

Застосування методу хемографії для оцінки гомогенізації графенових нанотрубок у водному середовищі

О. Саленко¹, Джу Уцин¹, І. Дерев'янюк², О. Роменська², В. Орел³

1 – КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

2 – ДП КБ “Південне”, Київ, Україна

3 – Кременчуцький льотний коледж Харківського національного університету внутрішніх справ, Харків, Україна

***Анотація.** Розглядається проблема ефективної гомогенізації графенових нанотрубок у водному середовищі. Зазвичай висока активність нанотрубок веде до утворення у розчині різних конгломератів, а при подальшому застосуванні водного розчину такі конгломерати можуть бути перенесені у створюваний композиційних матеріалів. Нині дієвих швидких засобів контролю нині не існує, і тому в інженерній практиці часто застосовують різні достатньо складні методи, що потребують специфічного обладнання. Хемографія як метод фіксації реакцій окислювального характеру з надмалими концентраціями активних речовин може з успіхом використовуватися як засіб швидкого та ефективного контролю однорідності графенових розчинів (переважно на водній основі). Наводяться рекомендації щодо застосування методу, пропонуються моделі для визначення розсіювання очікуваної концентрації на контрольованій поверхні. Робиться висновок щодо доцільності проведення контролю за станом та активністю графенових нанотрубок.*

Ключові слова: Графенові нанотрубки, концентрація, рівномірність, хемографія, контроль

Вступ

У сучасній високотехнологічній інженерній практиці все більше застосовується композиційних матеріалів, які у своєму складі мають наночастинки чистих матеріалів (наприклад, В, С) або сполук (зокрема Y_2O_3), завдяки яким створювані матеріали набувають унікальних властивостей (1). Так, додавання наночастинок оксиду ітрію у багатокомпонентні дисперсні сплави підвищує жароміцність таких композицій (2); використання наночастинок С у вигляді графенів або графенових нанотрубок підвищує міцність матеріалу, змінює його магнітні та струмопровідні властивості. Додавання нанотрубок у клейові з'єднання підвищує міцність клеїв (3), а додавання до сумішей у вигляді заповнювачів різних технологічних призначень веде до зростання міцності таких заповнювачів, модулів пружності I та II роду, E та G , відносного подовження δ та інших важливих механічних характеристик, ряду фізичних та фізико-хімічних характеристик.

Однак основною вимогою щодо використання наночастинок, зокрема, вуглецевих нанотрубок, є надійна та відтворювана гомогенізація у робочому середовищі, а також подолання таких проблем, як коагуляція і утворення макроскопічних конгломератів. Зазвичай гомогенізація виконується механічними засобами: ультразвуковою диспергацією у робочих розчинах, механічним розмелюванням за допомогою тривалкового млина тощо. При цьому важливим питанням постає питання тривалості процесу τ , у прив'язці до температури робочого середовища T , а також ступеня неоднорідності готового продукту. При фотометричному контролі неоднорідність можна визначати як співвідношення площ ділянок різного контрасту (наприклад, за 8 градаціями сірого) до максимального значення сірого на контрольованій площі F : $k = \frac{\sum_{i=1}^8 iF_i}{Fi_{max}}$. Відсутність неоднорідності спостерігатиметься у разі, коли $k \rightarrow 1$, тобто за випадку, коли інтенсивність свічення є практично однаковою для усієї контрольованої площі, без прив'язки до конкретної градації сірого. При цьому фотометричне зображення можна отримувати сцинтиляційним ефектом, який реалізований в електронній мікроскопії (фіксацією вторинних електронів сцинтилятором із наступною розгорткою при дії електронного променя на досліджуваній об'єкт). Недоліком метода можна вважати те, що електронна мікроскопія задовільно працює із сухими закріпленими (наприклад, за допомогою клею або клейової суміші) об'єктами, що накладає обмеження на підготовку препарату диспергованих нанотрубок.

Для подолання зазначеного недоліку пропонується застосовувати хемографічний метод досліджень.

Ідеї та робочі гіпотези

Сутність хемографічного методу дослідження поверхонь полягає у фіксації окислювальних реакцій надмалої концентрації на поверхнях твердого тіла, які залежать від геометричних параметрів поверхні, її енергетичних характеристик та ін. При цьому такі реакції фіксуються високочутливою фотоплівкою, що знаходиться на досліджуваній поверхні, і після оброблення у традиційний спосіб відображають приховане зображення.

Подібне перетворення іонів Ag^+ може бути активізоване самими вуглецевими нанотрубками внаслідок їх високої активності, і у шарі срібла після проявлення виникатимуть осередки Ag_2O .

Таким чином, активність нанотрубок при їх введенні у рідку фазу (зокрема, у воду) дає підстави вважати, що у дисоційованій рідині іони H^+ будуть активними і такими, що формуватимуть у шарі приховане зображення, інтенсивність чорноти якого визначатиметься скупченням трубок на поверхні експозиції.

Обладнання та методика

Диспергація порошку графенових нанотрубок виконувалась у чаші кавітаційного диспергатора типу ГЕ-80 виробництва “Титан Технікс” в обсязі 150 мл деіонізованої води при навісці порошку 1,2 г; що у перерахунку на масову концентрацію складало 0,8% С; гомогенізація відбувалася протягом 30 хв із тривалістю кавітаційного випромінювання 15 с при паузі у 30 с. цим намагалися виключити коагуляцію продукту та можливість його подальшого використання для просочення дослідного матеріалу.

Оскільки за певних обставин формування коагуляту відбувалося, що свідчило про що утворення агломерації з нанотрубок у поверхневому шарі, були сформовані дослідні зразки, які у подальшому викладалися на предметні скельця із утворенням ділянки 15x15 мм; далі, після підсушування і видалення зайвої вологи, зразки піддавали хемографічному експонуванню. З цією метою користалися рентгенівською фотоплівкою РП-1С Оніко.

Поверхню із препаратом готували так. На лабораторне скло наносили 0,15 г нанотрубок на водній основі і підсушували протягом 1 г при температурі 30°C. Після у світлонепроникній кімнаті на поверхню викладали рентгенівську плівку і експонували її протягом часу t_1 . після експозиції плівку піддавали проявленню за стандартною технологією. Для отримання статистичної вибірки експозицію повторювали 12 разів при цьому режими гомогенізації змінювали у досить широких межах: від 5 хв до 35 хв із робочим режимом 15 ста паузою у 10 с. за рекомендацією (4,5) час експозиції становить від 5 до 40 хв, однак активність нанотрубок показала отримання структурного контрасту при експозиції у 3...5 хв. Змінена була і процедура викладання зразків на фотоплівку: зразки встановлювалися на пласкому столі а зверху накладалася плівка. Далі плівка надійно притискалася до поверхні експозиції та і утримувалася час t_1 .

Аналіз результатів та обговорення

Диспергація сировини із вуглецевими нанотрубками у водному середовищі на кавітаційному диспергаторі відбувалася нерівномірно. Візуально однорідний розподіл сировини спостерігався вже за 2...2,5 хв після початку кавітаційного оброблення, однак у наступні 5 хв відбувалася коагуляція сировини у верхній частині посудини, внаслідок чого формувалася густа своєрідна “піна”, рис. 1. Подальші спроби поліпшити однорідність препарату візуального ефекту не мали; при цьому стала більш активно зростати температура рідини T_p .

Останнє можна пояснити тим, що в рідині покращилася гомогенізація, однак між собою нанотрубки почати більш активно взаємодіяти, а енергія порушення такої силової взаємодії супроводжувалася активним тепловиділенням. Іншим джерелом тепла є явище утворення та схлопування кавітаційних порожнин, розміри, частота появи яких визначалася умовами форму-

вання кавітаційних хвиль, а також властивостями рідини. Так як однією із фізичних характеристик рідини (води) є її динамічна вязкість η , можна вважати, що більша гомогенізація сировини із нанотрубками веде до зміни саме цього параметру.

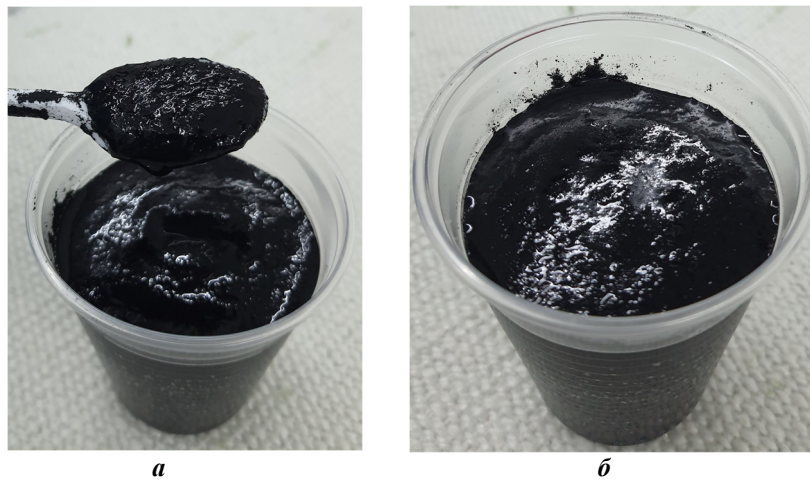


Рис. 1. Сировина у водній основі (а) та коагульований верхній шар (б)

Виконання хемографічних відбитків показало наступне. Визначені за залежністю для k параметри довели істотну зміну неоднорідності для різних періодів перемішування. При цьому встановлено, що тривалість (час τ_e) процесу експозиції не має істотного впливу на k , як і температура зразка T , яка змінювалася від 290 К до 339 К, рис. 2. При цьому час перемішування τ (гомогенізації) мав безпосередній вплив: збільшення часу вело до відповідного зменшення неоднорідності, визначеної за k , однак повної гомогенізації ультразвуковим розмішуванням досягти не вдалося, і контрольований параметр залишався у межах 0,89...0,94.

Порівняння умов формування препарату на кавітаційному приладі в цілому також відповідає висновкам, отриманим авторами (6).

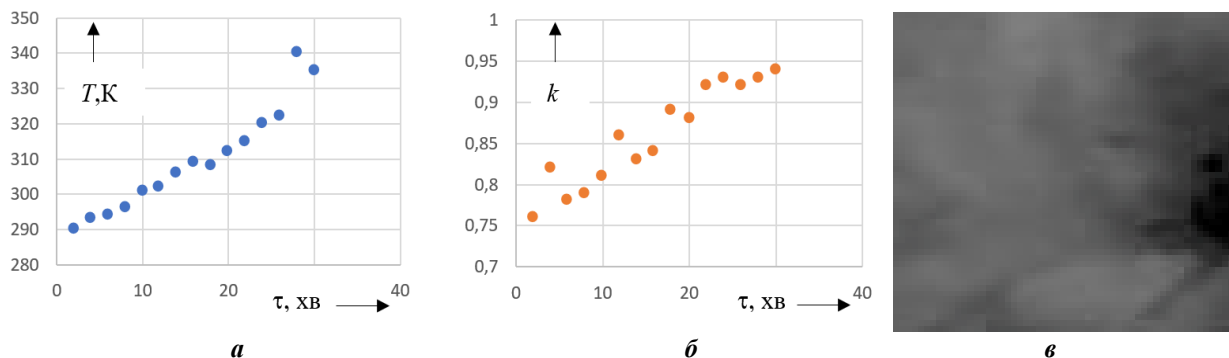


Рис. 2. Зміна температури T (а), К, параметру нерівномірності гомогенізації графенових нанотрубок k (б) у функції часу диспергації порошку τ , хв, та хемографічне зображення препарату (в)

Висновки

Таким чином, можна констатувати, що початкова гіпотеза є вірною і експериментально була практично повністю підтверджена: надмірна активність нанотрубок вела до того, що у місцях їх скупчення атомарний водень H^+ активно впливав на Ag^+ , і у подальшому відбувалося окислення срібла при проявленні, з утворенням зон почерніння, що відповідали місцям знаходження агломератів. У той же час рівномірний розподіл нанотрубок на поверхні (у даному випадку, поверхні експозиції) очікувано викликати рівномірне затемнення зразка.

Список літератури

1. L. Momoda. “The future of engineering materials: Multifunction for performance-tailored structures”. Bridge, vol. 34 (2004): 18–21.
2. Ensuring Strength of the Seam of Thermal Protective Structures from Thin-Sheet Nickel Alloys Obtained by Laser Vacuum Welding. - Alnusirat, W., Salenko, A., Shlyk, S., ...Trosnikova, I., Bogomol, I. - Metallofizika i Noveishie Tekhnologii [this link is disabled](#), 2022, 44(3), pp. 393–418
3. Annamaria Naughton Duszova and all. Small-Scale Mechanical Testing of Cemented Carbides from the Micro- to the NanoLevel: A Review, April 2019, Metals – Open Access, Metallurgy Journal, vol. 5, no. 9. DOI: 10.3390/met9050502
4. Elizarov, M.O. (2007), “Vizualisatsija metodom chemografii pitingovoi korozii metalrvyh plivok”, Fizika I chimija tverdogo tila, vol. 8, no. 4, pp. 831–835.
5. Application of Chemography Method to Study Surface Damage Phenomena | Alexander Federovich, S., Sergey Anatolyevich, K., Anatoli Alexandrovich, C., ...Dragoljub, T., Petro Petrovich, M. FME Transaction [this link is disabled](#), 2022, 50(3), pp. 484–490
6. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. - Junrong Yu, Nadia Grossiord, Cor E. Koning, Joachim Loos. – Carbon, 45. - 2007 – pp.618-623

Using of the chemography method for assessing the homogenization of graphene nanotubes in the aqueous environment

O. Salenko, Zhu Wuqing, I. Derevyanko, O. Romenska, V. Orel

Abstract. *The problem of effective homogenization of graphene nanotubes in an aqueous environment is considered. Usually, the high activity of nanotubes leads to the formation of various conglomerates in the solution, and with further application of the aqueous solution, such conglomerates can be transferred to the composite materials being created. Currently, there are no effective fast control tools, and therefore in engineering practice, various fairly complex methods that require specific equipment are often used. Chemography as a method of recording oxidative reactions with ultra-low concentrations of active substances can be successfully used as a means of quick and effective control of the homogeneity of graphene solutions (mainly water-based). Recommendations for the application of the method are given, models are proposed for determining the dispersion of the expected concentration on the controlled surface. A conclusion is made regarding the expediency of monitoring the state and activity of graphene nanotubes.*

Keywords: *Graphene nanotubes, concentration, uniformity, chemography, control*