для сохранения объемной конфигурации углеродных нанотрубок в пористой нанокристаллической керамической матрице из оксида циркония. Синтез гибридного материала, характеристика его структуры, оценка электрофизических свойств, а также химической активности являются целью настоящего исследования.

Была разработана методика создания гибридного материала из оксида циркония и углеродных нанотрубок на основе гидротермального синтеза и закритической сушки геля прекурсора керамики и диспергированных углеродных нанотрубок. Примененный способ диспергирования нанотрубок – ультразвуковая обработка раствора соли металла с нанотрубками – оказался эффективнее перемешивания компонентов по отдельности, поскольку при этом происходила функционализация нанотрубок, способствовавшая их деагломерированию. В результате относительно небольшого ко-

личества нанотрубок (0,2 мас.%) оказалось достаточно для формирования объемной проводящей структуры.

Гидротермальная обработка полученных суспензий из диспергированных в присутствии ионов прекурсора керамики углеродных нанотрубок обеспечила формирование плотного геля – трехмерной конфигурации из углеродных нанотрубок, скрепленных между собой неорганической фазой. Прокаливание геля в разреженной атмосфере при  $1000^\circ\text{C}$  приводит к росту крупных керамических кристаллитов пластинчатой формы, скрепленных между собой углеродными нанотрубками (рис. 1, а). Закритическая сушка геля с последующей термообработкой при  $1000^\circ\text{C}$  позволила сохранить конфигурацию нанотрубок в нанокристаллической керамической матрице и ультрамелкозернистую структуру керамической матрицы (рис. 1, б) [7].

Фрагменты высушенного в закритических условиях гидрогеля спекались методом горячего прессования в образцы-таблетки. ПЭМ спеченного композита подтвердила сохранение углеродных нанотрубок после горячего прессования. По данным РСА, диоксид циркония после горячего прессования находится полностью в кубической фазе [8]. Удельная поверхность получающегося композита, измеренная методом газовой адсорбции, равна  $3,6 \pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Общий объем пор диаметром менее 64 нм равен  $0,008 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Ключевыми особенностями синтезированного композита являются:

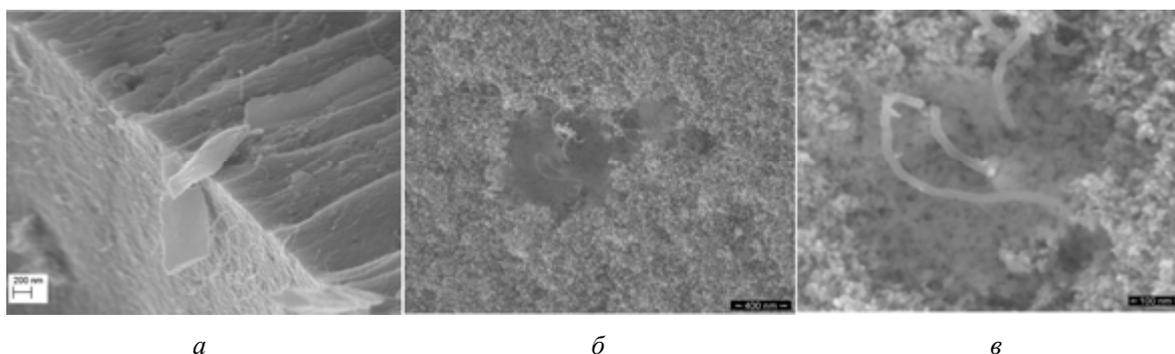


Рис. 1. Ксерогель, полученный при прокаливании плотного геля в разреженной атмосфере (а), материал после закритической сушки (б, в)

– **локализованный характер** проводимости на микромасштабном уровне, продемонстрированный на основе атомно-силовой микроскопии с приставкой для измерения проводимости в воздушной атмосфере (рис. 2, а), а также в атмосфере азота (рис. 2, б). Регистрация циклических вольт-амперных характеристик композита на микроуровне (площадь контакта электрода с поверхностью  $\sim 100 \text{ нм}^2$ ) выявила прерывистый характер нарастания тока (рис. 2, в). Сопротивление сухой таблетки композита, измеренное на микроуровне, составляет  $\sim 10 \text{ кОм}$  [9];

– **объемный характер** проводимости композита, обусловленный проводимостью трехмерной сетки из углеродных нанотрубок, ионной проводимостью керамики и проводимостью областей контакта между нанотрубками через нанок-

ристаллическую керамическую прослойку [9];

– **чувствительность к наличию диссоциирующих молекул**, показанная на примере дистиллированной воды: при наличии в материале диссоциирующих молекул его проводимость существенно выше (рис. 3, б). Сопротивление сухой таблетки, измеренное на макроуровне, составляет  $\sim 2 \text{ кОм}$  (что сравнимо с сопротивлением, измеренным на микроуровне), пропитанной дистиллированной водой таблетки  $\sim 20 \text{ Ом}$ . Для проведения этих экспериментов использовался вакуумный пост ВУП-4, схема эксперимента приведена на рис. 3, а. Площадь контакта медных электродов с поверхностью образца составляла  $\sim 0,5 \text{ мм}^2$ , расстояние электродами –  $7,5 \text{ мм}$  [9].

Сорбционная способность композита по отношению к водороду изучалась на

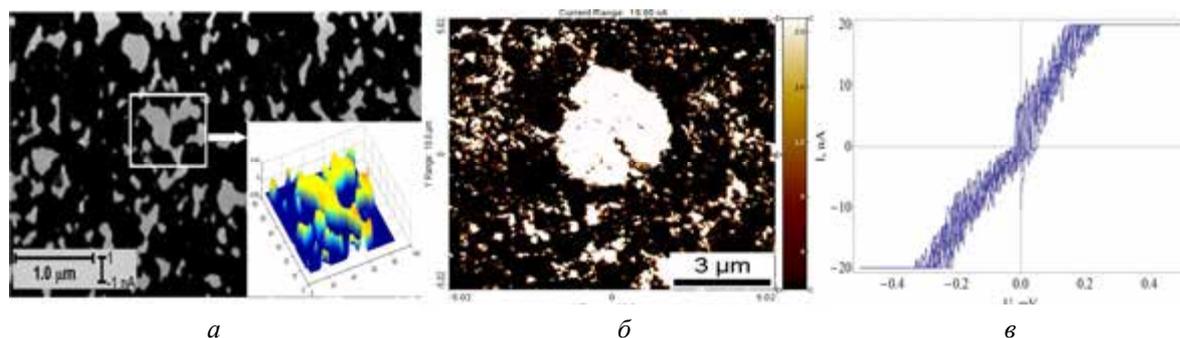


Рис. 2. Карты проводимости композита, снятые в воздушной атмосфере (а) и в атмосфере азота (б), ВАХ композита, снятые на микроуровне (в)

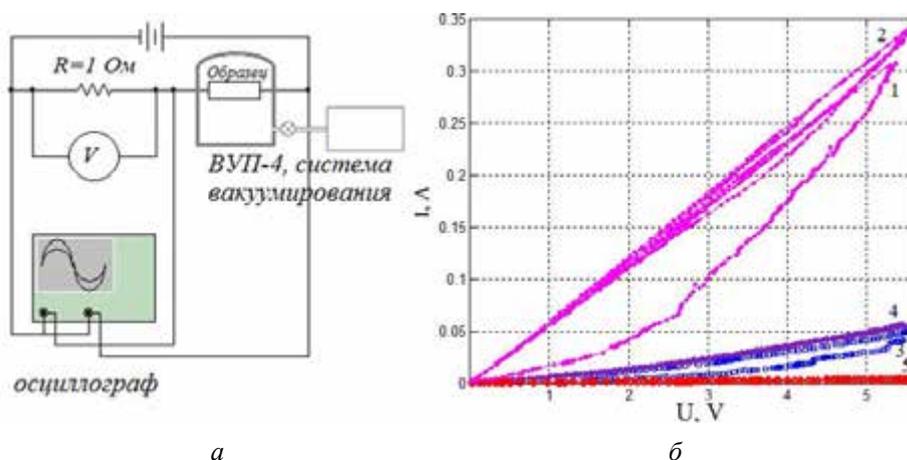


Рис. 3. Схема эксперимента по регистрации ВАХ с образца при различной степени насыщения его дистиллированной водой (а); ВАХ композита (б), пропитанного дистиллированной водой при комнатных условиях (1, 2), и спустя 20 минут (3), 30 минут (4) и 5 часов вакуумного осушения (5)

установке ChemiSorb 2720 на основе двух типов экспериментов. В первом случае водород подавался в кювету с образцом непрерывным потоком, во втором случае – небольшими объемами. На рис. 4, б показан сигнал с датчика теплопроводности для сорбции водорода при непрерывной подаче газа. Регистрация данных осуществлялась в режиме десорбции (положительные значения сигнала соответствуют выделению газов из образца, отрицательные – поглощению газа).

Эксперименты по импульсной хемосорбции водорода проводились на измельченном в порошок образце (навеска 0,5543 г). После продувки инертным газом в экспериментальный контур с под-

готовленной навеской инжестировалось 0,1 мл водорода и регистрировалось соответствующее изменение сигнала датчика теплопроводности. Измерения проводили в режиме адсорбции (положительные значения сигнала соответствовали поглощению газа). Сигнал, полученный для 9 инжестирований, представлен на рис. 5, а.

Чтобы определить количество поглощенного материалом водорода, показания прибора калибровались: в экспериментальный контур без образца при температуре эксперимента вводилось такое же количество водорода и регистрировалась площадь соответствующего пика (рис. 5, б). Таким образом, значения пло-

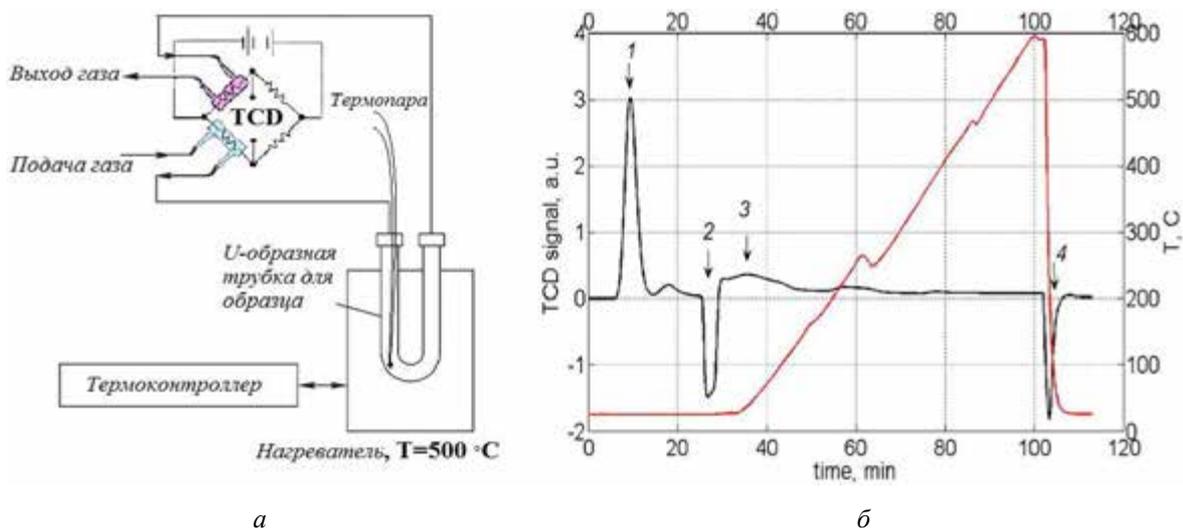


Рис. 4. Схема установки ChemiSorb (а); температурно-программируемая десорбция водорода (б). Обозначены: черным – сигнал с датчика теплопроводности TCD, красным – температура образца по данным термопары; этапы эксперимента: 1 – первый из двух пиков, соответствующих продувке образца азотом для очистки от паров воды и других примесей, 2 – пик, соответствующий сорбции материалом водорода, 3 – первый из пиков десорбции водорода при нагреве образца, 4 – удаление нагревателя, остывание на воздухе

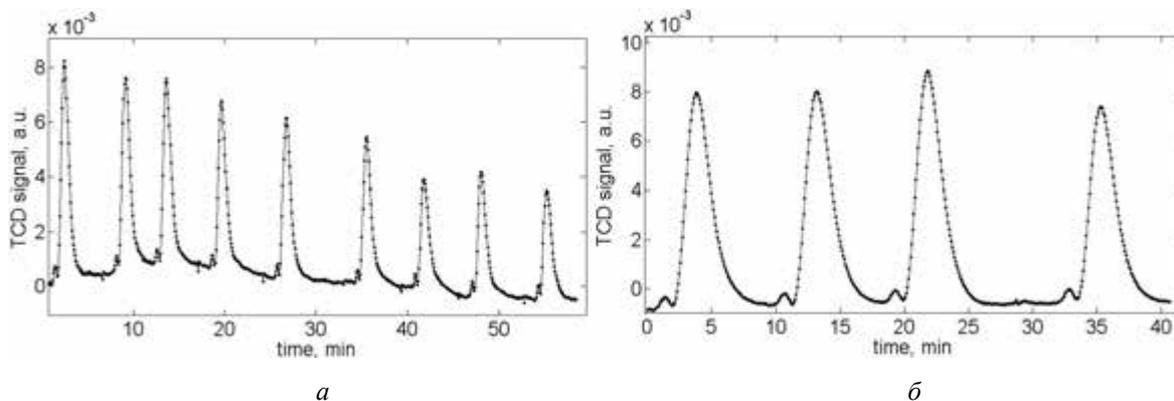


Рис. 5. Импульсная хемосорбция водорода (а), калибровка показаний прибора (б)

щадей пиков адсорбции (рис. 5, а) были переведены в объем газа, адсорбированного на каждом из этапов инжектирования (рис. 6). Видно, что материал интенсивно сорбирует водород, но до насыщения он доведен не был.

Таким образом, полученный гибридный материал представляет собой трехмерную структуру из углеродных нанотрубок, скрепленную между собой нано-

кристаллической неорганической фазой (оксидом циркония), и обладает рядом свойств, интересных для приложений в области создания фильтров, газовых сенсоров, датчиков водяных паров, электрокатализа. Ключевым этапом синтеза, обеспечивающим эти свойства, является закритическая сушка плотного геля, позволившая сохранить объемную конфигурацию углеродных нанотрубок.

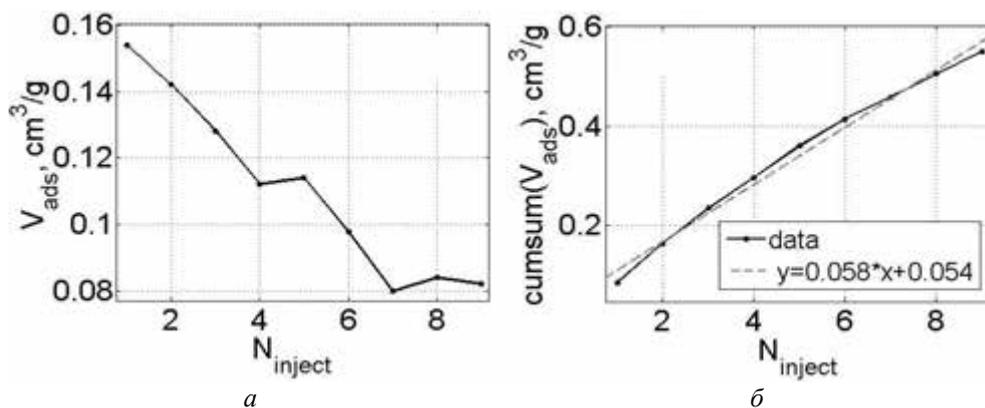


Рис. 6. Объем адсорбированного водорода на каждом цикле инжектирования (а) и накопленный объем водорода (б)

#### Библиографический список

1. Shearer C.J., Cherevan A., Eder D. // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – № 15. – P. 2295.
2. Cherevan A.S., Gebhardt P., Shearer C.J., Matsukawa M., Domen K., Eder D. // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – Vol. 7. – P. 791–796.
3. Меньшутина Н.В., Каталевич А.М., Смирнова И. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* – 2013. – Т. 8. – № 3. – С. 49–55.
4. Pierre A.C., Pajonk G.M. *Chemistry of aerogels and their applications* // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 102. – P. 4243–4265.
5. *Aerogels handbook. Advances in sol-gel derived materials and technologies* / Ed. M.A. Aegerter, M. Prassas. – Springer, 2011.
6. Nardecchia S., Carriazo D., Ferrer M.L., Gutierrez M.C., del Monte F. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – P. 794–830.
7. Ляпунова Е.А., Лунегов И.В., Уваров С.В., Наймарк О.Б. // *Сб. тр. VIII Всерос. науч.-практ. совещания «Актуальные проблемы физики конденсированного состояния».* – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. – С. 83–90.
8. Lyapunova E.A., Uvarov S.V., Grigoriev M.V., Kulkov S.N., Naimark O.B. // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* – 2016. – Vol. 7(1). – P. 198–203. DOI 10.17586/22208054201671198203.
9. Ляпунова Е.А., Морозов И.А., Наймарк О.Б. Электропроводность композита на основе аэрогеля оксид циркония/углеродные нанотрубки // *Неорг. матер.* – 2017. – Вып. 53. – № 2. – С. 170–174.

ZIRCONIA/CARBON NANOTUBE AEROGEL HYBRID MATERIAL:  
ELECTROPHYSICAL AND CHEMISORPTION PROPERTIES

E.A. Tolmacheva<sup>1</sup>, I.A. Morozov<sup>2,3</sup>, A.G. Starostin<sup>4</sup>

<sup>2</sup> *Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University*

<sup>2</sup> *Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS*

<sup>3</sup> *Perm State National Research University*

<sup>4</sup> *Perm National Research Polytechnic University*

The work is devoted to investigation of electrophysical properties of a zirconia/carbon nanotube composite and analysis of its sorption ability in relation to hydrogen. On the basis of conductive atomic-force microscopy, as well as the experiments performed on macroscopic scale it has been revealed that the material exhibits bulk percolation cluster-like conductivity. Besides, the synthesized material actively sorbs hydrogen in constant flow mode, as well as with a pulsed gas supply. The discovered properties of the composite make it of high demand in the field of catalysis, water vapor sensors and etc.

*Keywords:* zirconia, nanocarbon, chemisorption, electric conductivity.

**Сведения об авторах**

*Толмачева Елена Аркадьевна*, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета, 620083, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48; e-mail: lyapunova@icmm.ru

*Морозов Илья Александрович*, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред, ИМСС УрО РАН; инженер, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: ilya.morozov@gmail.com

*Старостин Андрей Георгиевич*, кандидат технических наук, доцент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: starostin26@yandex.ru

*Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.*