

На правах рукописи

Зараменских Ксения Сергеевна

**Углеродные нанотрубки для
керамических композитов**

05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2011 год

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете
им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель Доктор технических наук, профессор
Жариков Евгений Васильевич,
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Тихонов Анатолий Петрович,
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева

Доктор химических наук, профессор
Кузьмичева Галина Михайловна,
Московский государственный университет
тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов

Защита состоится 5 декабря 2011 года на заседании диссертационного
совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва,
Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443) в 10.00 часов.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном
центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « » ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Макаров Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Углеродные нанотрубки (УНТ) на сегодняшний день являются одним из немногих наноматериалов, нашедших свое применение в широком спектре прикладных областей. При том, что УНТ были открыты в 1991 году как побочный продукт синтеза фуллеренов в дуговом разряде, в 1992-1993 годах уже определились основные потенциальные области их применения. Это связано с уникальным сочетанием сначала предсказанных расчетами, а потом подтвержденных экспериментально выдающихся механических, электрических, магнитных и оптических свойств, проявляемых нанотрубками: сверхпроводимость, высокая устойчивость к механическим нагрузкам, высокая эмиссионная способность и т.д. Основные области применения УНТ связаны с электронной техникой, созданием отдельных сверхпрочных элементов (например, зондов для микроскопии), катализом и получением композитов.

Однако на сегодняшний день УНТ остаются достаточно дорогим материалом. Стоимость углеродного депозита, содержащего УНТ, на мировом рынке начинается с 95 долларов за килограмм (по данным прайс-листа CheapTubes Inc.), но цена сильно зависит от вида и чистоты материала (например, до 200 долларов за грамм, там же). Продолжаются разработки по совершенствованию технологии производства УНТ, так как проблема получения однородного депозита остается открытой. Ведутся активные исследования как по оптимизации процессов синтеза УНТ, так и по выявлению новых факторов, оказывающих положительный эффект.

Несмотря на то, что изначально «классическим» способом получения УНТ являлся синтез в дуговом разряде, на сегодняшний день наибольшую продуктивность показывает синтез методом каталитического пиролиза углеводородов и СО. Популярность метода связана с возможностью организовать непрерывный процесс, что значительно удешевляет получаемый продукт, а также высокой чувствительностью процесса к применяемым материалам и условиям. Вместе с тем, актуальной остается задача поиска и апробации новых каталитических материалов для синтеза УНТ, обеспечивающих воспроизводимое получение однородного депозита с высоким выходом, причем в каждом отдельном случае необходимо тщательное исследование и оптимизация параметров процесса. Также эффект введения гетероатомов в

реакционную смесь, оказывающий значительное влияние на процесс синтеза и выход УНТ, для многих элементов исследован недостаточно, в ограниченном диапазоне концентраций и термодинамических условий.

Несмотря на то, что наиболее перспективной областью практического применения УНТ является микро- и нано-электроника, на данный момент наиболее реализовано направление их использования для получения композитов с улучшенными механическими и/или электрофизическими свойствами. Наряду с тем, что более 10 лет УНТ используются для введения в функциональные материалы на полимерной и металлической основах, в последнее время появляется все больше разработок по армированию нанотрубками технической керамики, что приводит к повышению упругости, прочности и трещиностойкости материала. Однако, во-первых, определенные успехи достигнуты, в основном, в работах зарубежных исследователей, использующих дорогостоящие «сложные» технологии (например, горячее прессование), в то время как в России основной объем керамических материалов и изделий производится с применением более дешевого метода вакуумного обжига. Во-вторых, в данной новой системе «керамика-УНТ» остается нерешенной ряд проблем: равномерное распределение УНТ по объему, сцепление и взаимодействие УНТ с матрицей, влияние УНТ на микроструктуру композита.

Работа проводилась в рамках российско-французской программы ARCUS, а также при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракт 02.513.12.3090) и грантами «У.М.Н.И.К.» (проекты № 9014/5 и 11217/5).

Целью работы являлось исследование процесса получения углеродных нанотрубок пиролитическим методом и разработка методики армирования нанотрубками керамических композиционных материалов. Для достижения данной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

- провести эксперименты по синтезу УНТ каталитическим пиролизом углеводородов (бензол, этанол) с применением различных способов ввода катализатора;
- изучить влияние серы на морфологические особенности углеродных наноструктур в депозите, получаемом пиролизом бензола в присутствии ферроцена и CS_2 ;
- провести исследование и характеризацию новых наноструктурированных катализаторов на основе Ni и Fe, полученных золь-гель методом, а также оценить возможности и особенности их использования для пиролитического синтеза УНТ;

- разработать методику композиционного материала на основе корундовой керамики, армированной УНТ, с применением вакуумного обжига;
- исследовать влияние условий обжига и концентрации УНТ на микроструктуру и свойства керамического композита Al_2O_3 -УНТ.

Научная новизна работы

1. Предложены новые наноструктурированные $Ni/(NiO+Y_2O_3)$ и Fe_2O_3 катализаторы для пиролитического синтеза УНТ и выявлены механизмы образования углеродных наноструктур на них.

2. Определены концентрационные пределы образования новых сульфидных структур, а также различных видов УНТ в зависимости от количества вводимого сероуглерода (0,07-22,3 %масс) при пиролизе бензола с ферроценом.

3. Впервые разработана лабораторная методика получения композиционного материала на основе корундовой керамики, армированной УНТ, с улучшенной трещиностойкостью с применением вакуумного обжига без приложения давления.

4. Обнаружено влияние концентрации вводимых УНТ на спекание и формирование равнокристаллитной структуры корундовой керамики при вакуумном обжиге, показано, что структура композита с сетчато-каркасным распределением УНТ способствует увеличению трещиностойкости.

Практическая ценность

1. Разработана лабораторная методика синтеза тонких бездефектных нанотрубок с высоким выходом (250% относительно массы загрузки $Ni/(NiO+Y_2O_3)$ катализатора), пригодных для применения в качестве армирующей добавки при получении композитов.

2. Разработана лабораторная методика получения композиционного материала, включающая в себя последовательные стадии синтеза УНТ, их очистки, солюбилизации и распределения в керамической матрице, а также прессования и обжига материала, которая может послужить прототипом для создания промышленной технологии получения армированных керамических композитов.

4. Получен керамический композит состава Al_2O_3 -УНТ с повышенным значением коэффициента интенсивности напряжений ($K_{IC}=6,4\pm 0,2$ МПа*м^{1/2}), являющийся перспективным материалом для использования в качестве легкой бронекерамики.

На защиту выносятся

1. Получение однослойных и многослойных углеродных нанотрубок, а также сульфидных наноструктур при пиролизе бензола и ферроцена с варьируемой концентрацией CS_2 .

2. Синтез углеродных наноструктур пиролизом этанола при использовании твердотельных наноструктурированных $Ni/(NiO+Y_2O_3)$ и Fe_2O_3 катализаторов, полученных золь-гель методом.

3. Механизм образования углеродных наноструктур, в том числе УНТ, на $Ni/(NiO+Y_2O_3)$ катализаторе при пиролизе углеводородов.

4. Лабораторная методика получения композиционного материала на основе корундовой керамики, армированной углеродными нанотрубками, с применением технологии вакуумного обжига.

Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 27 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на ряде российских и международных конференций.

Личный вклад автора заключается в формулирование цели и задач работ по синтезу УНТ пиролизом на твердотельных катализаторах и получению керамических композитов, а также подготовка данных образцов для анализа и их исследование методом сканирующей электронной микроскопии. Эксперименты по синтезу углеродных наноструктур пиролитическим методом и все операции при разработке лабораторной технологии композиционного материала, а также систематизация и обработка экспериментальных данных, интерпретация результатов проводились при участии автора.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемой литературы. Общий объем диссертации - 167 страниц, включая 71 рисунок, 10 таблиц и библиографию, содержащую 238 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, представлена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературных данных. Описаны разновидности и структурные особенности углеродных нанотрубок, их физические, механические и химические свойства, а также основанные на них области применения. Приведены имеющиеся в литературе механизмы образования УНТ и аналитически сопоставлены различные методы синтеза нанотрубок (некаталитические, каталитические), на основании которых выделены основные направления исследований.

Подробно рассмотрены технологические приемы очистки депозита, содержащего углеродные нанотрубки, от сопутствующих примесей, что позволило выбрать оптимальный способ очистки, применяемый в работе. Изложены методы, применяемые для идентификации и характеристики структуры нанотрубок, а также их химической функционализации. Проанализированы особенности, возможности и перспективы применения углеродных нанотрубок для армирования керамических материалов.

Вторая глава посвящена описанию реактивов, материалов и оборудования. Для исследования углеродных нанотрубок и керамических композитов, а также некоторых исходных материалов были использованы следующие методы анализа: сканирующая (FEI Quanta-FEG-600, Philips XL30 FEG, Jeol JSM-5910LV) и просвечивающая (Philips CM200) электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ, рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М), фотонная корреляционная спектроскопия, оптическая микроскопия (ПОЛАМ Р-211).

Особое внимание уделено особенностям приготовления образцов, содержащих УНТ, для анализа и проведению их исследования методами электронной микроскопии. Изложены стандартные лабораторные методики измерения керамических и механических (трещиностойкость, прочность, пр.) характеристик композитов, приведены методики расчета данных величин.

В третьей главе описано исследование влияния введения серы и ее концентрации на морфологические особенности структур в депозите, получаемом методом «плавающего катализатора» при пиролизе бензола и ферроцена в присутствии CS_2 .

Как известно из литературных данных, введение серы в реакционную смесь даже в малых количествах оказывает существенное влияние на процесс образования и

морфологические характеристики нанотрубок и других углеродных наноструктур. Вместе с тем, механизм влияния серы в настоящее время окончательно не изучен. С одной стороны, сера отравляет каталитические частицы металла и препятствует росту УНТ. С другой стороны, введение серы в процесс может привести к образованию различных углеродных наноструктур, включая однослойные нанотрубки (ОСНТ), а также оказывать влияние на количество слоев в получаемых УНТ.

Депозит, содержащий углеродные наноструктуры, был получен каталитическим пиролизом бензола при температуре 980°C в горизонтальном проточном реакторе. В качестве источника серы использовали хорошо растворимое в бензоле соединение CS₂. Раствор CS₂ в бензоле распыляли с помощью обработки ультразвуком (2,61 МГц) и транспортировали в зону пиролиза потоком аргона. Эксперименты проводили при атмосферном и пониженном давлении, изменяя концентрацию вводимого сероуглерода в диапазоне от 0,07 до 22,3 %масс. Предкатализатор ферроцен вводили в процесс испарением в печи предварительного подогрева.



Углеродный депозит образовывался в печи пиролиза всегда в двух последовательно расположенных температурных зонах (низкотемпературной и высокотемпературной). При проведении процесса при атмосферном давлении введение серы не оказывает заметного положительного влияния на состав депозита. Понижение давления приводит к меньшему зауглероживанию депозита и увеличению выхода УНТ. В данных условиях в отсутствие сероуглерода в низкотемпературной зоне печи образуются дефектные УНТ диаметром в основном до 30 нм (с периодически изменяющимся диаметром - «цепочечная» структура).

Введение серы в реакционную смесь способствует более полному разложению бензола, что приводит к образованию толстых МСНТ с двойной структурой в низкотемпературной зоне реактора. При увеличении количества вводимого сероуглерода УНТ становятся более прямыми, с широким выраженным внутренним каналом и все чаще декорированы частицами катализатора. Можно утверждать, что концентрация CS₂ 12,5 %масс является оптимальной для получения структурно совершенных УНТ (Рис. 1).

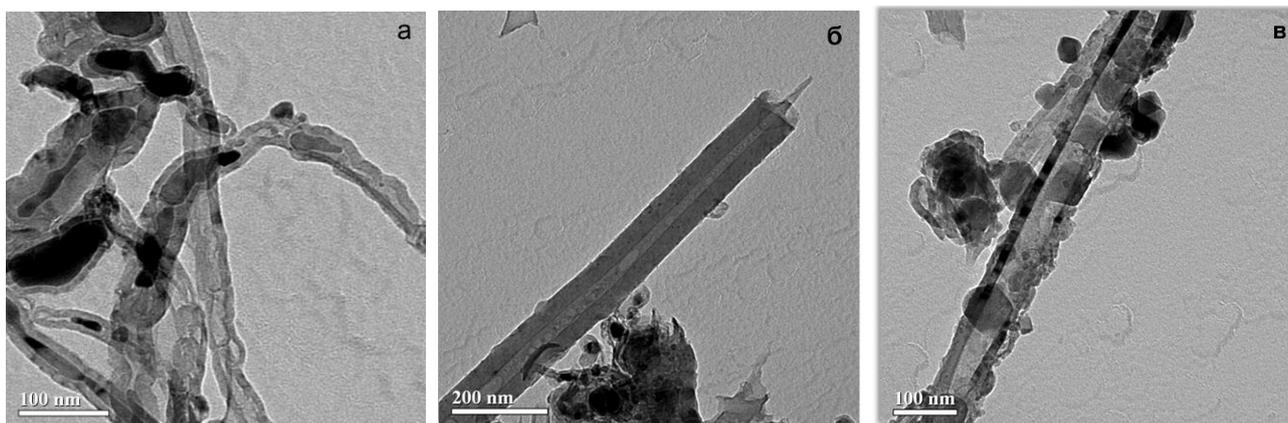


Рис. 1. Углеродные наноструктуры (ПЭМ), полученные пиролизом бензола в низкотемпературной зоне реактора при 0,2 атм: а) без CS_2 , б) 0,7 % CS_2 , в) 12,5 % CS_2

Еще более значительно концентрация вводимой серы влияет на состав депозита второй (высокотемпературной) зоны реактора. При введении серы в малых концентрациях (менее 0,7 масс % CS_2) наблюдается значительное количество ОСНТ. Высокие концентрации серы (более 1,4 масс % CS_2), с одной стороны, уменьшают агрегацию частиц катализатора, с другой - снижают их каталитическую активность и препятствуют образованию УНТ. Рост УНТ подавляется образованием сульфидных структур, имеющих форму ежей (Рис. 2).

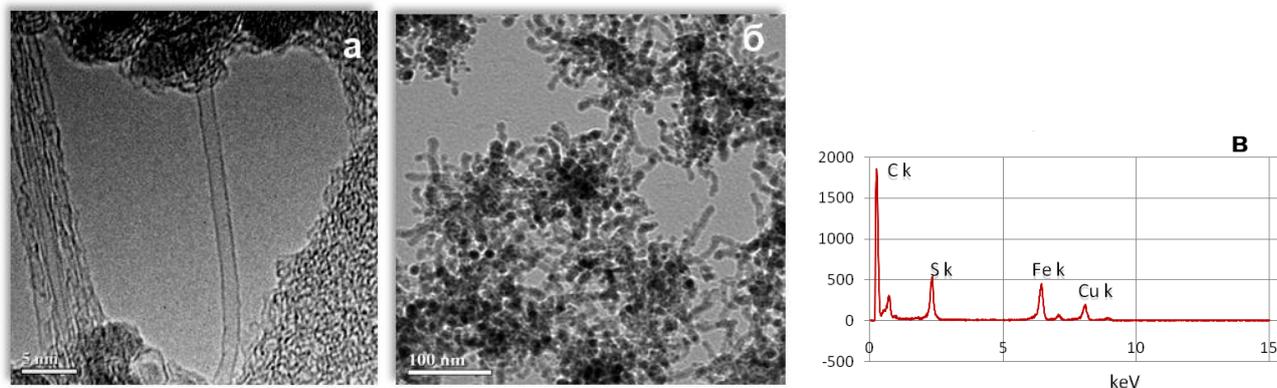


Рис. 2. Наноструктуры, полученные пиролизом бензола в высокотемпературной зоне реактора при 0,2 атм а) 0,07 % масс CS_2 , б) в) 12,5 % масс CS_2 (ПЭМ депозита и ЭДС «иглы» сульфидной структуры)

Четвертая глава посвящена синтезу углеродных наноструктур пиролизом этанола на новых наноструктурированных твердотельных катализаторах на основе никеля и железа ($\text{Ni}/(\text{NiO}+\text{Y}_2\text{O}_3)$ и Fe_2O_3), полученных золь-гель методом. Перспективность использования золь-гель технологии для изготовления катализатора заключается в том, что она позволяет получать материал, содержащий наночастицы

металла заранее заданного и одинакового размера, что в последующем определяет однородность получаемых УНТ.

В случае $\text{Ni}/(\text{NiO}+\text{Y}_2\text{O}_3)$ материал состоял из агломерированных тонких пластинок толщиной около 10 нм, состоящих в основном из смеси оксидов NiO и Y_2O_3 с включениями наночастиц Ni размером от 5 нм, при этом частицы Ni были покрыты снаружи и отделены друг от друга оксидной прослойкой (Рис. 3).

Перед синтезом катализатор диспергировали ультразвуком в этаноле, наносили на кварцевую подложку и помещали в печь пиролиза. Образцы углеродного депозита были получены каталитическим пиролизом этанола, подаваемого с помощью ультразвукового диспергатора. Процесс проводили на установке с горизонтальной однозонной печью пиролиза в атмосфере аргона. Давление в реакторе было атмосферным либо пониженным (0,2 атм), температуру синтеза варьировали в интервале 600-700°C.

По результатам электронно-микроскопического исследования углеродного депозита во всех образцах присутствуют два типа волокнистых структур: тонкие нанотрубки диаметром от 5 нм, в среднем 10-20 нм, и толстые волокна диаметром около 50 нм, часто без выраженного внутреннего канала.

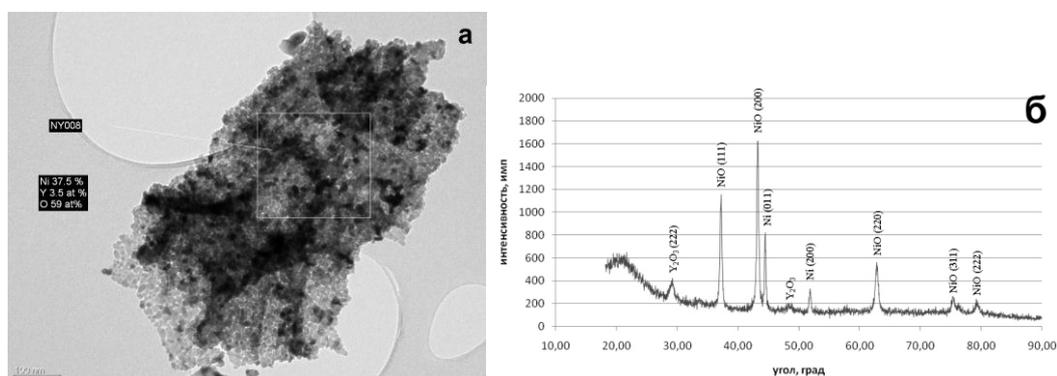


Рис. 3. Используемый для синтеза $\text{Ni}/(\text{NiO}+\text{Y}_2\text{O}_3)$ катализатор: а) ПЭМ – изображение пластины катализатора, б) рентгенограмма материала катализатора.

Было установлено, что при проведении процесса при пониженном давлении увеличивается содержание структур, имеющих внутренний канал, при одновременном уменьшении количества толстых дефектных волокон диаметром более 50 нм, образующихся на крупных, часто ограниченных частицах катализатора. При повышении температуры синтеза УНТ с дефектными стенками и бамбукоподобные структуры присутствуют в образцах в меньшем количестве. Полученные при этом нанотрубки

имеют более упорядоченную структуру – параллельные графеновые слои, широкий, свободный от аморфного углерода и частиц катализатора внутренний канал (Рис. 4).

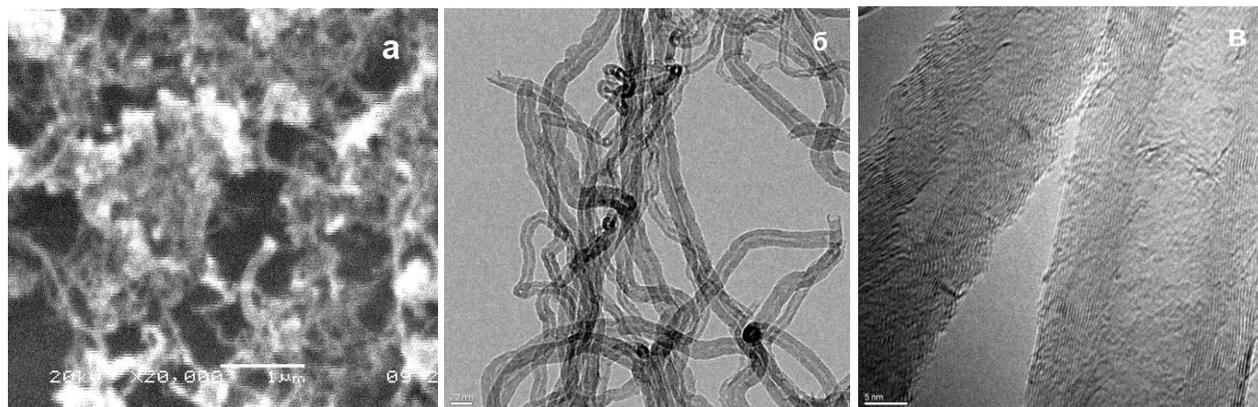


Рис. 4. Углеродные наноструктуры, полученные каталитическим пиролизом этанола на Ni/(NiO+Y₂O₃) при 700°C, 0,2 атм

При дифференцированном отборе депозита из различных зон печи повышенное содержание в депозите крупных (50-100 нм) неактивных зауглероженных никелевых частиц наблюдается в высокотемпературной области. На рентгенограммах образцов низкотемпературных зон присутствуют пики, характерные для фаз NiO, Y₂O₃ и углеродных наноструктур. В высокотемпературной зоне фазы NiO не обнаружено при значительном возрастании интенсивности пика углерода и уменьшения общего содержания волокнистых структур в депозите. На основании данных СЭМ, ПЭМ и РФА анализа предложен возможный механизм образования углеродных нанотрубок и нановолокон на данном катализаторе, по которому эффективный синтез УНТ происходит только при неполном восстановлении материала катализатора при сохранении оксидных прослоек между частицами никеля (Рис. 5).

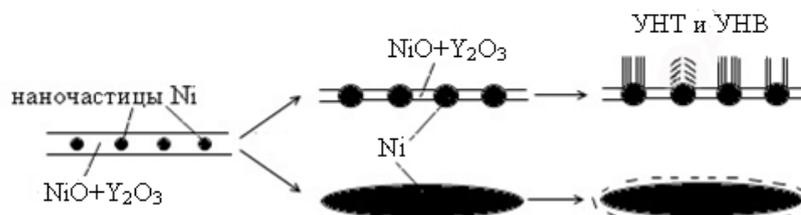


Рис. 5. Схема образования углеродных структур на Ni/(NiO+Y₂O₃) катализаторе

Для синтеза УНТ также был применен наноструктурированный катализатор на основе Fe₂O₃, состоял из пластин шириной около 10 мкм, состоящих из кристаллов Fe₂O₃ размером в основном от 10 до 40 нм (Рис. 6, а)

Было установлено, что содержание углеродного депозита, полученного на Fe_2O_3 катализаторе, в значительно большей степени зависит от термодинамических параметров процесса по сравнению с депозитом, полученным на $\text{Ni}/(\text{NiO}+\text{Y}_2\text{O}_3)$. При проведении синтеза при атмосферном давлении в основном частицы катализатора не проявляют каталитической активности и в итоге остаются покрытыми слоем графеновой «чешуи», углеродные нанотрубки присутствуют только в депозите низкотемпературных зон реактора.

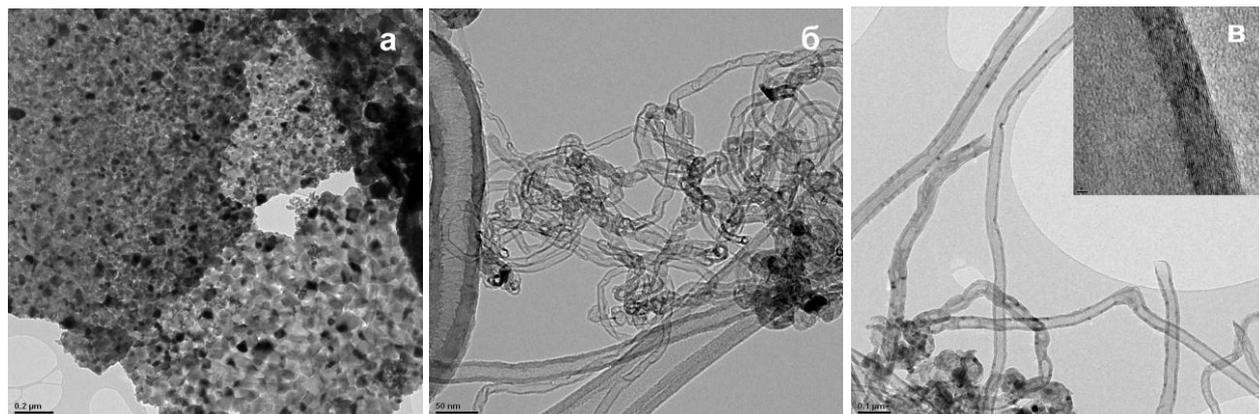


Рис. 6. Катализатор на основе Fe_2O_3 (а) и углеродные структуры, полученные на нем пиролизом этанола при 700°C (б, в)

При понижении давления при синтезе образуется значительное количество УНТ, отличающихся от нанотрубок на Ni-содержащем катализаторе более совершенной структурой. Встречаются УНТ также двух типов – тонкие слегка искривленные и более толстые (диаметром от 50 нм), прямые, бездефектные (Рис. 6, б-в).

В целом использование новых наноструктурированных твердотельных катализаторов для синтеза нанотрубок, а также применение в качестве углеводорода этанола и проведение пиролиза при температуре не более 700°C привело к увеличению выхода тонких МСНТ, не загрязненных аморфным углеродом, по сравнению с методом «плавающего катализатора» при пиролизе бензола и ферроцена.

В пятой главе диссертации проводится разработка лабораторной технологии композиционного материала Al_2O_3 -УНТ, а также исследование влияния условий обжига и концентрации УНТ на микроструктуру и свойства материала. В данной работе использована керамика на основе корунда, так как она наиболее широко применяется для изготовления деталей конструкционного и защитного назначения.

Так как зарубежные исследователи получают композиты керамика-УНТ (в том числе на основе корундовой матрицы) с применением технологии горячего

прессования, влияние углеродных волокнистых структур на процесс спекания (уплотнение, рекристаллизацию, формирование и выход пор, пр.) и микроструктуру получаемого материала до конца не изучено.

Шихта для керамической матрицы композита Al_2O_3 , легированная MgO в количестве 0,25-0,5% для интенсификации спекания, была получена твердофазным синтезом. В качестве армирующей добавки вводили МСНТ, полученные каталитическим пиролизом бензола и предварительно очищенные кислотной обработкой.

Разработан технологический процесс смешения, который позволяет достичь равномерного распределения углеродных нанотрубок по объему корундовой матрицы, включающий в себя предварительное ультразвуковое диспергирование и дальнейшее перемешивание в планетарной мельнице в среде этанола.

Заготовки формовали полусухим одноосным прессованием в виде балочек размером 40x4x4 мм на гидравлическом прессе; давление прессования составляло 150 МПа. Для получения композита были использованы различные комбинации вводимой концентрации УНТ (0,1; 0,2; 0,5; 1 и 2 % об.) и режимов обжига образцов. Обжиг проводили в вакууме при остаточном давлении 10^{-4} мм рт. ст., варьируя режим нагрева и максимальную температуру обжига в диапазоне 1680-1730°C.

Было установлено, что при увеличении содержания УНТ в образцах увеличивается открытая пористость вне зависимости от режимов обжига. С ростом концентрации УНТ стабильно уменьшается линейная усадка образцов в процессе спекания. На основании исследования микроструктуры и керамических свойств полученных образцов композита была установлена необходимость проведения промежуточной выдержки в процессе спекания при 1400°C для удаления закрытой пористости. При использовании шихты с высокой активностью к спеканию УНТ распределяются преимущественно внутри кристаллов (Рис. 7, а) интенсифицируют процесс рекристаллизации, что приводит к росту размеров кристаллитов основной матрицы Al_2O_3 (MgO).

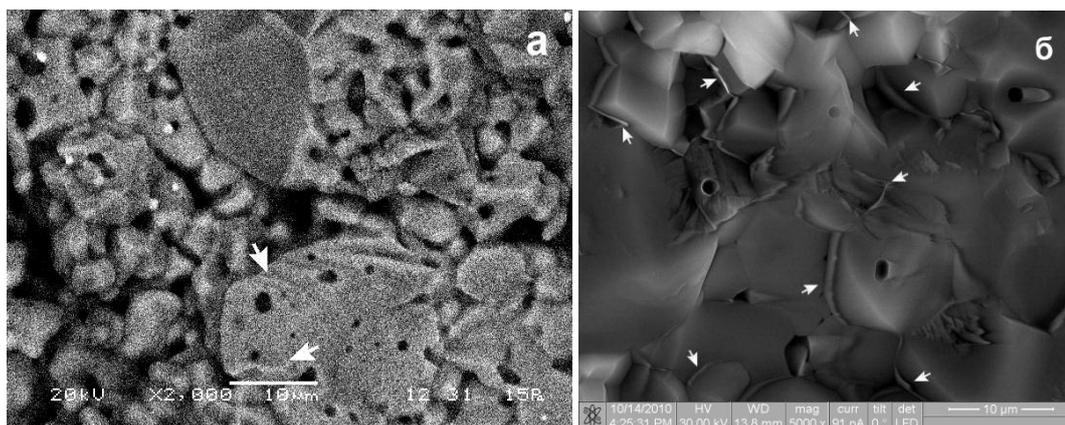


Рис. 7. Керамический образец Al_2O_3 (MgO) – УНТ полученный при 1700°C : а) из «активной» шихты (1 % УНТ) и б) шихты, деактивированной при 1300°C (0,2 % УНТ) - стрелками показаны места расположения пучков нанотрубок.

Проведена оптимизация режимов обжига, концентрации УНТ, состава и предварительной обработки исходной шихты (содержание MgO увеличено до 0,5%, предварительная выдержка при 1300°C), что позволило получить плотный композит с УНТ, размещенными по границам зерен керамической матрицы, и избежать встраивания УНТ в структуру растущих кристаллов (Рис. 7, б).

Находящиеся на периферии зерен корунда пучки УНТ сдерживают рост кристаллов при обжиге и способствуют удалению закрытой внутрикристаллической пористости. В результате была получена равнокристаллитная структура композита с сетчато-каркасным распределением УНТ, что способствует улучшению структуры матрицы и увеличению трещиностойкости в 1,5 - 2 раза (Таблица 1).

Таблица 1

Характеристики керамических образцов¹

№	Содержание УНТ, %	Закрытая пористость, %	Размер кристаллов, мкм	$\sigma_{\text{изг}}^2$, МПа	K_{1C}^3 , МПа*м ^{1/2}
1	0	3	20-80	220±20	3,2±0,2
2	0,05	< 0,1	16-35	240±20	-
3	0,1	< 0,1	8-20	350±20	5,2±0,2
4	0,2	< 0,5	8-16	320±20	6,4±0,2

¹ Образцы получены из шихты Al_2O_3 (0,5% MgO), термообработанной при 1300°C , с применением смешения в среде этанола в планетарной мельнице, вакуумный обжиг при температуре 1700°C (кажущаяся плотность – 3,93 - 3,94 г/см³, открытая пористость - < 0,1%);

² Предел прочности при изгибе (измеренный методом трехточечного изгиба);

³ Коэффициент интенсивности напряжений (измеренный методом индентирования).

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез углеродных нанотрубок пиролизом этанола на новых наноструктурированных Ni/(NiO+Y₂O₃) и Fe₂O₃ катализаторах, и установлены условия получения тонких многослойных УНТ (диаметром 10-15 нм) с высоким выходом, не загрязненных примесью аморфного углерода.

2. Предложен возможный механизм образования УНТ и нановолокон на Ni/(NiO+Y₂O₃) катализаторе, согласно которому эффективное образование волокнистых структур происходит только при неполном восстановлении материала катализатора до металла, в результате чего сохраняются оксидные прослойки между частицами Ni, на которых растут трубки.

3. Исследовано влияние серосодержащего соединения CS₂, вводимого в диапазоне концентраций 0,07-22,3 % масс, на состав и морфологию структур углеродного депозита, полученного пиролизом бензола в присутствии ферроцена. Введение серы способствует образованию толстых бездефектных УНТ с «двойной» структурой без включений частиц катализатора в стенки и внутренний канал.

4. Установлено, что концентрации CS₂ менее 0,7 % масс (относительно вводимого бензола) приводят к образованию значительного количества ОСНТ, в то время как концентрации CS₂ более 1,4 % масс снижают каталитическую активность металлических частиц и препятствуют образованию трубок, рост которых подавляется образованием сульфидных структур.

5. Разработана лабораторная методика получения керамического композиционного материала на основе корунда, армированного углеродными нанотрубками, включающая эффективную диспергацию и равномерное распределение УНТ в объеме материала и позволяющая использовать технологии вакуумного обжига без приложения давления.

6. Исследовано влияние концентрации УНТ, а также подготовки шихты и условий обжига на микроструктуру и свойства композита. Получен материал с сетчато-каркасным распределением УНТ по периферии кристаллов корунда, что способствует уменьшению рекристаллизации и увеличению трещиностойкости в 1,5 - 2 раза ($K_{IC} = 6,4 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для 0,2% УНТ).

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Жариков Е.В., Зараменских К.С., Исхакова Л.Д., Коваленко А.Н., Файков П.П. Синтез углеродных наноструктур каталитическим пиролизом этанола на новом Ni/(NiO+Y₂O₃) катализаторе, полученном золь-гель методом // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 2. С. 76-80.
2. Жариков Е.В., Зараменских К.С., Попова Н.А., Файков П.П., Исхакова Л.Д., Герке М.Н., Кутровская С.В., Ногтев Д.С. Композиционный материал на основе корунда, армированного углеродными нанотрубками // Стекло и керамика. 2011. № 3. С. 12-16.
3. Артюков И.А., Виноградов А.В., Жариков Е.В., Зараменских К.С., Осипов М.В., Пузырев В.Н., Стародуб А.Н., Фроня А.А., Чернодуб М.Л., Якушев О.Ф. Рентгеновское излучение лазерной плазмы углеродных нанотрубок // Краткие сообщения по физике. 2011. № 6. С. 31-39.
4. Devaux X., Tsareva S.Yu., Kovalenko A.N., Zaramenskih K.S., McRae E., Zharikov E.V. Influence of CS₂ on the growth of carbon nanotubes // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Article in Press, doi:10.1016/j.physe.2010.11.014.
5. Киселёва К.С., Коваленко А.Н., Царёва С.Ю., Жариков Е.В. Синтез и функционализация углеродных нанотрубок, полученных пиролизом бензола при пониженном давлении // Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства: Матер. I междунар. конф./мол. шк.-сем. Владимир. 2008. С. 39.
6. Киселёва К.С. Функционализация углеродных нанотрубок, полученных пиролизом бензола при пониженном давлении // Научная сессия МИФИ-2009: Аннотации докладов. Т. 2. Нанофизика и нанотехнологии. Москва. 2009. С. 52.
7. Kiselyova K.S., Devaux X., Tsareva S.Yu., Zharikov E.V., McRae E. Morphological features of carbon nanostructures synthesized by pyrolysis of benzene in the presence of sulphur // 9th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC-2009): Abstracts. St. Petersburg, Russia, 2009. P. 169.
8. Kiselyova K.S. Electron microscopy studies of the deposit containing carbon nanotubes // Diagnostics of carbon nanostructures: abstracts. One day Conference/School of Young Scientists. St. Petersburg, Russia, 2009. P. 18.
9. Киселёва К.С., Devaux X., Царёва С.Ю., Коваленко А.Н., McRae E., Жариков Е.В. Морфологические особенности наноструктур, полученных пиролизом бензола в присутствии ферроцена и CS₂ // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. XXIII. № 9 (102). С. 79-81.
10. Киселёва К.С., Жариков Е.В., Коваленко А.Н., Царёва С.Ю., Devaux X., McRae E. Влияние серы при пиролизе бензола на тип образующихся углеродных наноструктур и состав депозита // Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства: Матер. II междунар. конф./мол. шк.-сем. Владимир, 2009. С. 98-100.

11. Devaux X., Tsareva S.Yu., Kovalenko A.N., Kiselyova K.S., McRae E., Zharikov E.V. The influence of sulphur on the growth of carbon nano-structures by a thermal CVD process // Proceedings of the Annual world conference on Carbon, Carbon 2009. Biarritz, France, 2009. CD-Rom article number 215.pdf.

12. Zharikov E.V., McRae E., Devaux X., Tsareva S.Yu., Kovalenko A.N., Faikov P.P., Vigolo B., Zaramenskih K.S. The synthesis of carbon nanostructures by pyrolysis of ethanol using a new Ni/(NiO+Y₂O₃) catalyst // IV France-Russia conference "New Achievements in Materials and Environmental Sciences", Book of Abstracts. Nancy, France, 2010. P. 50.

13. McRae E., Devaux X., Tsareva S.Yu., Kovalenko A.N., Zaramenskih K.S., Zharikov E.V. On the effect of sulphur on the formation of carbon nanotubes and multibranched carbon nanostructures // IV France-Russia conference "New Achievements in Materials and Environmental Sciences", Book of Abstracts. Nancy, France, 2010. P. 46.

14. Tsareva S.Yu., Devaux X., Kovalenko N.A., Zaramenskih K.S., McRae E., Zharikov E.V. On the influence of CS₂ on the growth of carbon nanotubes // IV France-Russia conference "New Achievements in Materials and Environmental Sciences", Book of Abstracts. Nancy, France, 2010. P. 49.

15. Зараменских К.С., Жариков Е.В., Файков П.П., Попова Н.А., Исхакова Л.Д., Герке М.Н., Кутровская С.В. Получение композитов на основе конструкционной корундовой керамики с добавлением углеродных нанотрубок // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Матер. VII Междунар. конф. Владимир, 2010. С. 140-141.

16. Куров Ю.Н., Зараменских К.С., Кольцова Э.М., Жариков Е.В. Математическое моделирование процесса получения углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом бензола в присутствии ферроцена и CS₂ // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Матер. VII Междунар. конф. Владимир, 2010. С. 202-204.

17. McRae E., Devaux X., Царева С.Ю., Коваленко А.Н., Жариков Е.В., Зараменских К.С. Влияние серы на образование углеродных наноструктур, полученных каталитическим пиролизом бензола // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Матер. VII Междунар. конф. Владимир, 2010. С. 225-227.

18. Файков П.П., Жариков Е.В., Зараменских К.С., Исхакова Л.Д., Коваленко А.Н., Devaux X., McRae E. Получение углеродных нанотрубок пиролизом этанола на Ni/(NiO+Y₂O₃) катализаторе // Углерод: фундам. проблемы науки, материаловедение, технология.: Матер. VII Междунар. конф. Владимир, 2010. С. 391-393.

19. Зараменских К.С., Жариков Е.В., Файков П.П., Исхакова Л.Д., Коваленко А.Н., Devaux X., McRae E. Применение Ni/(NiO+Y₂O₃) катализатора, полученного золь-гель методом, для синтеза углеродных нанотрубок пиролизом этанола //

Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства: Сб. тез. докл. III Междунар. конф./мол. шк.-сем. Владимир, 2010. С. 45-46.

20. Зараменских К.С., Жариков Е.В., Коваленко А.Н., Исхакова Л.Д., Файков П.П. Влияние температурных условий на синтез углеродных наноструктур каталитическим пиролизом этанола на Ni/(NiO+Y₂O₃) катализаторе // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. XXIV, № 7 (112). С. 89-91.

21. Зараменских К.С. Новый многокомпонентный Ni/(NiO+Y₂O₃) катализатор для пиролитического синтеза углеродных наноструктур // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Сб. тр. I Всерос. шк.-сем. студентов, аспирантов и молодых ученых. Москва, 1010. С. 60-63.

22. Файков П.П., Жариков Е.В., Зараменских К.С., Исхакова Л.Д., Devaux X., McRae E. Получение Ni/(NiO+Y₂O₃) катализатора для синтеза углеродных нанотрубок // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Сб. тр. II Всерос. шк.-сем. студентов, аспирантов и молодых ученых. Москва, 2011. С. 150-154.

23. Зараменских К.С., Жариков Е.В., Попова Н.А., Файков П.П., Исхакова Л.Д., Герке М.Н., Кутровская С.В., Ногтев Д.С. Применение углеродных нанотрубок для армирования корундовой керамики // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Сб. тр. II Всерос. шк.-сем. студентов, аспирантов и молодых ученых. Москва, 2011. С. 48-53.

24. Zaramenskikh K.S., Zharikov E.V., Faikov P.P., Kovalenko A.N., McRae E., Devaux X., Iskhakova L.D. Ethanol pyrolytic synthesis of carbon nanotubes using a novel Ni/(NiO+Y₂O₃) catalyst // International conference «Advanced carbon nanostructures»: Book of abstracts. St. Petersburg, Russia, 2011. P. 158.

25. Fronya A.A., Chernodub M.L., Osipov M.V., Puzyrev V.N., Starodub A.N., Zaramenskikh K.S., Zharikov E.V. Laser-produced plasma of carbon nanotubes // International conference «Advanced carbon nanostructures»: Book of abstracts. St. Petersburg, Russia, 2011. P. 122.

26. Faikov P.P., Zharikov E.V., Zaramenskikh K.S., Popova N.A., Iskhakova L.D., Gerke M.N., Kutrovskaya S.V., Nogtev D.S. Carbon nanotubes reinforced alumina composites fabricated by vacuum sintering / International conference «Advanced carbon nanostructures»: Book of abstracts. St. Petersburg, Russia, 2011. P. 28.

27. Artukov I.A., Borisenko N.G., Chernodub M.L., Fronya A.A., Merkuliev Yu.A., Osipov M.V., Puzyrev V.N., Starodub A.N., Vinogradov A.V., Zaramenskikh K.S., Zharikov E.V., Yakushev O.F. X-ray radiation of plasma produced under laser interaction with nanostructured materials // Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics. Moscow-Samara, Russia, 2011. DVD-ROM, № 7.

Заказ № _____ Объем 1,0 п.л. _____ Тираж 100 экз. _____
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева