

УДК 536.36

ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

С. А. Филатов, М. Н. Долгих, Г. С. Кучинский, Г. С. Ахремкова,
А. А. Гункевич, Н. А. Кумейша

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Основными методами современного термического анализа углеродных наноматериалов остаются динамическая термогравиметрия (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА). Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, о термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса, и о составе остатка. Одновременное комплексное исследование углеродных наноматериалов методами термогравиметрического анализа (ТГА), Рамановской спектроскопии и электронной микроскопии позволяет наиболее точно определить состав и свойства полученных углеродных соединений. Действительно, одностенные (SWNT) и многостенные (MWNT) нанотрубки, а также аморфный углерод обладают различными атомными структурами и следовательно это приводит к некоторому различию в их термической стабильности. В этом отношении метод ТГА может быть использован как эффективный подход к характеристике структурных свойств синтезированных наноматериалов. Термические методы применяются для сравнительного анализа определения выхода нанотрубок при различных видах их синтеза, для определения стабильности получаемых наноматериалов после разнообразных способов их обработки, для анализа чистоты полученных SWNT и MWNT, предварительно подвергнутых различным способам их очистки от примесей, а также для оптимизации параметров вышеописанных процедур.

В общем случае температура горения углеродных наноматериалов сильно зависит от состояния образца. Поэтому необходимо очень внимательно интерпретировать результаты полученного исследования. Более того, наличие в образце катализаторов или просто металлических частиц понижает температуру горения нанотрубок. Так как аморфный углерод разлагается при температуре 300-500°C, что намного ниже, чем температура горения SWNT, то наличие аморфного углерода легко определяется по кривым ТГ (ДТА). Однако если в образце одностенные нанотрубки содержатся наряду с многостенными, то определение количества SWNT становится достаточно сложно только по кривым ТГА. Это объясняется тем, что некоторые виды графитированного углеродного продукта также горят при температуре, которая частично перекрывает диапазон горения SWNT. Также, если различные составляющие образца окисляются при различных температурах, значит, логично предположить, что положение пиков кривых ТГА могут изменяться с изменением атмосферы горения. В действительности пик сдвигается в диапазон более низких температур когда воздушная атмосфера заменяется кислородом, и в сторону более высоких – при использовании CO_2 .

Экспериментальные исследования наноразмерных материалов осуществлялись с помощью автоматизированного дериватографа Q1200M.

Значительно улучшить характеристики системы удалось после модификации программного обеспечения измерительной системы (используется оригинальное программное обеспечение), перехода к металлическим тиглям и использованию MS Excel для предварительной обработки данных. Характерные результаты исследований, приведены на рис. 1, 2.

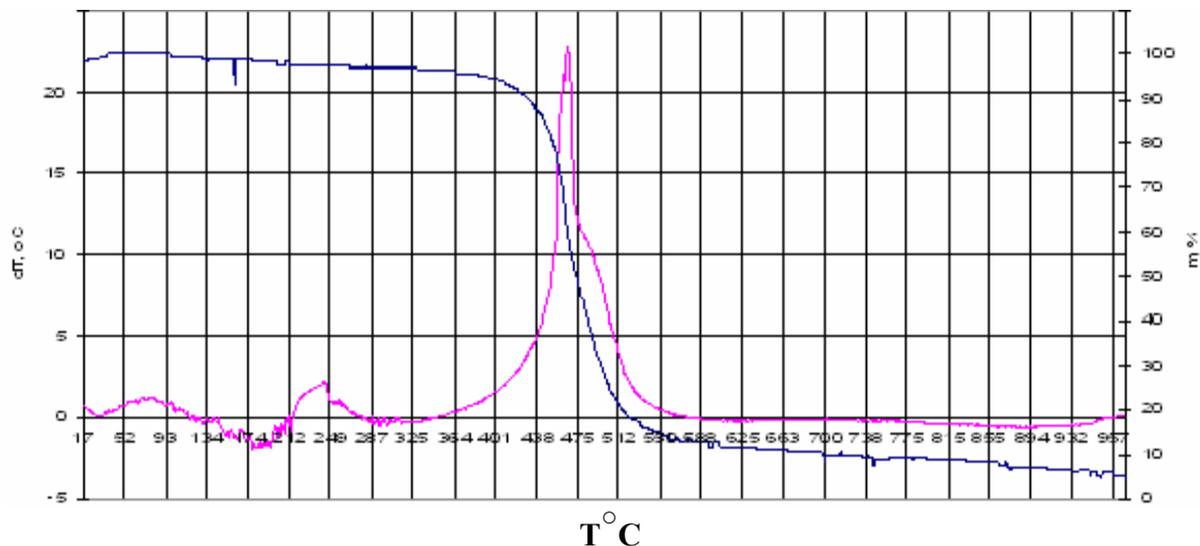


Рис. 1. Термический анализ образца (одностенные и двустенные углеродные нанотрубки)

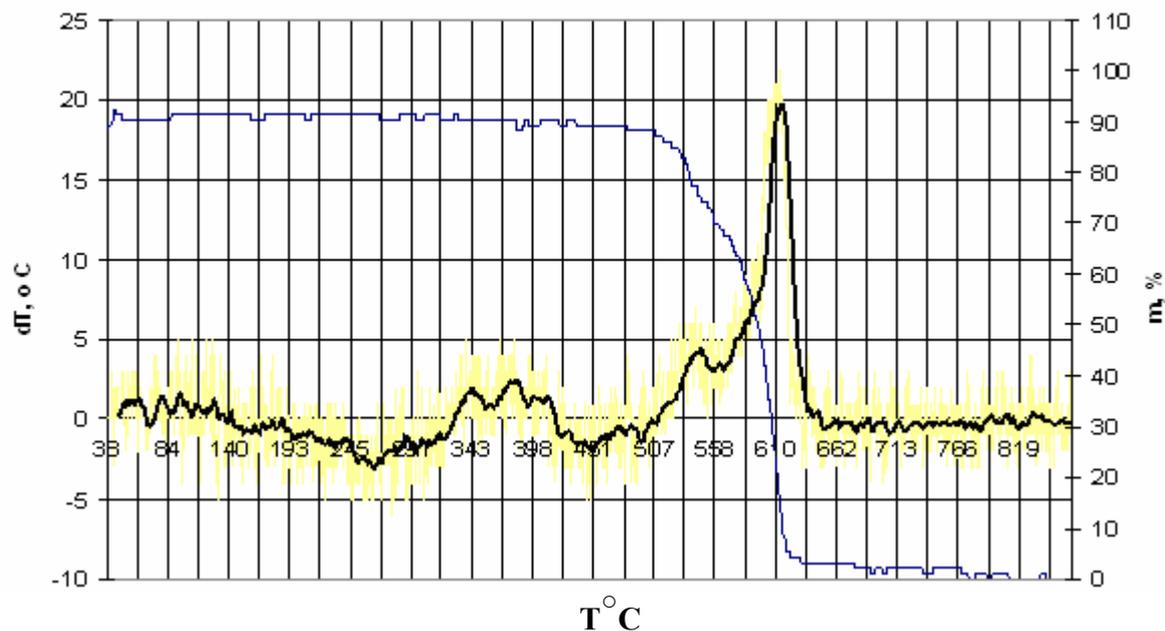


Рис. 2. Термический анализ образца наноматериалов полученного CVD методом (многостенные углеродные нанотрубки)

Приведенные результаты экспериментов позволяют оценить возможность направленного воздействия термической обработки в окислительной атмосфере на изменение структуры образцов композиционных углеродных наноматериалов состоящих из смеси аморфного углерода, графита, углеродных волокон и многостенных углеродных нанотрубок.

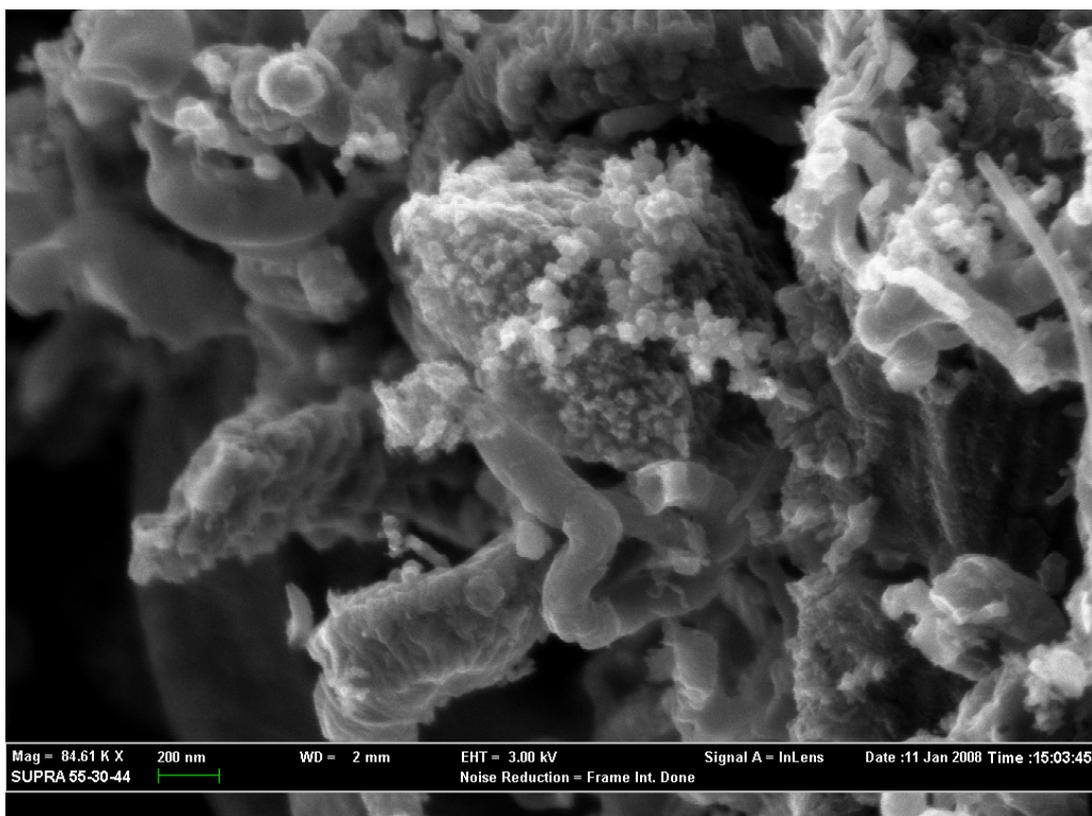


Рис. 3. Характерное изображение композиционного углеродного наноматериала (УНМ) до термической обработки

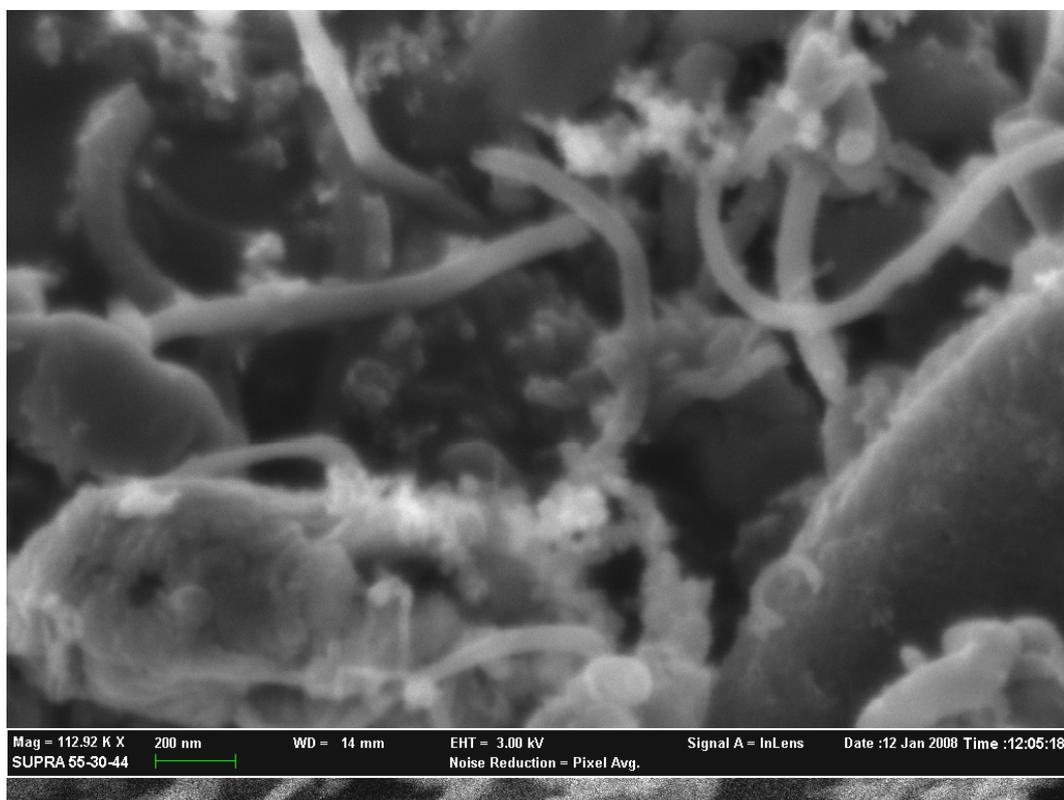


Рис. 4. Характерное изображение композиционного УНМ после термической обработки 500°C в течение 30 минут

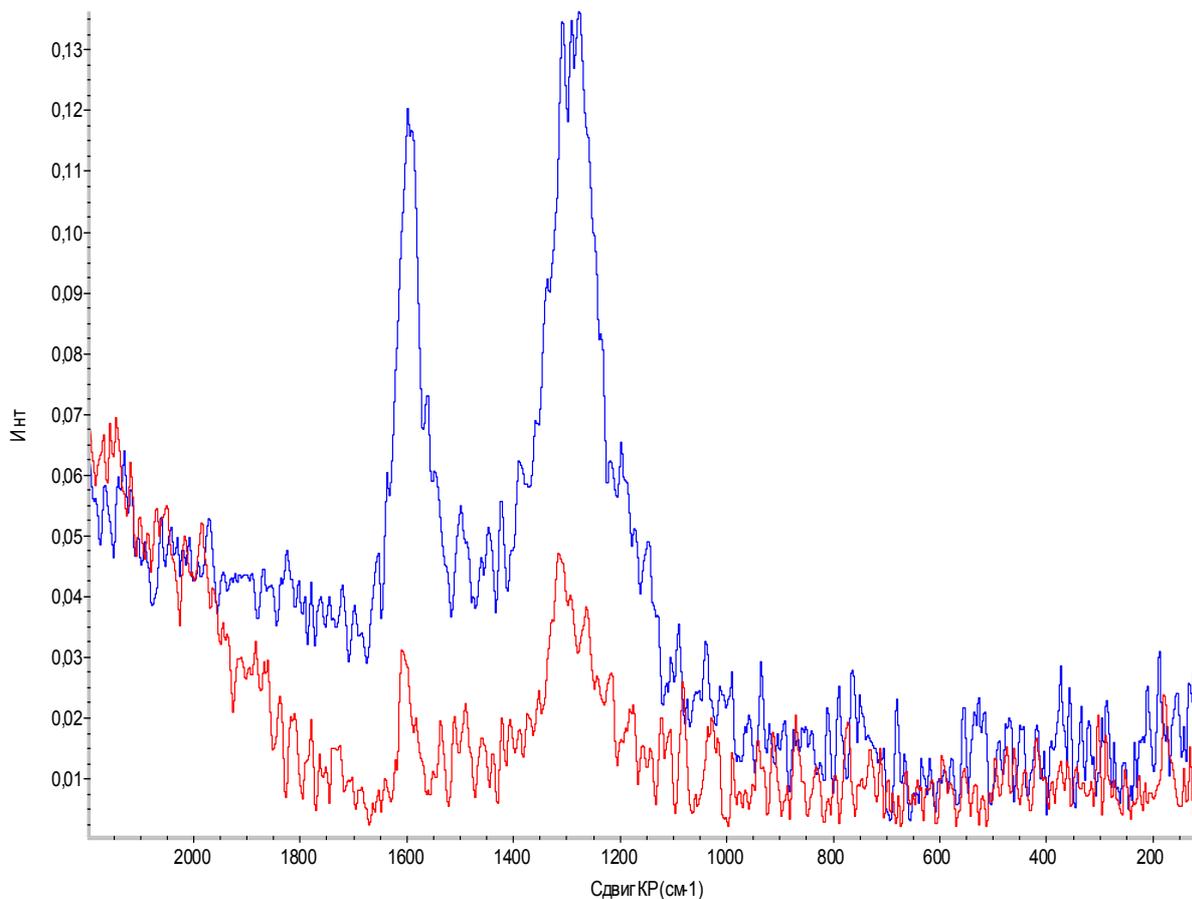


Рис. 5. Рамановский спектр образца УНМ до и после термической обработки при 500°C (вверху – исходный образец, внизу – образец после термообработки)

Анализ Рамановских спектров этих образцов позволяет сделать вывод об увеличении дефектных графеновых плоскостей в образце, приводящем к снижению интенсивности Рамановского спектра, что подтверждается результатами электронной микроскопии исследуемых образцов.

Литература

1. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир. 1978.
2. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987.