

05

## Некоторые свойства твердотельных фрактальных структур углеродных нановолокон

© И.В. Золотухин, И.М. Голев, А.Е. Маркова, Ю.В. Панин,  
Ю.В. Соколов, А.Г. Ткачев, В.Л. Негров

Воронежский государственный технический университет  
E-mail: viva@vmail.ru  
paul@zolot.vrn.ru

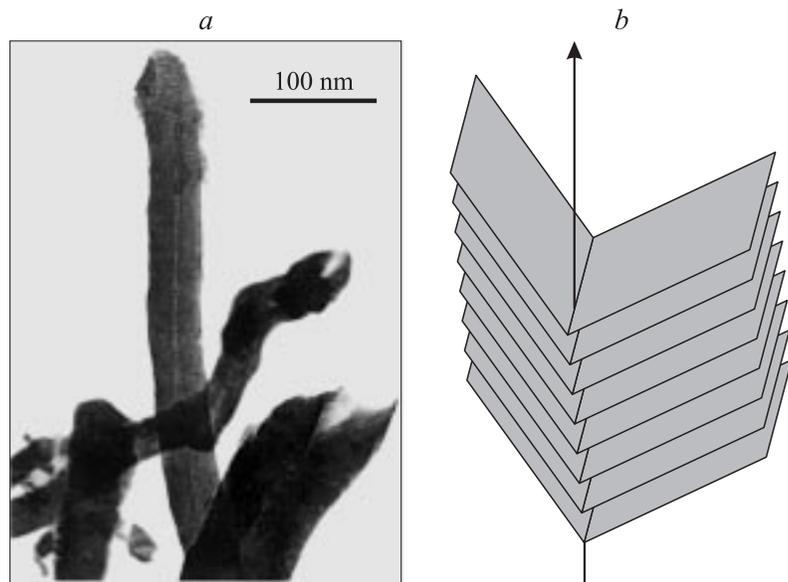
Поступило в Редакцию 29 сентября 2005 г.

Представлены экспериментальные данные по самоорганизации массивных фрактальных клубков объемом до  $1.1 \text{ cm}^3$  из углеродных нановолокон с поперечными размерами 50–70 и длиной 1000 nm. Плотность фрактального клубка —  $1.3 \text{ g/cm}^3$ , модуль упругости — 37.4 МПа, фрактальная размерность  $D = 2.95$ . Удельное электрическое сопротивление  $\rho$  на три порядка больше величины, характерной для пиролитического графита. Для поверхностных слоев фрактального клубка коэффициент Зеебека  $\sim 24 \text{ } \mu\text{V/K}$ , тогда как для внутренних  $\sim 11 \text{ } \mu\text{V/K}$ .

PACS: 81.07.-b, 81.05.Tr

Углеродные нановолокна (УНВ) — одномерные наномасштабные образования — привлекают внимание ученых и инженеров как новый материал для практического использования при создании композитов с полимерами, металлами и оксидами. При этом свойства и структура самих УНВ в макроскопических количествах пока не изучались.

В данном сообщении представлены экспериментальные данные о формировании из УНВ макроскопических твердотельных образований и некоторые свойства таких структур. УНВ получены в лаборатории Тамбовского государственного технического университета пиролизом метана с использованием NiO в качестве катализатора. После очистки от катализатора и углеродных образований других типов (аморфный и в виде глобул углерод) УНВ имели зольность порядка 1% (главным образом за счет Ni).



**Рис. 1.** Структура нановолокна: *a* — электронно-микроскопическое изображение углеродных нановолокон; *b* — схема расположения графитовых плоскостей в структуре „рыбная кость“ нановолокна.

Анализ, проведенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показал, что УНВ представляют собой одномерные часто изогнутые образования с поперечными размерами 60–70 нм и длиной до 1000 нм (рис. 1, *a*). Поперечное сечение УНВ может быть в виде ромба, квадрата или слегка вытянутого прямоугольника, что свидетельствует о возможности формирования структуры УНВ, когда гексагональная сетка графита перпендикулярна, параллельна или расположена под углом в  $45^\circ$  к продольной оси нановолокна. В последнем случае такую структуру называют „рыбная кость“ (рис. 1, *b*).

В макроскопических количествах (несколько граммов) УНВ представляют собой достаточно сыпучий порошок черного цвета с насыпной плотностью  $0.4 \text{ g/cm}^3$ . Эффективная плотность УНВ, измеренная пикнометрическим методом в толуоле, оказалась равной  $1.6 \text{ g/cm}^3$  с

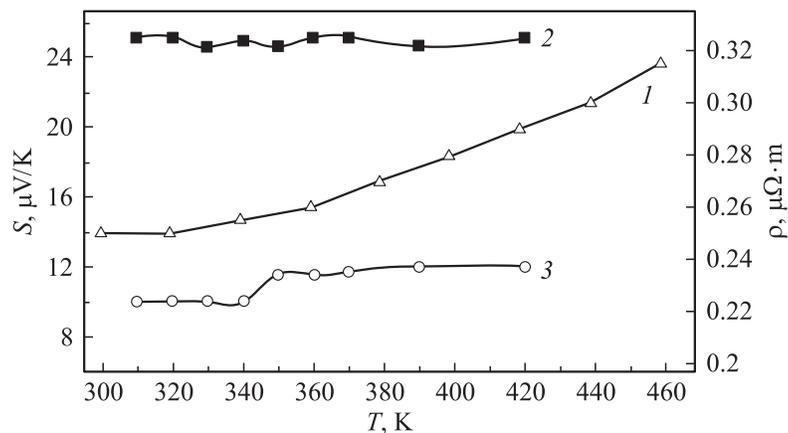
относительной погрешностью 13%. Порошок из УНВ при комнатной температуре и атмосферном давлении начинает самоорганизовываться в мелкие микроскопические „колючие“ округлые гранулы, размер которых порядка 0.1 mm. Процесс гранулирования продолжается, если мелкие гранулы вместе с небольшим количеством порошка поместить в цилиндрическую мензурку и медленно (1 оборот за 2 s) вращать вокруг горизонтальной оси. Через 300 s подобного вращения первоначальные микроскопические гранулы размером 0.1 mm взаимодействуют и „слипаются“, достигая миллиметрового размера. Продолжая процесс вращения мензурки с порошком УНВ, через 30–60 min удается получить одну или две гранулы в виде „бочки“ диаметром  $\sim 0.9–1.0$  cm и длиной до 1.2 cm. Поверхность такого цилиндрического образования шероховатая и более рыхлая по сравнению с внутренними центральными слоями. Плотность большого клубка, определенная гидростатическим методом, оказалась равной  $1.3 \pm 0.05$  g/cm<sup>3</sup>. Материал клубка из УНВ допускает механическую обработку режущим инструментом, однако острое гладкое без зазубрин лезвие не разрезает клубок, поскольку отсутствует пластическая деформация нановолокон.

Из материала клубка УНВ были вырезаны образцы прямоугольного сечения размером  $2.35 \times 5 \times 2.8$  mm, на которых проведены измерения микротвердости. При измерении микротвердости алмазная пирамидка под нагрузкой входила в объем материала, но после снятия нагрузки характерный отпечаток от пирамидки отсутствовал, что свидетельствует о хорошей упругости материала фрактального клубка. Эти же образцы использовали для определения упругой деформации при действии на них сжимающей нагрузки. Модуль упругости рассчитывался по выражению

$$E = \frac{\ell F}{\Delta \ell S},$$

где  $\Delta \ell$  — упругая деформация, равная  $0.11 \cdot 10^{-3}$  m при деформирующей силе  $F = 24.5$  N;  $\ell = 2.35 \cdot 10^{-3}$  m — первоначальная длина;  $S = 14 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>.

Полученные данные показывают, что упругая деформация фрактального клубка составляет 4.25%. Модуль упругости оказался равным 37.4 МПа, что характерно для рыхлых фрактальных структур, организованных из органических молекул [1], взаимодействующих между собой силами Ван-дер-Ваальса. Высокие значения упругой деформации



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) — (1), коэффициента Зеебека ( $S$ ) на поверхности — (2) и в объеме (3) фрактального клубка из УНВ.

( $\sim 4.2\%$ ) свидетельствуют о возможности использования таких сред для управления акустическими сигналами.

Средняя массовая плотность вещества  $\bar{d}$  в сфере радиуса  $R$  фрактального кластера равна [2]:

$$\bar{d} = d_0 \left( \frac{r_0}{R} \right)^{3-D},$$

где  $d_0$  и  $r_0$  — плотность и размер единичного углеродного нановолокна;  $D$  — фрактальная размерность кластера, характеризует функцию распределения пор по размерам и, кроме того, служит для определения коэффициента поглощения электромагнитных волн в фрактальной твердотельной пористой среде.

Беря экспериментальные значения  $\bar{d} = 1.3 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_0 = 1.6 \text{ g/cm}^3$  и отношение  $\left(\frac{r_0}{R}\right) \approx 10^{-2}$ , получаем  $D = 2.95$ .

На рис. 2 представлена зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho(T)$  фрактальной структуры, полученной из углеродных нановолокон (кривая 1). Полученные значения  $\rho = 250 \mu\Omega \cdot m$  в пять раз больше сопротивления графита  $\rho = 52 \mu\Omega \cdot m$  [3]. Измерения

коэффициента Зеебека  $S$  проведены методом горячего зонда. На рис. 2 представлена зависимость  $S(T)$ . Кривая 2 получена для поверхностных, а кривая 3 для внутренних слоев фрактального клубка. Все значения  $S$  отрицательны. Представленные данные показывают, что более рыхлая поверхностная фрактальная структура имеет более высокие значения  $S = 24 \mu\text{V/K}$  по сравнению с  $S = 11 \mu\text{V/K}$  внутренних слоев фрактального клубка, что свидетельствует о возможности получения более высоких значений  $S$  в рыхлых фрактальных структурах.

Таким образом, фрактальный клубок из углеродных нановолокон представляет собой сенсорную систему, которая может работать при использовании как термоэлектрических, так и акустических сигналов.

## Список литературы

- [1] *Maramgoni A.J.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. N 21. P. 13 951–13 955.
- [2] *Смирнов Б.М.* // УФН. 1987. Т. 152. В. 1. С. 133–157.
- [3] *Физика твердого тела.* Т. 1. Киев: Наук. думка, 1996. С. 540.