

OBTAINING OF GRAPHENE'S INCORPORATED CORUNDUM CERAMICS

Eng. Margarita Georgieva, PhD student

Department of Chemical Technology,
Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas
E-mail: margaritageorgieva727@gmail.com

Assoc. Prof. Adriana Georgieva, PhD

Department of Chemical Technology,
Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas
E-mail: adriana_georgieva79@yahoo.com

Chef Assistant Fila Yovkova, PhD

Department of Chemical Technology,
Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas
E-mail: fila_03@abv.bg

Chef Assistant Krasi Panayotova, PhD

Department of Chemical Technology,
Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas
E-mail: krasi2502@gmail.com

Abstract: *The possibility of preparation of graphene incorporated corundum ceramic samples is described in this paper. The advanced ceramics are characterized by high melting temperature, high thermal stability and wear resistance, but its application is limited due to low crack resistance and poor electrical conductivity. Introduction of fillers into ceramic matrices appears to be an effective approach to address these issues. As a representative of two-dimensional materials, graphene is a promising filler in this respect due to its outstanding properties: excellent mechanical properties, high electrical conductivity, high thermal conductivity, etc. The incorporation of graphene nanostructures in ceramics offers new opportunities to improve existing and impart a variety of new properties to ceramic materials. The reinforced corundum ceramics samples were studied mainly by X-ray phase analysis, electron microscopy and FTIR analysis.*

Keywords: *corundum ceramics, graphene structures, corundum/graphene composites*

ВЪВЕДЕНИЕ

Керамичните материали на основата на високоогнеупорни оксиди формират един клас техническа керамика, наричан често оксидна керамика. Освен високата огнеупорност (над 1770°C), тези материали съчетават и други свойства, като висока механична якост, която често се запазва при повишена температура, добри електрофизични качества, важни топлофизични свойства. Това определя и големия интерес към оксидната керамика и разнообразното ѝ приложение.

В последните години се доказва, че материалите на основа въглерод са от изключително значение за съвременната техника. Въглеродграфитните материали притежават висока химична, температурна и термична устойчивост (над 4000°C), механична якост, ниска плътност, висока електро- и топлопроводност, специфични повърхностни и ядрени свойства, възможност за механична обработка, биологична съвместимост и др. (Герасимов, Е. и колектив, 2003). Техническата керамика се характеризира с високата якост на огъване, висока температура на топене, тя е термо- и износоустойчива, но приложението и е ограничено поради ниската устойчивост на пукнатини и лошата електропроводимост. Внасянето на пълнители в керамичните матрици се явява ефективен подход за решаването на тези проблеми. Като представител на двумерните материали, графенът е обещаващ пълнител в това отношение, поради изключителните си свойства: отлични механични свойства, висока

електропроводимост, висока топлопроводност и др. (Porwal, H., Grasso, S., & Reese, M.J., 2013), (Huang, Y., & Wan, Ch., 2020).

Във връзка с горе изложеното, целта на настоящата работа е получаване и изследване на корундови керамични образци с включени графенови структури.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Получаването на керамични образци с включени графенови структури на база корундова керамика е осъществено по метода на твърдофазно спичане. В повечето случаи той е се използва за получаването на специална керамика и протича достатъчно пълно, когато изходните материали са във вид на високодисперсните прахове.

Изходни суровини и състави на шихтите

За синтезирането на корундови керамични материали, като изходни суровини са използвани: чист високодисперсен прах от Al_2O_3 (Sigma Aldrich), два източника на графен - G3 (графен, синтезиран в Университет «Проф. д-р Асен Златаров – Бургас» (Markovska, I., Yovkova, F., Georgiev, D., Mitkova, M., 2019)), Gn (graphene nanoplatelets (Sigma Aldrich) и въвеждане на TiO_2 , като добавка, силно понижаваща температурата на спичане. За провеждане на изследването са подготвени редица шихти и са синтезирани серии от керамични образци при различни режими и при различни комбинации на изходните компоненти. В Таблица 1 са представени част от работните състави – A0, A1 и A2.

Таблица 1. Работни състави на част от синтезираните образци

№ на пробата	Състав на шихтите, мас. %				Температура на спичане на образците, °C
	Al_2O_3	G3	Gn	TiO_2	
A0	100	-	-	3	1450
A1 _(1,2,3)	80	20	-	3	
A2 _(1,2,3)	80	-	20	3	

Формуване и изпичане на керамичните образци

Шихтите се приготвят като се претеглят съответните количества от изходните компоненти, смесват се и се хомогенизират. За пластифициране на така приготвените шихти се прибавя 4 %-ен воден разтвор на поливинилов алкохол (ПВА) и следва полусухо формуване на пробите с помощта на ръчна хидравлична преса при налягане 40 МПа. Образците се сушат в сушилня при следния температурен режим: 120°C – 70 min, 180°C – 50 min, като високотемпературното изпичане е при температура 1450°C. Целта е максимално уплътняване на основа твърдофазно спичане и получаване на материал с добри механични характеристики при сравнително ниска температура на синтез. Изпичането се извършва при посочения температурен режим, като се правят няколко задръжки, за да не се напукат изделията при изгарянето на ПВА: при 200°C - задръжка 20 min, при 300°C - задръжка 20 min, при 400°C - задръжка 20 min, при 500°C - задръжка 30 min, при 800°C - задръжка 30 min, при 1100°C - задръжка 30 min, при 1300°C - задръжка 30 min, а при максималната температура 1450°C – задръжка от 60 min. Понижената температура на синтез на керамиката се дължи на въведената в изходната шихта добавка от TiO_2 (3 mass%). Тя образува твърд разтвор с корунда и така спомага за дефектиране на решетката му и респективно за полесното спичане на керамиката при по-ниска температура. По-голямо количество на добавката би довело до влошаване свойствата на керамиката, по-конкретно до влошаване на нейните физико – механични показатели, поради засилена рекристализация.

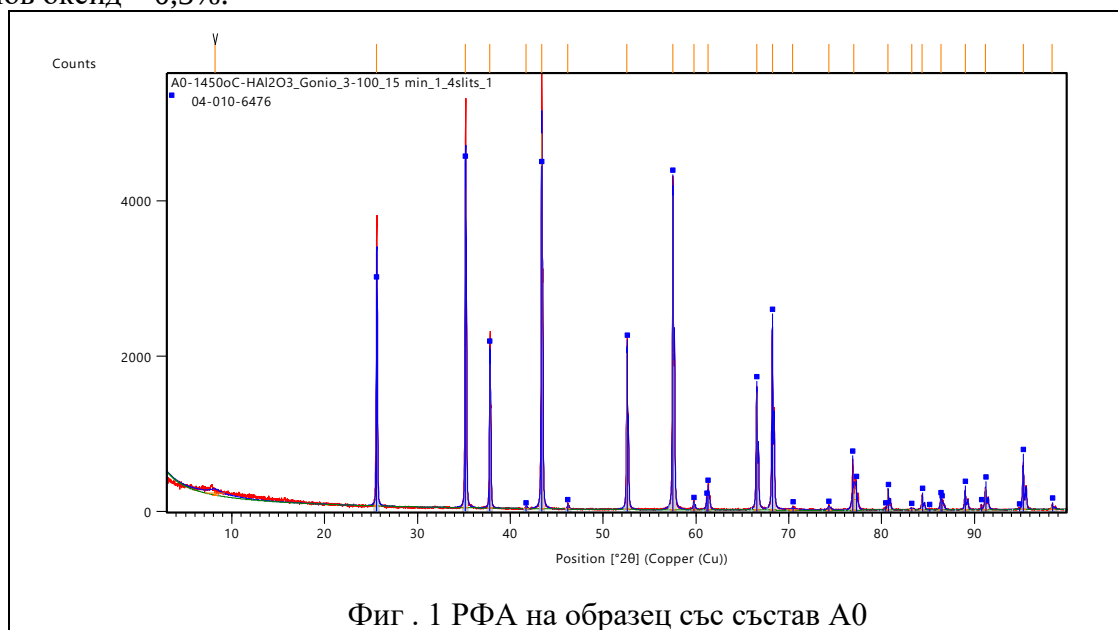
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Изследвания върху свойствата на получените образци на база корундова керамика с графенови структури

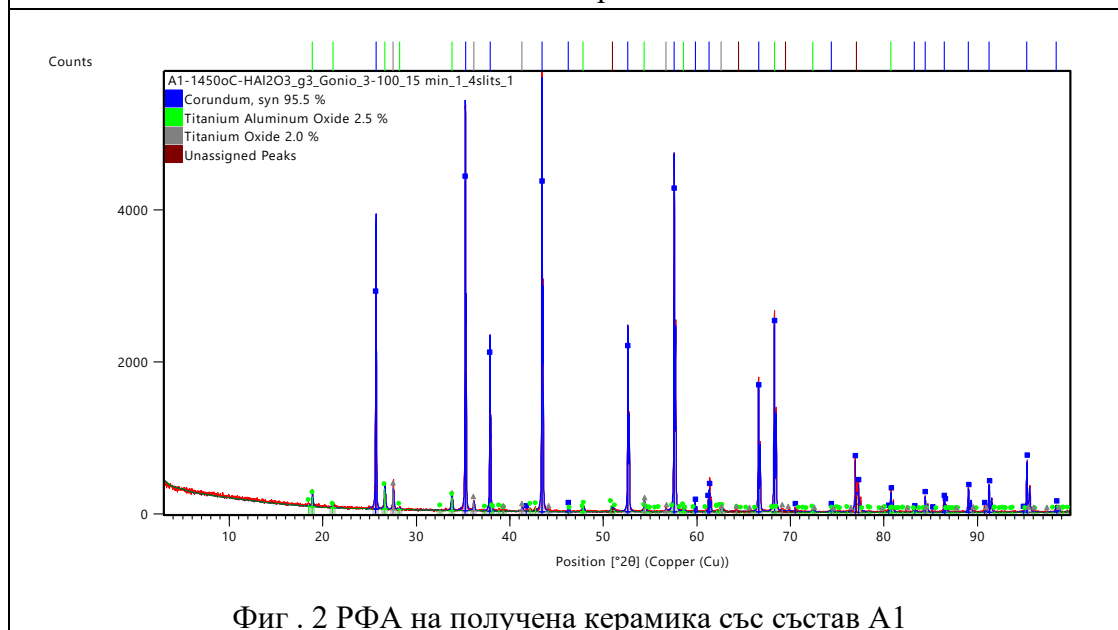
За охарактеризиране на изходния прах и получените от него керамични образци са използвани методите на РФА, ИЧС, Светлинната микроскопия.

Рентгенофазов анализ

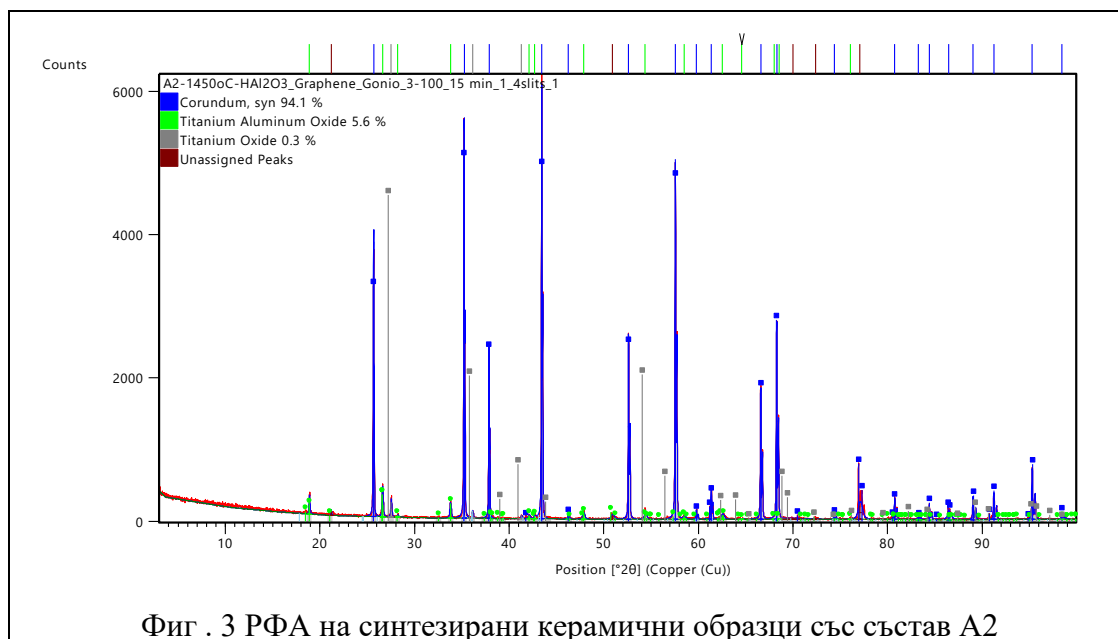
Чрез рентгенофазов анализ са определени основните кристални фази в синтезираната керамика. Резултатите от анализа за образци със състави A0, A1 и A2 са показани на фиг. 1 - 3. Фазовият анализ показва, че в анализираната проба A0 се съдържа: корунд - 100%. Данните от фиг. 2 сочат, че получената керамика със състав A1 съдържа: корунд – 95,5%, титано-алуминиев оксид – 2,5% и титанов оксид – 2,00%. В синтезираните керамични образци със състав A2 се съдържат: корунд - 94.1%, титано-алуминиев оксид – 5,6% и титанов оксид – 0,3%.



Фиг . 1 РФА на образец със състав A0



Фиг . 2 РФА на получена керамика със състав A1



Фиг. 3 РФА на синтезирани керамични образци със състав А2

Инфракчервена спектроскопия (FT-IR)

С помощта на инфракчервената спектроскопия са установени основните функционални групи в състава на керамичните образци – Табл.2. На фиг. 4 – 7 са представени ИЧ-спектри на изходните шихти и изпечената керамика със съответните състави.

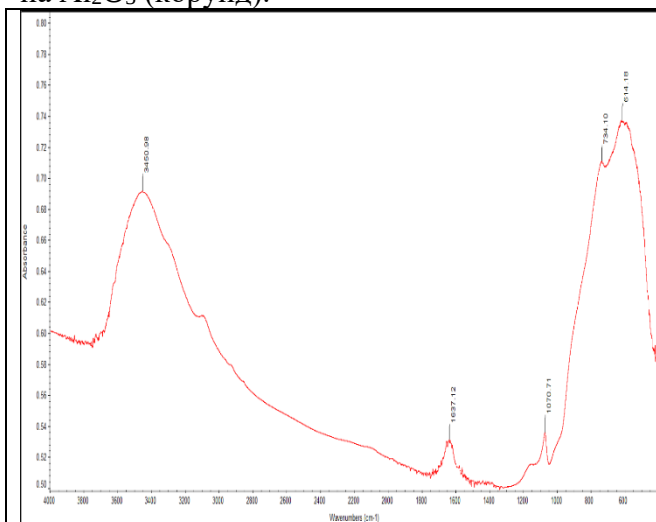
Таблица 2. Ивици на поглъщане и функционални групи в състава на изходните шихти и изпечените керамичните образци

Вълнови числа, cm^{-1}	Изследвани проби със съответните състави					Връзка
	изх. шихта - A1	изх. шихта - A2	спечен образец - A0(1450°C)	спечен образец - A1(1450°C)	спечен образец - A2(1450°C)	
	3450,98	3446,34	-	-	-	O-H
	1637,12	1632,33	-	-	-	O-H и C=C
	1070,71	1069,50	-	1089,22	1088,43	C-O
	-	841,30	-	-	-	C-C
	734,10	733,74	-	-	-	C-O
	-	-	637,85	648,95	648,96	Al-O
	614,18	606,80	594,98	614,21	614,16	Al-O
	-	-	487,29	460,02	459,98	Al-O
	-	432,23	452,17	-	-	Al-O

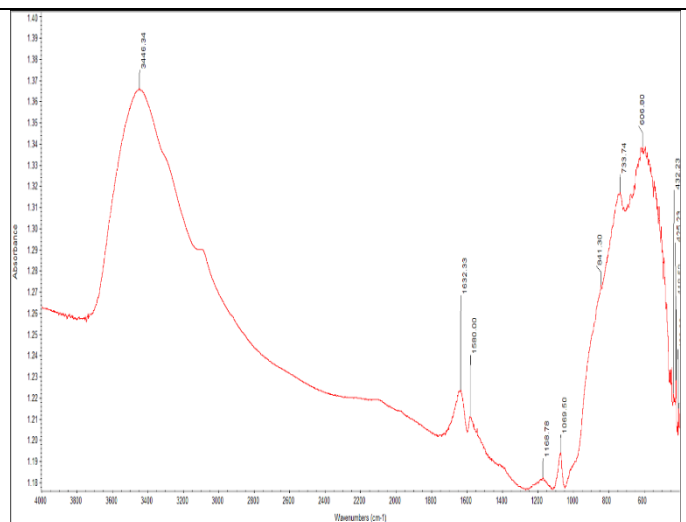
Ивиците на поглъщане, появяващи се при $\sim 3450,98 \text{ cm}^{-1}$ (фиг. 4) и $\sim 3466,34 \text{ cm}^{-1}$ (фиг. 5) – изходни шихти със състави A1 и A2, отговарят на деформационните колебания при поглъщането на хидроксилните групи. Може да се твърди, че това е честотата на валентните симетрични и асиметрични трептения на връзката O–H в молекулата на водата. Това показва, че в изходните шихти има наличие на влага, най-вероятно адсорбирана от въздуха. При спечените керамични образци влага не се открива. Трептенията при $\sim 1637,12 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 1632,33 \text{ cm}^{-1}$ (фиг. 4 - 5) могат да бъдат отнесени, от една страна към деформационните трептения на водните молекули ($\delta\text{-H}_2\text{O}$), а от друга страна могат да се свържат с C=C връзки в източниците на графена. Резултатите показват, че количеството на водата в изпечените образци е значително по-малко от това в изходните материали. При всички проби, съдържащи графенови структури (изходни шихти и спечени образци) се появяват пикове при $\sim 1070,71 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1069,50 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1089,22 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1088,43 \text{ cm}^{-1}$ (фиг. 4 - 7), което означава, че след

термичната обработка част от въглеродните структури се запазват и остават в корундовата керамика.

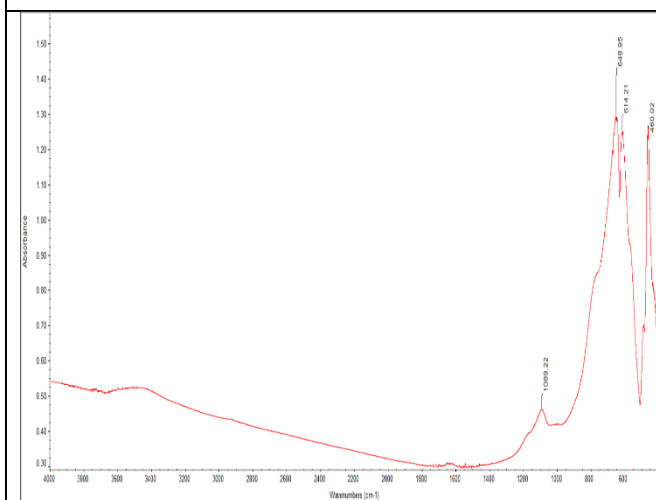
Резултатите от ИЧ анализа свидетелстват за големи пикове в честотната област от $\sim 648,96 \text{ cm}^{-1}$ до $\sim 432,23 \text{ cm}^{-1}$ (фиг. 4 - 7). Те са характерни за трептенията на връзките Al–O в Al_2O_3 . При изходните шихти ивиците при $\sim 614,18$ и $\sim 606,80 \text{ cm}^{-1}$ (фиг. 4 - 5) приписваме на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Повечето от пиковите, които са регистрирани са при изпечените керамични образци ги отнасяме към трептенията на връзките Al–O във високотемпературната α - модификация на Al_2O_3 (корунд).



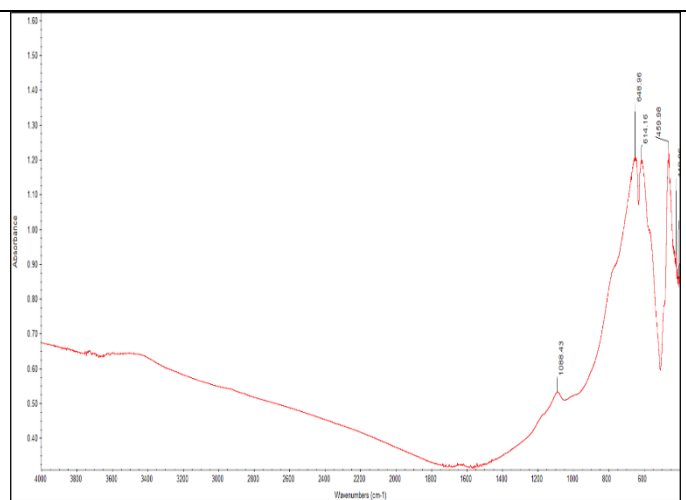
Фиг. 4 FT-IR спектри на изходна шихта със състав A1



Фиг. 5 FT-IR спектри на изходна шихта със състав A2



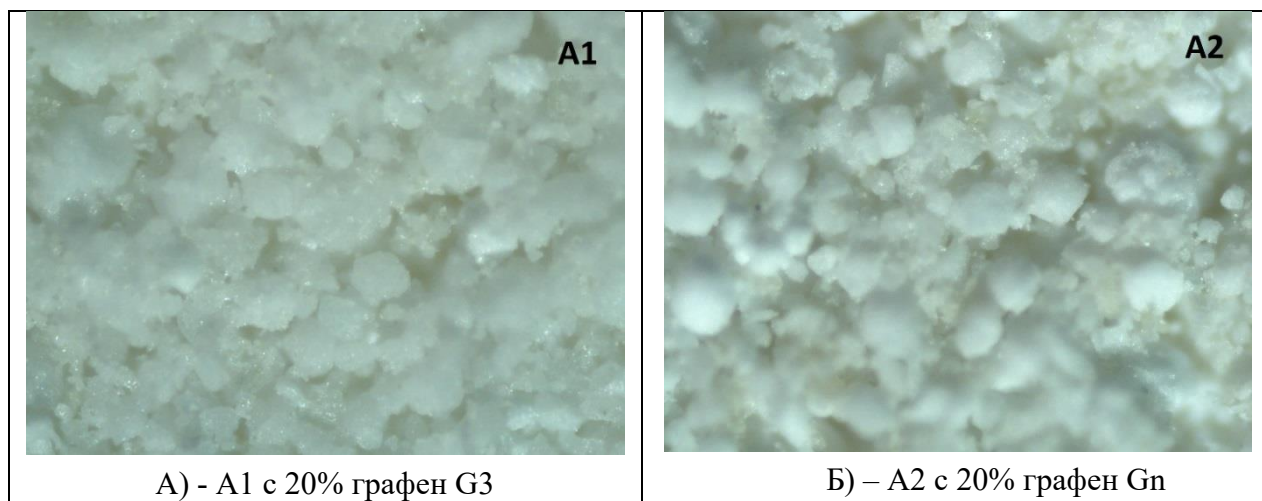
Фиг. 6 FT-IR спектри на спечен образец при 1450°C със състав A1



Фиг. 7 FT-IR спектри на спечен образец при 1450°C със състав A2

Изследване на повърхността на керамиката

На фиг. 8 са представени микрофотографии на повърхността на корундовите керамични образци синтезирани при 1450 °C с добавяне на 20 % графен от различни източници, към изходен високодисперсен прах от Al_2O_3 . Микроскопските изследвания са извършени със светлинен микроскоп Celestron 5 MP LCD Deluxe Digital Microscope. От приложените фотографии ясно личи, че повърхността на керамика A2 с графен Gp е по-грапава и по-нехомогенна, от тази със състав A1 с графен G3. При образец A2 са въведени графенови нанопластинки в шихтата. Възможно е част от тях под действието на високите температури да се придвижват в пробата, да агломерират на повърхността и изгаряйки да придават грапавина на повърхността на керамиката.



Фиг. 8 Фотографии на повърхността на корундови керамични образци с 20% графен

ИЗВОДИ

По метода на твърдофазно спичане са получени корундови керамични образци с включени графенови структури. В качеството на изходни суровини са използвани: чист вискодисперсен прах от Al_2O_3 и два източника на графен - G3 и Gp. За понижаване температурата на спичане е въведена добавка от TiO_2 . Подготвени са редица шихти и са синтезирани серии от керамични образци при различни режими и при различни комбинации на изходните компоненти. Пробите са формувани полусухо с помощта на ръчна хидравлична преса при налягане 40МПа. Образците са изсушени в сушилня при температурен режим: 120°C – 70 min, 180°C – 50 min. Високотемпературното изпичане е проведено при температура 1450°C.

Изходният материал и получените от него корундови керамични образци са изследвани и охарактеризирани посредством методите на РФА, ИЧС, Светлинната микроскопия. Чрез рентгенофазов анализ са определени основните фази - корунд, титано-алуминиев оксид и титанов оксид, а с помощта на инфрачервената спектроскопия са установени основните функционални групи в състава на синтезираните керамични образци. Повърхността на керамиката е изследвана посредством светлинна микроскопия и е установено, че повърхността на образец A2 с графен Gp е по-грапава и по-нехомогенна, от тази със състав A1 с графен G3.

REFERENCES

- Gerasimov, E., et al., 2003. Technology of ceramic wares and materials. Sofia: Sarasvati Publishing House (*Оригинално заглавие: Герасимов, Е., и колектив, 2003. Технология на керамичните изделия и материали. София: ИК „Сарасвати“.*)
- Porwal, H., Grasso, S., Reece, M.J. (2013). Review of graphene–ceramic matrix composites, *Adv. Appl. Ceram.*, 112:443 - 454.
- Huang, Y., Wan, Ch.i. (2020). Controllable fabrication and multifunctional applications of graphene/ceramic composites, *Journal of Advanced Ceramics*, 9 (3), 271 - 291.
- Markovska, I., Yovkova, F., Georgiev, D., Mitkova, M., (2019). Eco-friendly production of low cost graphene and investigation of its properties as material for supercapacitor electrodes, *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences: Section A; August 2019 –October 2019*, 9 (4), 274-285.

БЛАГОДАРНОСТ: Авторите изказват своята благодарност на Научноизследователския институт към Университет "Проф. д-р Асен Златаров" - Бургас (договор № ОУФ - НИ - 12/2022) за съдействието, оказано при реализирането на настоящото изследване.