Токопроводящие керамические композиты на основе Al_2O_3, модифицированные многослойными углеродными нанотрубками

Р. А. Шутилов, А. Л. Мызь, В. Л. Кузнецов, Г. Р. Карагедов

Изучена электропроводность керамических композитов на основе α-Al_2O_3, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Показано, что размер частиц исходного порошка α-Al_2O_3 оказывает значительное влияние на плотность и проводимость композитов МУНТ – Al_2O_3. При консолидации смесей нанодисперсного порошка α-Al_2O_3 (с размером частиц 100 нм) и МУНТ, методами холодного изостатического прессования с последующим спеканием, и методом горячего изостатического прессования при температуре 1520 °С удается получать композиты с высокой плотностью (~ 98 %), и со значениями проводимости в широком диапазоне от 10^{-6} до 10^{-3} См/см. При прочих равных условиях, композиты, полученные смешением исходных компонентов в среде ацетона, демонстрируют наиболее высокую проводимость. При синтезе композитов МУНТ – Al_2O_3 с использованием порошка α-Al_2O_3 с более крупным размером частиц (400 нм, Almatis), в аналогичных условиях отмечается существенное ухудшение спекаемости, что приводит к значительному снижению плотности и проводимости композитов.

Ключевые слова: Керамические композитные материалы МУНТ – Al_2O_3, проводимость, микроструктура.

Введение

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) в силу уникальности таких свойств, как высокие тепло- [1, 2] и электропроводность [3, 4], модуль Юнга [5], прочность на растяжение [6] и большое соотношение длины к диаметру (более 10^3) [7] широко применяют в качестве нанодобавок для создания нового поколения керамических композитов с улучшенными эксплуатационными свойствами [8 – 12]. Уже хорошо известны керамические композитные материалы на основе наноразмерных оксидов Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, MgO, модифицированных МУНТ [8, 13 – 16]. В частности, введение небольших количеств добавок МУНТ (1 – 10 масс. %) в диэлектрическую матрицу Al_2O_3 резко меняет ее электромагнитные свойства, приводя к увеличению проводимости на несколько порядков [17, 18]. Это открывает возможность использования композита МУНТ – Al_2O_3 в качестве материала для широкого ряда приложений, где наряду с химической, термической и механической устойчивостью требуется обеспечить определенные электрофизические характеристики, например, в аэрокосмической отрасли, медицине, энергетике [19 – 22]. При этом для различных областей применения требуются различные величины проводимости [2, 8, 18, 23, 24].

Хотя при увеличении содержания МУНТ в композите МУНТ – Al_2O_3 от 0 до 4 об. % удается увеличить электропроводность от 10^{-12} до 10^1 См/м, в [18, 25, 26] отмечено, что это достижимо лишь в случае однородного распределения трубок в керамической матрице и при высокой плотности материала, обеспечивающей контакты между отдельными трубками. Поскольку в процессе приготовления МУНТ образуются крупные до 25 мкм агрегаты [27, 28], а введение нанотрубок в оксид алюминия, очевидно, препятствует его уплотнению при спекании, от успешного решения задач диспергирования агрегатов и консолидации матрицы и зависит результат.

В литературе выделяют несколько способов, позволяющих более или менее равномерно распределять МУНТ в композите. В качестве таких способов

используют либо *in situ* синтез МУНТ путем химического осаждения углерода из газовой фазы на поверхность модифицированного добавками переходных металлов (Fe, Ni, Co), Al_2O_3 с последующей обработкой H_2-C_2H_4 или H_2-C_2H_6 [11, 29 – 32], либо гомогенизацию компонентов путем ультразвуковой обработки или измельчения в мельницах различного типа [25, 33].

Недостатком первого способа является образование на поверхности оксида помимо МУНТ аморфного углерода и других родственных структур, а также необходимость проведения дополнительной механической обработки [34]. Кроме того, добавки металлов часто способствуют формированию неоднородной микроструктуры композита, вызывая ухудшение механических свойств.

Во втором случае сложности возникают с подбором среды (сухое или жидкое измельчение) и интенсивности механической обработки, так как почти неизбежное при этом покрытие частиц Al_2O_3 аморфным углеродом препятствует последующей консолидации в плотный материал. Кроме того, из-за различий в плотностях оксида алюминия и МУНТ (~ 2 г/см^3) и природы поверхности этих материалов в процессе сушки смеси часто наблюдается расслоение компонентов.

Очевидно, что независимо от подхода, как равномерность распределения нанотрубок по матрице, так и плотность материала, достижимая при различных методах спекания [8, 11, 18, 21, 26, 30, 33, 35 – 38], во многом определяется свойствами исходного порошка оксида алюминия. При этом, чем мельче исходный порошок тем, вероятно, более гомогенную смесь можно получить и тем легче достичь высокой плотности композита при спекании.

Цель работы — оценка возможности получения композитных керамических материалов МУНТ – Al_2O_3 с различными электропроводящими свойствами при использовании высокоактивного к спеканию нанопорошка α-Al_2O_3 [39].

Материалы и методы исследований

Синтез МУНТ осуществляли в реакторе с псевдоожиженным слоем путем каталитического газофазного пиролиза этилена в присутствии Fe-Co/Al_2O_3 катализатора при температуре 680 °С [40, 41]. В полученных МУНТ удаление примесных частиц катализатора проводили кипячением в течение 2 ч в растворе 37 % HCl, разбавленной водой 1:1. Затем образцы МУНТ отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH в фильтрате, сушили на воздухе при температуре 110 °С в течение 12 ч. Функционализацию (карбоксилирование) МУНТ проводили кипячением в концентрированной азотной кислоте (АО Реахим) в течение 1,5 ч, затем отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH в фильтрате, после чего сушили при температуре 110 °С в течение 12 ч [42]. Концентрация поверхностных карбоксильных групп по данным титрования составляла 0,8 групп/нм^2.

Высокодисперсный оксид α-Al_2O_3 получали по методу, описанному в [39]. Для сравнения в ряде экспериментов использовали порошок Almatis 3000-SG с средним размером частиц ~ 0,4 мкм. Смешение исходных порошков состава 1 масс. % МУНТ – Al_2O_3 осуществляли в планетарно-центробежной мельнице типа АГО-2 (ЗАО НОВИЦ, Россия). Для этого смесь порошков МУНТ и α-Al_2O_3 в количестве 5 г загружали в керамический (ZrO_2) активатор и обрабатывали в течение 20 мин при ускорении 6g керамическими (ZrO_2, Tosoh Corp., Япония) мелющими телами (диаметром 10 мм) (способ 1). В другом случае в смесь перед обработкой добавляли ацетон в количестве 5 мл и все последующие стадии проводили аналогично Способу 1 (способ 2).

Полученные способами 1 и 2 порошки прессовали сухим одноосным методом при давлении 230 МПа или сухим одноосным методом при давлении 30 МПа с последующим холодным изостатическим прессованием (ХИП) при 300 МПа на установке AIP3-12-60C (American Isostatic Press, США). После прессования проводили спекание образцов в вакуумной печи СНВЭ (ООО Призма, Россия) при давлении 10^{-4} Па и температуре 1450 или 1500 °С в течение 1 ч. Горячее изостатическое прессование (ГИП) спеченных образцов осуществляли в графитовой печи при 1520 °С в течение 1 ч, при давлении аргона 200 МПа на установке AIP6-30H (American Isostatic Press, США).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-4 (ЗАО Буревестник, Россия) с монохроматизированным Cu K_α-излучением методом сканирования по точкам с шагом 0,01 град в области углов $2\theta = 20 – 90$ ° и скоростью съемки 1 град/мин. Определение размеров кристаллитов оксида алюминия в порошках выполнялось при помощи программы PowderCell 2.4 с введением параметров стандартных образцов, полученных в идентичных условиях съемки.

Электронно-микроскопические снимки высокого разрешения получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 “JEOL” (Япония) с разрешением 0,14 нм с ускоряющим на-

пряжении 200 кВ. Оценку распределения частиц по размерам проводили в программе ITEM 2040. Количество частиц, используемых для оценки, составляло не менее 400 шт. Образцы наносили на медные сетки, покрытые перфорированным слоем аморфного углерода, с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2.

Морфологию частиц исходных материалов и полученных композитов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM6460-LV "JEOL". Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ.

Измерения удельной поверхности образцов проводили на автоматизированной сорбционной установке проточного типа СОРБИ-М. Все образцы предварительно подвергали термической тренировке в токе аргона при 200 °С в течение 2 ч. Величину удельной поверхности (S, м^2/г) рассчитывали по методу Брунауэра – Эммета – Тейлера (БЭТ) [43].

Измерения электропроводности полученных композитных материалов проводили при постоянном токе на цилиндрических образцах (диаметр 0,8 мм, высота 0,3 мм) с использованием в качестве контактов серебряного клея для создания измерительных контактов. В качестве источника напряжения был использован АКИП-1125, ток через образец фиксировали универсальным вольтметром В7-78/2.

Плотность сырых компактов определяли геометрически, спеченных материалов — гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 20018–74.

Обсуждение и результаты

На рис. 1 приведены СЭМ микрофотографии синтезированного порошка оксида алюминия (рис. 1*а*) и кривые распределения частиц по размерам (рис. 1*б*). Видно, что частицы α-Al_2O_3 имеют преимущественно сферическую форму. Преобладающий размер частиц составляет 100 нм.

Дифрактограмма порошка (рис. 2) оксида алюминия свидетельствует о хорошо окристаллизованной фазе α-Al_2O_3 с размером областей когерентного рассеяния (ОКР) около 100 нм, то есть размер кристаллитов примерно совпадает с размером частиц составляющих порошок.

На рис. 3*а* приведен ПЭМ исходного образца МУНТ. В данном образце не наблюдается крупных агломератов и фиксируется наличие большого числа единичных нанотрубок (рис. 3*в*). Распределение нанотрубок по длине и диаметру узкое со средними значениями соответственно 285 и 10 нм (рис. 3*б*, 3*г*). Как было показано ранее [44] используемые МУНТ характеризуются высокой чистотой (доля sp^2 углерода > 99 %).

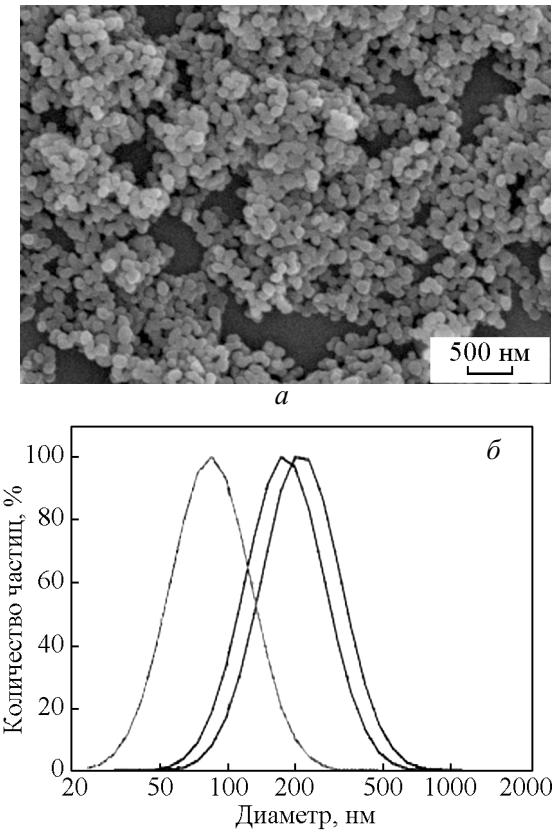

Рис. 1. СЭМ образца исходного оксида алюминия (*а*) и распределение частиц по размерам (*б*).

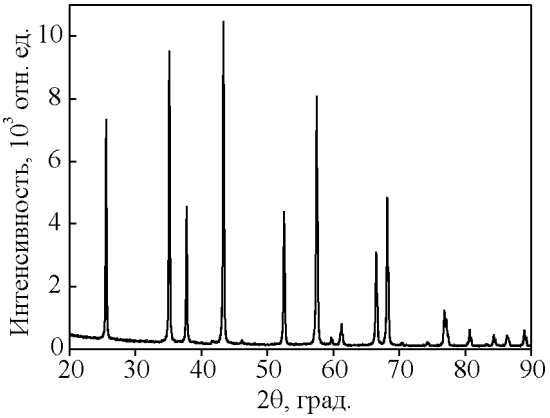

Рис. 2. Дифрактограмма исходного оксида алюминия (положения всех пиков соответствуют α-Al_2O_3).

Удельная поверхность МУНТ составляет 270 м^2/г, а истинная плотность равна 2,05 г/см^3.

На рис. 4 представлены ПЭМ снимки образцов Al_2O_3 и МУНТ, полученными способами 1 и 2. Видно, что в обоих случаях после механической обработки размер частиц Al_2O_3 остался равным 100 нм, то есть измельчения частиц в этих условиях не происходит, а

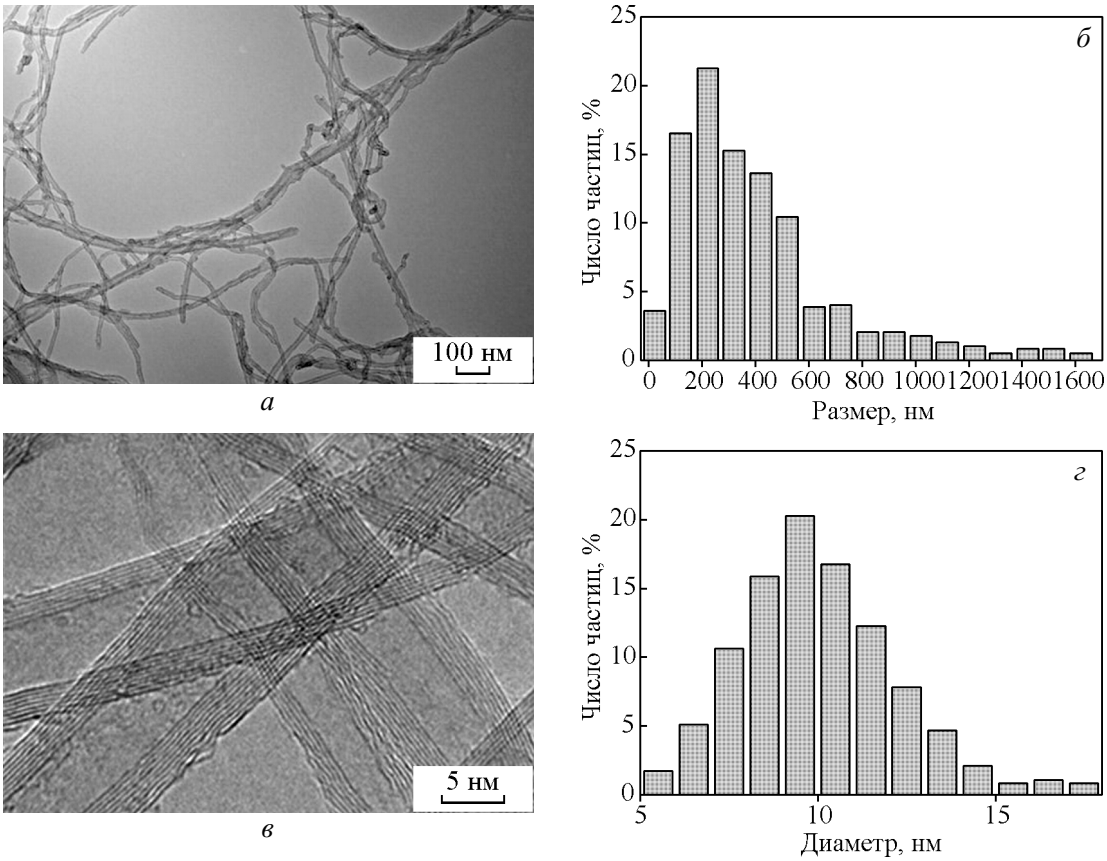

Рис. 3. ПЭМ МУНТ: *а* — общий вид, *в* — единичные МУНТ, а также соответствующие распределения нанотрубок: *б* — по длине, *г* — по диаметру.

МУНТ достаточно равномерно распределены по поверхности частиц. Не наблюдается крупных агломератов и других скоплений МУНТ.

В табл. 1 приведены значения "сырой" (ρ_{green}), теоретически возможной (TD), и относительной плотностей (RD) для образцов МУНТ – Al_2O_3, полученных различными методами прессования

Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что у порошка Almatis с более крупным размером частиц при введении нанотрубок спекаемость ухудшается существенно сильнее, чем у исследуемого нанопорошка и достигаемые в принятых условиях консолидации плотности низки, что не позволяет получать высокие значения проводимости. Более

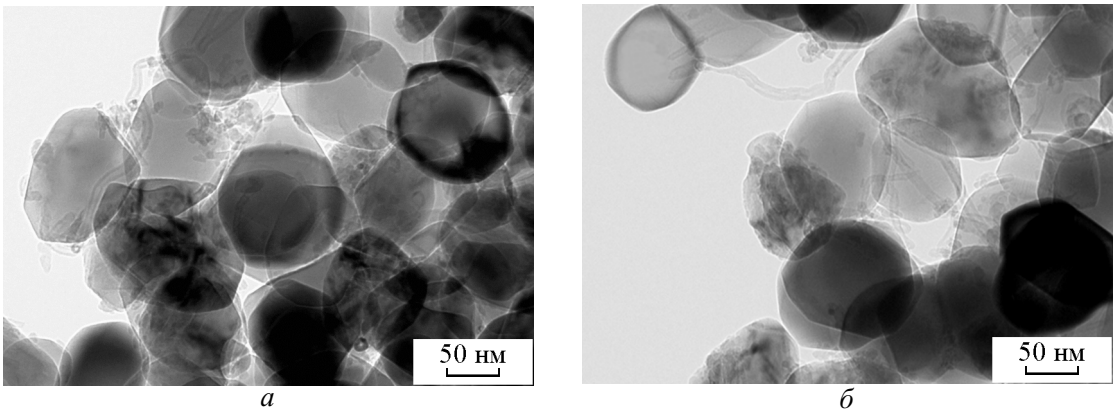

Рис. 4. ПЭМ образцов МУНТ – Al_2O_3, полученных способами: *а* — 1, *б* — 2.

Таблица 1

Плотности и проводимость композитов 1 масс. % МУНТ – Al_2O_3, полученных при различных условиях обработки

№ п/п	МУНТ, масс. %	Способ приготовления		Плотность				Проводимость, См/см
		Смешение	Метод консолидации	ρ_{green}, г/см^3	ρ, г/см^3	TD, г/см^3	RD, %	
1	0	—	Спекание, вакуум, 1450 °С, 1 ч	2,21	3,78	3,98	94,97	$<10^{-10}$
2*	0	—	Спекание, вакуум, 1550 °С, 1 ч	2,26	3,86	3,98	97,0	$<10^{-10}$
3	1	Способ 1	Спекание, вакуум, 1500 °С, 1 ч	2,33	3,73	3,94	94,60	$6{,}5\cdot10^{-8}$
4	1	Способ 1	ХИП, вакуум, 1500 °С, 1 ч	2,12	3,79	3,94	96,12	$7{,}1\cdot10^{-6}$
5	1	Способ 1	ГИП, аргон, 1520 °С, 1 ч	2,33	3,85	3,94	97,64	$3{,}4\cdot10^{-4}$
6	1	Способ 1	ХИП +ГИП, аргон, 1520 °С, 1 ч	2,12	3,87	3,94	98,15	$6\cdot10^{-4}$
7*	1	Способ 1	ХИП, вакуум, 1550 °С, 1 ч	2,22	3,53	3,94	89,6	$<10^{-10}$
8	1	Способ 2	Спекание, вакуум, 1500 °С, 1 ч	2,17	3,65	3,94	92,57	$<10^{-10}$
9	1	Способ 2	ХИП, вакуум, 1500 °С, 1 ч	1,87	3,75	3,94	95,11	$5{,}3\cdot10^{-5}$
10	1	Способ 2	ГИП, аргон, 1520 °С, 1 ч	2,17	3,72	3,94	94,35	$1{,}3\cdot10^{-4}$
11	1	Способ 2	ХИП + ГИП, аргон, 1520 °С, 1 ч	1,87	3,86	3,94	97,90	$3{,}7\cdot10^{-3}$
12*	1	Способ 2	ХИП, вакуум, 1550 °С, 1 ч	2,21	3,16	3,94	80,2	$<10^{-10}$

где ρ_{green} — сырая плотность; ρ — плотность после консолидации; TD — теоретически возможная плотность, рассчитанная по [45]; RD, % — относительная плотность — отношение измеренной плотности к теоретической. Образцы 2, 7 и 12 приготовлены из порошка Almatis 3000-SG.

высокие значения плотностей спеченных образцов достигаются при сухом методе смешения (способ 1) по сравнению с обработкой в ацетоне (способ 2). Это является следствием меньших значений сырых плотностей для образцов, полученных по способу 2. Этот эффект традиционно наблюдается при сухой механической обработке порошков и связан с их агломерацией. Межагломератное трение значительно меньше межчастичного из-за значительно меньшей поверхности соприкосновения частиц или агломератов между собой и, как следствие, их взаимное скольжение при заполнении пресс-форм и прессовании облегчается.

Алюмооксидная керамика, без добавления МУНТ, как и следовало ожидать [35, 46, 47], не проявляет электропроводящих свойств (табл. 1).

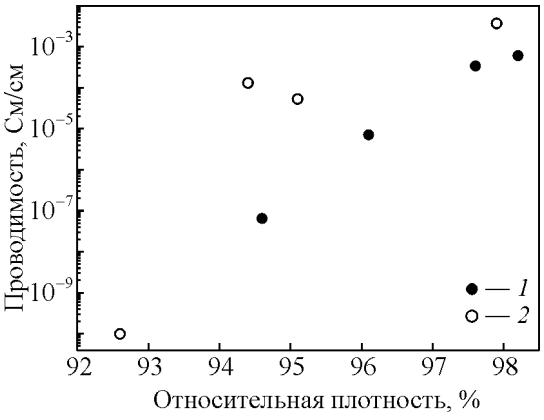

Рис. 5. Зависимость проводимости от относительной плотности для керамических композитов 1 масс.% МУНТ – Al_2O_3, полученных по способам: *1* — 1, *2* — 2.

Строгой корреляции между значениями относительной плотности и проводимостью нет (рис. 5). Относительно высокие значения проводимости наблюдаются только при плотностях керамических образцов МУНТ – Al_2O_3, приближающихся к теоретическим, однако, очевидно, что на ее величину влияют и другие факторы. В пределах одного способа смешения, корреляция более четкая. По-видимому, при механической обработке в среде ацетона достигается более равномерное распределение нанотрубок по порошку, а в случае сухого смешения, нанотрубки могут распределяться лишь между образующимися агломератами порошка Al_2O_3. В случае более равномерного распределения МУНТ при консолидации материала возникает больше контактов между отдельными нанотрубками и увеличивается количество токопроводящих маршрутов.

Таким образом, даже при одинаковом содержании нанотрубок в нанопорошке оксида алюминия, варьируя методы смешения компонентов и методы консолидации керамики, удается направленно получать плотные материалы со значениями проводимости в весьма широком диапазоне от 10^{-6} до 10^{-3} См/см и удовлетворять различные требования, предъявляемые к материалам в разных устройствах.

Выводы

Проведено исследование токопроводящих свойств керамических композитов на основе α-Al_2O_3, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками, в зависимости от способа синтеза.

Показано, что размер частиц исходного порошка α-Al_2O_3 оказывает значительное влияние на плот-

ность и проводимость композитов МУНТ – Al_2O_3. Установлено, что при консолидации смесей нанодисперсного порошка α-Al_2O_3 (с размером частиц 100 нм) и МУНТ, методами холодного изостатического прессования с последующим спеканием, и методом горячего изостатического прессования при температуре 1520 °С удается получать композиты с высокой плотностью (~ 98 %), и со значениями проводимости в широком диапазоне от 10^{-6} до 10^{-3} См/см. При прочих равных условиях, композиты, полученные смешением исходных компонентов в среде ацетона, демонстрируют наиболее высокую проводимость. При синтезе композитов МУНТ – Al_2O_3 с использованием порошка α-Al_2O_3 с более крупным размером частиц (400 нм, Almatis), в аналогичных условиях отмечается существенное ухудшение спекаемости, что приводит к значительному снижению плотности и проводимости композитов.

Авторы выражают благодарность С.И. Мосеенкову, В.В. Гойдину, А.В. Ищенко за помощь в экспериментальной работе.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Литература

1. Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P. L. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. Physical Review Letters, 2001, v. 87, no. 21, p. 215502-1 – 215502-4.
2. Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A. Carbon nanotubes — the route toward applications. Science, 2002, v. 297, no. 5582, p. 787 – 792.
3. Ando Y., Zhao X., Shimoyama H., Sakai G., Kaneto K. Physical properties of multiwalled carbon nanotubes International. Journal of Inorganic Materials, 1999, v. 1, no. 1, p. 77 – 82.
4. Kaiser A. B., Düsberg G., Roth S. Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes. Physical Review B, 1998, v. 57, no. 3, p. 1418 – 1421.
5. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. Nature, 1996, v. 381, no. 6584, p. 678 – 680.
6. Yu M.-F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. Science, 2000, v. 287, no. 5453, p. 637 – 640.
7. Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Rousset A. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. Ceramics International, 2000, v. 26, no. 6, p. 677 – 683.
8. Ahmad K., Pan W., Shi S.-L. Electrical conductivity and dielectric properties of multiwalled carbon nanotube and alumina composites. Applied Physics Letters, 2006, v. 89, no. 13, p. 133122-1 – 133122-3.
9. Xia Z., Curtin W. A., Sheldon B. W. Fracture toughness of highly ordered carbon nanotube/alumina nanocomposites. Journal of Engineering Materials and Technology, 2004, v. 126, no. 3, p. 238 – 244.
10. Michálek M., Sedláèek J., Parchoviansky M., Michálková M., Galusek D. Mechanical properties and electrical conductivity of alumina/MWCNT and alumina/zirconia/MWCNT composites. Ceramics International, 2014, v. 40, no. 1, p. 1289 – 1295.
11. Zhang T., Kumari L., Du G.H., Li W.Z., Wang Q.W., Balani K., Agarwal A. Mechanical properties of carbon nanotube–alumina nanocomposites synthesized by chemical vapor deposition and spark plasma sintering. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, v. 40, no. 1, p. 86 – 93.
12. Sun J., Gao L., Jin X. Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes. Ceramics International, 2005, v. 31, no. 6, p. 893 – 896.
13. Kim D.-I., Vu D.-T., Zhang T., Li M., Shen L., Zhou X., Jeong M. Y., Han Y.-H., Kim S., Yun J., Huang Q., Lee D.-Y. Transition in micro/nano-scale mechanical properties of ZrO_2/multi-wall carbon nanotube composites. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2014, v. 122, no. 1432, p. 1028 – 1031.
14. Berki P., Reti B., Terzi K., Bountas I., Horvath E., Fejes D., Magrez A., Tsakiroglu C., Forro L., Hernadi K. The effect of titania precursor on the morphology of prepared TiO_2/MWCNT nanocomposite materials. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 2014, v. 251, no. 12, pp. 2384 – 2388.
15. Taleshi F., Hosseini A. Synthesis of uniform MgO/CNT nanorods by precipitation method. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2012, v. 3, no. 1, p. 1 – 5.
16. Yamamoto G., Shirasu K., Nozaka Y., Wang W., Hashida T. Microstructure-property relationships in pressureless-sintered carbon nanotube/alumina composites. Materials Science and Engineering A, 2014, v. 617, p. 179 – 186.
17. Wang W., Yamamoto G., Shirasu K., Nozaka Y., Hashida T. Effects of processing conditions on microstructure, electrical conductivity and mechanical properties of MWCNT/alumina composites prepared by flocculation. Journal of the European Ceramic Society, 2015, v. 35, no. 14, p. 3903 – 3908.
18. Ahmad K., Pan W. Dramatic effect of multiwalled carbon nanotubes on the electrical properties of alumina based ceramic nanocomposites. Composites Science and Technology, 2009, v. 69, no. 7 – 8, p. 1016 – 1021.
19. Gohardani O., Elola M.C., Elizetxea C. Potential and prospective implementation of carbon nanotubes on next generation aircraft and space vehicles: A review of current and expected applications in aerospace sciences. Progress in Aerospace Sciences, 2014, v. 70, pp. 42 – 68.
20. Marquis F.S. Carbon nanotube nanostructured hybrid materials systems for renewable energy applications. JOM, 2011, v. 63, no. 1, p. 48 – 53.
21. Ogihara N., Usui Y., Aoki K., Shimizu M., Narita N., Hara K., Nakamura K., Ishigaki N., Takanashi S., Okamoto M., Kato H., Haniu H., Ogiwara N., Nakayama N., Taruta S., Saito N. Biocompatibility and bone tissue compatibility

of alumina ceramics reinforced with carbon nanotubes. Nanomedicine, 2012, v. 7, no. 7, p. 981 – 993.
22. Paratala B. S., Sitharaman B. Carbon nanotubes in regenerative medicine, carbon nanotubes for biomedical applications. Klingeler R., Sim R. B. (Ed.), Berlin: Springer, 2011, 278 p.
23. Martinelli J.R., Sene F.F. Electrical resistivity of ceramic–metal composite materials: application in crucibles for induction furnaces. Ceramics International, 2000, v. 26, no. 3, p. 325 – 335.
24. Curtin W.A., Sheldon B.W. CNT-reinforced ceramics and metals. Materials Today, 2004, v. 7, no. 11, pp. 44 – 49.
25. Zhang S.C., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Yadlowsky E.J. Pressureless sintering of carbon nanotube–Al_2O_3 composites. Journal of the European Ceramic Society, 2010, v. 30, no. 6, p. 1373 – 1380.
26. Fan J., Zhao D., Wu M., Xu Z., Song J. Preparation and microstructure of multi-wall carbon nanotubes-toughened Al_2O_3 Composite. Journal of the American Ceramic Society, 2006, v. 89, no. 2, p. 750 – 753.
27. Благовещенский Ю.В., Ван К.В., Володин А.А., Кийко В.М., Колчин А.В., Новохатская Н.И., Тарасов Б.П., Толстун А.Н. Получение и структура композитов с углеродными нанотрубками и керамическими матрицами. Композиты и наноструктуры, 2010, № 1, с. 30 – 39.
28. Федосова Н.А., Файков П.П., Зараменских К.С., Попова Н.А., Жариков Е.В., Кольцова Э.М. Разработка дисперсионной среды на основе углеродных нанотрубок для армирования керамических материалов. Успехи в химии и химической технологии, 2012, т. 26, № 1 (130), с. 61 – 65.
29. Beitollahi A., Pilehvari S., Faghihi Sani M. A., Moradi H., Akbarnejad M. In situ growth of carbon nanotubes in alumina–zirconia nanocomposite matrix prepared by solution combustion method. Ceramics International, 2012, v. 38, no. 4, p. 3273 – 3280.
30. Laurent C., Peigney A., Dumortier O., Rousset A. Carbon nanotubes–Fe–Alumina nanocomposites. Part II: microstructure and mechanical properties of the hot-Pressed composites. Journal of the European Ceramic Society, 1998, v. 18, no. 14, pp. 2005 – 2013.
31. Peigney A., Laurent C., Dobigeon F., Rousset A. Carbon nanotubes grown in situ by a novel catalytic method. Journal of Materials Research, 1997, v. 12, no. 3, p. 613 – 615.
32. Peigney A., Laurent C., Dumortier O., Rousset A. Carbon nanotubes–Fe–alumina nanocomposites. Part I: influence of the Fe content on the synthesis of powders. Journal of the European Ceramic Society, 1998, v. 18, no. 14, p. 1995 – 2004.
33. Ahmad I., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., Zhu Y.Q. Carbon nanotube toughened aluminium oxide nanocomposite. Journal of the European Ceramic Society, 2010, v. 30, no. 4, p. 865 – 873.
34. Poorteman M., Traianidis M., Bister G., Cambier F. Colloidal processing, hot pressing and characterisation of electroconductive MWCNT-alumina composites with compositions near the percolation threshold. Journal of the European Ceramic Society, 2009, v. 29, no. 4, p. 669 – 675.
35. Kumari L., Zhang T., Du G.H., Li W.Z., Wang Q.W., Datye A., Wu K.H. Synthesis, microstructure and electrical conductivity of carbon nanotube–alumina nanocomposites. Ceramics International, 2009, v. 35, no. 5, p. 1775 – 1781.
36. Lee K., Mo C.B., Park S.B., Hong S.H. Mechanical and electrical properties of multiwalled CNT-alumina nanocomposites prepared by a sequential two-step processing of ultrasonic spray pyrolysis and spark plasma sintering. Journal of the American Ceramic Society, 2011, v. 94, no. 11, p. 3774 – 3779.
37. Yamamoto G., Hashi T. Carbon nanotube reinforced alumina composite materials, composites and their properties. Ning Hu (Ed.), InTech, 2012, 516 p.
38. Zaman A. C., Üstündaì C. B., Çelik A., Kara A., Kaya F., Kaya C. Carbon nanotube/boehmite-derived alumina ceramics obtained by hydrothermal synthesis and spark plasma sintering (SPS). Journal of the European Ceramic Society, 2010, v. 30, no. 16, p. 3351 – 3356.
39. Karagedov G.R., Myz A.L. Preparation and sintering pure nanocrystalline α-alumina powder. Journal of the European Ceramic Society, 2012, v. 32, no. 1, p. 219 – 225.
40. Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N., Moroz E., Haluska M., Roth S. Influence of catalysts' activation on their activity and selectivity in carbon nanotubes synthesis. Physica status solidi (b), 2007, v. 244, no. 11, p. 3920 – 3924.
41. Rabinovich O.S., Borodulya V.A., Blinova A.N., Kuznetsov V.L., Delidovich A.I., Krasnikov D.V. Simulation of transient processes of the catalytic synthesis of carbon nanotubes in a fluidized bed. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014, v. 48, no. 1, p. 1 – 12.
42. Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A., Stadnichenko A.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Anikeeva O.B. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology. Applied Surface Science, 2012, v. 258, no. 17, p. 6272 – 6280.
43. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption. Surface area, and porosity. London: Academic Press, 1982, 310 p.
44. Kuznetsov V.L., Bokova-Sirosh S.N., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Krasnikov D.V., Kazakova M.A., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Obraztsova E.D. Raman spectra for characterization of defective CVD multi-walled carbon nanotubes. Physica status solidi (b), 2014, v. 251, no. 12, p. 2444 – 2450.
45. Fan J.P., Zhao D.Q., Xu Z.N., Wu M.S. Preparation of MWNTS/Al_2O_3 composites and their mechanical and electrical properties. Science in China Series E-Technological Sciences, 2005, v. 48, no. 6, p. 622 – 631.
46. Sarkar S., Das P. K. Role of interface on electrical conductivity of carbon nanotube/alumina nanocomposite. Ceramics International, 2014, v. 40, no. 2, p. 2723 – 2729.
47. Zhan G.-D., Mukherjee A.K. Carbon nanotube reinforced alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical, and thermal properties. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, v. 1, no. 2, p. 161 – 171.

References

1. Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P. L. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. Physical Review Letters, 2001, vol. 87, no. 21, pp. 215502-1 – 215502-4.
2. Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A. Carbon nanotubes — the route toward applications. Science, 2002, vol. 297, no. 5582, pp. 787 – 792.
3. Ando Y., Zhao X., Shimoyama H., Sakai G., Kaneto K. Physical properties of multiwalled carbon nanotubes International. Journal of Inorganic Materials, 1999, vol. 1, no. 1, pp. 77 – 82.
4. Kaiser A.B., Düsberg G., Roth S. Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes. Physical Review B, 1998, vol. 57, no. 3, pp. 1418 – 1421.
5. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. Nature, 1996, vol. 381, no. 6584, pp. 678 – 680.
6. Yu M.-F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R. S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. Science, 2000, vol. 287, no. 5453, pp. 637 – 640.
7. Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Rousset A. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. Ceramics International, 2000, vol. 26, no. 6, pp. 677 – 683.
8. Ahmad K., Pan W., Shi S.-L. Electrical conductivity and dielectric properties of multiwalled carbon nanotube and alumina composites. Applied Physics Letters, 2006, vol. 89, no. 13, pp. 133122-1 – 133122-3.
9. Xia Z., Curtin W. A., Sheldon B. W. Fracture toughness of highly ordered carbon nanotube/alumina nanocomposites. Journal of Engineering Materials and Technology, 2004, vol. 126, no. 3, pp. 238 – 244.
10. Michálek M., Sedláèek J., Parchoviansky M., Michálková M., Galusek D. Mechanical properties and electrical conductivity of alumina/MWCNT and alumina/zirconia/MWCNT composites. Ceramics International, 2014, vol. 40, no. 1, pp. 1289 – 1295.
11. Zhang T., Kumari L., Du G.H., Li W.Z., Wang Q.W., Balani K., Agarwal A. Mechanical properties of carbon nanotube–alumina nanocomposites synthesized by chemical vapor deposition and spark plasma sintering. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, vol. 40, no. 1, pp. 86 – 93.
12. Sun J., Gao L., Jin X. Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes. Ceramics International, 2005, vol. 31, no. 6, pp. 893 – 896.
13. Kim D.-I., Vu D.-T., Zhang T., Li M., Shen L., Zhou X., Jeong M. Y., Han Y.-H., Kim S., Yun J., Huang Q., Lee D.-Y. Transition in micro/nano-scale mechanical properties of ZrO_2/multi-wall carbon nanotube composites. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2014, vol. 122, no. 1432, pp. 1028 – 1031.
14. Berki P., Reti B., Terzi K., Bountas I., Horvath E., Fejes D., Magrez A., Tsakiroglu C., Forro L., Hernadi K. The effect of titania precursor on the morphology of prepared TiO_2/MWCNT nanocomposite materials. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 2014, vol. 251, no. 12, pp. 2384 – 2388.
15. Taleshi F., Hosseini A. Synthesis of uniform MgO/CNT nanorods by precipitation method. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2012, vol. 3, no. 1, pp. 1 – 5.
16. Yamamoto G., Shirasu K., Nozaka Y., Wang W., Hashida T. Microstructure-property relationships in pressureless-sintered carbon nanotube/alumina composites. Materials Science and Engineering A, 2014, vol. 617, pp. 179 – 186.
17. Wang W., Yamamoto G., Shirasu K., Nozaka Y., Hashida T. Effects of processing conditions on microstructure, electrical conductivity and mechanical properties of MWCNT/alumina composites prepared by flocculation. Journal of the European Ceramic Society, 2015, vol. 35, no. 14, pp. 3903 – 3908.
18. Ahmad K., Pan W. Dramatic effect of multiwalled carbon nanotubes on the electrical properties of alumina based ceramic nanocomposites. Composites Science and Technology, 2009, vol. 69, no. 7 – 8, pp. 1016 – 1021.
19. Gohardani O., Elola M. C., Elizetxea C. Potential and prospective implementation of carbon nanotubes on next generation aircraft and space vehicles: A review of current and expected applications in aerospace sciences. Progress in Aerospace Sciences, 2014, vol. 70, pp. 42 – 68.
20. Marquis F. S. Carbon nanotube nanostructured hybrid materials systems for renewable energy applications. JOM, 2011, vol. 63, no. 1, pp. 48 – 53.
21. Ogihara N., Usui Y., Aoki K., Shimizu M., Narita N., Hara K., Nakamura K., Ishigaki N., Takanashi S., Okamoto M., Kato H., Haniu H., Ogiwara N., Nakayama N., Taruta S., Saito N. Biocompatibility and bone tissue compatibility of alumina ceramics reinforced with carbon nanotubes. Nanomedicine, 2012, vol. 7, no. 7, pp. 981 – 993.
22. Paratala B. S., Sitharaman B. Carbon nanotubes in regenerative medicine, carbon nanotubes for biomedical applications. Klingeler R., Sim R. B. (Ed.), Berlin, Springer, 2011, 278 p.
23. Martinelli J. R., Sene F. F. Electrical resistivity of ceramic–metal composite materials: application in crucibles for induction furnaces. Ceramics International, 2000, vol. 26, no. 3, pp. 325 – 335.
24. Curtin W. A., Sheldon B. W. CNT-reinforced ceramics and metals. Materials Today, 2004, vol. 7, no. 11, pp. 44 – 49.
25. Zhang S.C., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Yadlowsky E.J. Pressureless sintering of carbon nanotube–Al_2O_3 composites. Journal of the European Ceramic Society, 2010, vol. 30, no. 6, pp. 1373 – 1380.
26. Fan J., Zhao D., Wu M., Xu Z., Song J. Preparation and microstructure of multi-wall carbon nanotubes-toughened Al_2O_3 composite. Journal of the American Ceramic Society, 2006, vol. 89, no. 2, pp. 750 – 753.
27. Blagoveschensky Y.V., Van K.V., Volodin A.A., Kiiko V.M., Kolchin A.A., Novokhatskaya N.I., Tarasov B.P., Tolstun A.N. Polychenie i struktura compozitov s uglerodnymi nanotrubkami i keramicheskimi matritsami [Fabrication and structures of carbon nanotubes — ceramic matrix composites]. *Kompozity i nanostruktury — Composites and nanostructures*, 2010, no. 1, pp. 30 – 39.

28. Fedosova N.A., Faikov P.P., Zaramenskikh K.S., Popova N.A., Zharikova E.V. Koltsova E.M. Razrabotka dispersionnoy sredy na osnove uglerodnykh nanotrubok dlya armirovaniya keramicheskikh materialov [Development of dispersion medium based on carbon nanotubes to reinforce ceramic materials]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii — Journal Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2012, vol. 26, no. 1 (130), pp. 61 – 65.
29. Beitollahi A., Pilehvari S., Faghihi Sani M. A., Moradi H., Akbarnejad M. In situ growth of carbon nanotubes in alumina–zirconia nanocomposite matrix prepared by solution combustion method. Ceramics International, 2012, vol. 38, no. 4, pp. 3273 – 3280.
30. Laurent C., Peigney A., Dumortier O., Rousset A. Carbon nanotubes–Fe–alumina nanocomposites. Part II: microstructure and mechanical properties of the hot-pressed composites. Journal of the European Ceramic Society, 1998, vol. 18, no. 14, pp. 2005 – 2013.
31. Peigney A., Laurent C., Dobigeon F., Rousset A. Carbon nanotubes grown in situ by a novel catalytic method. Journal of Materials Research, 1997, vol. 12, no. 3, pp. 613 – 615.
32. Peigney A., Laurent C., Dumortier O., Rousset A. Carbon nanotubes–Fe–alumina nanocomposites. Part I: influence of the Fe content on the synthesis of powders. Journal of the European Ceramic Society, 1998, vol. 18, no. 14, pp. 1995 – 2004.
33. Ahmad I., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., Zhu Y.Q. Carbon nanotube toughened aluminium oxide nanocomposite. Journal of the European Ceramic Society, 2010, vol. 30, no. 4, pp. 865 – 873.
34. Poorteman M., Traianidis M., Bister G., Cambier F. Colloidal processing, hot pressing and characterisation of electroconductive MWCNT-alumina composites with compositions near the percolation threshold. Journal of the European Ceramic Society, 2009, vol. 29, no 4, pp. 669 – 675.
35. Kumari L., Zhang T., Du G.H., Li W.Z., Wang Q.W., Datye A., Wu K.H. Synthesis, microstructure and electrical conductivity of carbon nanotube–alumina nanocomposites. Ceramics International, 2009, vol. 35, no. 5, pp. 1775 – 1781.
36. Lee K., Mo C. B., Park S. B., Hong S. H. Mechanical and electrical properties of multiwalled CNT-alumina nanocomposites prepared by a sequential two-step processing of ultrasonic spray pyrolysis and spark plasma sintering. Journal of the American Ceramic Society, 2011, vol. 94, no. 11, pp. 3774 – 3779.
37. Yamamoto G., Hashi T. Carbon nanotube reinforced alumina composite materials, Composites and Their Properties, Ning Hu (Ed.), InTech, 2012, 516 p.
38. Zaman A. C., Üstündaì C. B., Çelik A., Kara A., Kaya F., Kaya C. Carbon nanotube/boehmite-derived alumina ceramics obtained by hydrothermal synthesis and spark plasma sintering (SPS). Journal of the European Ceramic Society, 2010, vol. 30, no. 16, pp. 3351 – 3356.
39. Karagedov G. R., Myz A. L. Preparation and sintering pure nanocrystalline α-alumina powder. Journal of the European Ceramic Society, 2012, vol. 32, no. 1, pp. 219 – 225.
40. Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N., Moroz E., Haluska M., Roth S. Influence of catalysts' activation on their activity and selectivity in carbon nanotubes synthesis. Physica status solidi (b), 2007, vol. 244, no. 11, pp. 3920 – 3924.
41. Rabinovich O.S., Borodulya V.A., Blinova A.N., Kuznetsov V.L., Delidovich A.I., Krasnikov D.V. Simulation of transient processes of the catalytic synthesis of carbon nanotubes in a fluidized bed. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014, vol. 48, no. 1, pp. 1 – 12.
42. Mazov I., Kuznetsov V. L., Simonova I. A., Stadnichenko A. I., Ishchenko A. V., Romanenko A. I., Tkachev E. N., Anikeeva O. B. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology. Applied Surface Science, 2012, vol. 258, no. 17, pp. 6272 – 6280.
43. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption. Surface area and porosity. London: Academic Press, 1982, 310 p.
44. Kuznetsov V.L., Bokova-Sirosh S.N., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Krasnikov D.V., Kazakova M.A., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Obraztsova E.D. Raman spectra for characterization of defective CVD multi-walled carbon nanotubes. Physica status solidi (b), 2014, vol. 251, no. 12, pp. 2444 – 2450.
45. Fan J.P., Zhao D.Q., Xu Z.N., Wu M.S. Preparation of MWNTS/Al_2O_3 composites and their mechanical and electrical properties. Science in China, Series E-Technological Sciences, 2005, vol. 48, no. 6, pp. 622 – 631.
46. Sarkar S., Das P.K. Role of interface on electrical conductivity of carbon nanotube/alumina nanocomposite. Ceramics International, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 2723 – 2729.
47. Zhan G.-D., Mukherjee A.K. Carbon nanotube reinforced alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical, and thermal properties. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, vol. 1, no. 2, pp. 161 – 171.

Статья поступила в редакцию 18.03.2016 г.

Шутилов Роман Александрович *— Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области синтеза многослойных углеродных нанотрубок и композитов на их основе. E-mail: roshut@mail.ru.*

Мызь Артем Леонидович *— Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18), кандидат химических наук, младший научный сотрудник, специалист в области синтеза и спекания керамических материалов. E-mail: myz@solid.nsc.ru.*

Кузнецов Владимир Львович *— Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области синтеза многослойных углеродных нанотрубок и композитов на их основе. E-mail: kuznet@catalysis.ru.*

Карагедов Гарегин Раймондович *— Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области синтеза и спекания керамических материалов. E-mail: garik@solid.nsc.ru.*

Current conductive Al_2O_3 ceramic composites modified by multiwall carbon nanotubes

R. A. Shutilov, A. L. Myz, V. L. Kuznetsov, G. R. Karagedov

Electrical conductivity of the α-Al_2O_3 ceramic composites modified by multiwall carbon nanotubes has been investigated. The particle size of the raw powder has been shown to produce a significant effect on the density and conductivity of the MWCNT – Al_2O_3 composites. While consolidating the nanosized powder mixtures of the α-Al_2O_3 (particle size 100 nm) and MWCNT, the composites with high density (~ 98 %) and conductivity in the range from 10^{-6} to 10^{-3} S/cm have been obtained by cold isostatic pressing followed by sintering and by hot isostatic pressing (1520 °C). Other things being equal, the composites obtained by mixing the raw materials in acetone exhibit the highest conductivity. During synthesis, MWCNT – Al_2O_3 composites with lager particle size (400 nm, Almatis) prepared in the same conditions exhibit decreased sintering behavior, which leads to a significant decrease in density and conductivity of the composites.

Key words*:* MWCNT-Al_2O_3 ceramic composite materials, conductivity, microstructure.

Shutilov Roman *— Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, (Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5), PhD, researcher, expert in the field of synthesis of multiwalled carbon nanotubes and composites. E-mail: roshut@mail.ru.*

Myz Artem *— Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS (Novosibirsk, Kutateladze street, 18), PhD, researcher, specialist in powder technology, ceramics, sintering. E-mail: myz@solid.nsc.ru.*

Kuznetsov Vladimir *— Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, (Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5), PhD, senior researcher, expert in the field of synthesis of multiwalled carbon nanotubes and composites. E-mail: kuznet@catalysis.ru.*

Karagedov Garegin *— Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS (Novosibirsk, Kutateladze street, 18), PhD, senior researcher, specialist in powder technology, ceramics, sintering. E-mail: garik@solid.nsc.ru.*