

УДК 541.64:539.2:543.422.4

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА¹

© 2006 г. Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, К. А. Багдасарова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 31.10.2005 г.

Принята в печать 01.02.2006 г.

Впервые показано, что в результате ИК-пиролиза композиции на основе полиакрилонитрила и хлорида гадолиния формируется металлоуглеродный нанокомпозит, в котором частицы металла с размером 4–11 нм тонкосперсно распределены в структуре углеродной матрицы. Углеродная фаза композита представляет собой углерод-углеродный нанокомпозит, в структуре которого углеродные наночастицы (бамбукообразные углеродные нанотрубки, углеродные наносферы, или октаэдрические углеродные наночастицы) встроены в основной графитоподобный материал.

ВВЕДЕНИЕ

Все возрастающий в последнее десятилетие научный и технический интерес исследователей к наноструктурированным углеродным материалам обусловлен широким диапазоном областей их потенциального использования, например, вnanoэлектронике, топливных элементах, для аккумулирования и хранения водорода, в качестве армирующих и мембранных материалов, термоизоляторов, носителей для гетерогенных и электрокатализаторов, антифрикционных добавок и т.д. [1–7]. Начиная с полученного в 1991 г. фуллера, к настоящему времени синтезированы различные углеродные наноматериалы, такие как одно- и многостенные нанотрубки, нанохорны, наносферы, нанолуковицы и т.п. Разработаны различные каталитические и некatalитические методы синтеза углеродных наночастиц. Наиболее часто используются методы лазерного и дугового испарения (в том числе и в жидкой фазе), вакуумного и усиленного плазмой вакуумного осаждения, каталитического пиролиза газообразных углеводородов. Углеродные наноструктурированные частицы можно получить и при пиролизе ферроцена [2, 8], а также полимеров, таких как ПАН, сopolимеры акрилонитрила и метилметакрилата, ПТФЭ [9, 10]. Однако все эти мето-

ды являются энергоемкими и, как следствие, дорогостоящими.

Настоящая работа посвящена получению углеродных наноструктур в процессе пиролиза композиции на основе ПАН и хлорида гадолиния GdCl_3 под действием некогерентного ИК-излучения. Специфическое действие ИК-излучения на колебательную энергию отдельных связей макромолекулы ПАН позволяет резко повысить скорость химических превращений и тем самым значительно сократить время процесса.

Ранее нами было показано, что под действием ИК-излучения в образцах ПАН происходят химические и структурные превращения, приводящие к формированию графитоподобной слоевой структуры [11–13]. Она аморфна из-за нерегулярного смещения графеновых плоскостей относительно друг друга и малого размера областей когерентного рассеяния кристаллитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАН синтезировали в присутствии окисительно-восстановительной каталитической системы. С целью получения ПАН с $M = (1.0–1.2) \times 10^5$ полимеризацию проводили в следующих условиях: $[(\text{NH}_2)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1.6 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 6.2 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.8 \times 10^{-2}$ моль/л, концентрация акрилонитрила 1.525 моль/л. Загрузку мономера и H_2SO_2 осуществляли в две стадии: в реактор, содержащий 2/3 необходимого

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32582).

E-mail: lm@ips.ac.ru (Земцов Лев Михайлович).



Рис. 1. Микрофотография нанокомпозита ИК-пиролизованный ПАН–Gd ($T = 910^{\circ}\text{C}$, $t = 2$ мин).

объема раствора мономера и кислоты, вводили каталитическую систему. Реакцию вели в термостате при 60°C в течение 40 мин. Затем загружали оставшуюся 1/3 часть раствора и продолжали реакцию в течение 4 ч. Полимер фильтровали, отмывали от серной кислоты раствором поташа, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции, метанолом, и сушили в вакууме до постоянной массы. Молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом.

Композицию ПАН– GdCl_3 готовили путем совместного растворения в ДМФА (“Fluka”, 99.5%) полимера и GdCl_3 (х.ч.) в массовом соотношении ПАН : $\text{GdCl}_3 = 5 : 1$. Концентрация раствора $c = 5$ мас. %.

Облучение ИК-светом композита ПАН– GdCl_3 осуществляли в специальной ИК-камере лабораторной установки импульсного фотонного отжига. В качестве источника излучения использовали галогенные лампы КГ-220, максимум излучения которых приходится на область 0.9–1.2 мкм. Образец в виде пленки или порошка в графитовой кассете закрепляли на специальных кварцевых держателях между лампами, помещенными на внутренней поверхности цилиндрического кварцевого реактора. Для обеспечения равномерного нагрева образца внутренняя поверхность камеры выполнена из полированной нержавеющей стали. Интенсивность ИК-излучения контролировали по температуре разогрева образца, измеряемой с помощью термопары хромель-копель, размещенной непосредственно под образцом. Блок управления обеспечивал подъем и снижение интенсивности ИК-излучения по заданной програм-

ме. Точность регулировки температуры составляла 0.25°C .

Отжиг проводили в две стадии: предварительный отжиг на воздухе при 150°C в течение 15 мин и при 200°C в течение 15 мин, затем основной отжиг при 600 – 1200°C в атмосфере аргона. Перед основным отжигом образцы композитов прогревали при повышенном давлении аргона при 150 и 200°C по 15 мин.

Микрофотографии нанокомпозитов получали на просвечивающем микроскопе EM-301 фирмы “Philips” с ускоряющим напряжением 60–80 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами показано, что введение в исходный раствор ПАН соединений переходных металлов, таких как хлориды железа или кобальта, существенно меняет динамику процесса формирования углеродного материала. В этом случае ИК-пиролиз ПАН протекает с более высокой скоростью и при более низких температурах по сравнению с ИК-пиролизом чистого ПАН [11].

ИК-пиролиз композиции-предшественника на основе ПАН и GdCl_3 при интенсивности ИК-излучения, обеспечивающей нагрев образца до 600 – 1200°C , приводит к формированию металлоуглеродных нанокомпозитов. В этом случае одновременно с формированием упорядоченных углеродных структур происходит эффективное восстановление металла в присутствии водорода, выделяющегося при дегидрировании основной полимерной цепи ПАН. Показано, что наночастицы Gd тонкодисперсно распределены в твердой углеродной матрице, о чем свидетельствуют данные, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. В качестве примера на рис. 1 приведен электронно-микроскопический снимок нанокомпозита, полученного при 910°C ($t = 2$ мин). На рис. 2 показано распределение наночастиц Gd по размерам. Видно, что распределение довольно узкое, размеры частиц находятся в интервале 4–11 нм.

При введении в систему хлорида гадолиния в углеродной фазе композита вместе с графеновыми плоскостями, формирующими графитоподобную структуру, обнаружены наноструктурированные углеродные частицы. При интенсивности ИК-пиролиза, обеспечивающей нагрев образца



Рис. 2. Распределение частиц Gd по размерам.

до 910°C , по данным просвечивающей электронной микроскопии, в структуре ИК-пиролизованного ПАН идентифицируются бамбукообразные углеродные нанотрубки с внешним диаметром 20–55 нм (рис. 3).

Формирование таких наноструктурированных углеродных элементов в структуре основного углеродного материала можно объяснить следующим образом. В процессе ИК-пиролиза, по данным масс-спектрометрии и хроматографии, в реакционной камере присутствуют различные газообразные продукты деструкции полимерной цепи ПАН, в том числе и газообразные углеводороды, такие как этилен и пропилен [14, 15]. При высоких температурах они пиролизуются под действием металлического Gd с образованием бамбукообразных углеродных наноструктур.

При получении углеродных наноструктур в качестве металлических катализаторов обычно используют Fe, Co, Ni [16, 17]. В последнее время показано, что более эффективными катализаторами являются биметаллические соединения [18, 19], особенно те, в которых сокатализаторами являются редкоземельные металлы (Y, Ce, Tb, La и Ho) [20–23].

Недавно показано, что углеродные наноструктуры можно получить, применяя в качестве катализатора благородный металл – золото, нанесенное на оксидный носитель ($\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$) [24]. Тем не менее при пиролизе пленок ПАН, содержащих наночастицы Au, какие-либо углеродные наноструктуры обнаружены не были [25].

При увеличении интенсивности ИК-излучения наряду с бамбукообразными углеродными нанотрубками появляются и другие углеродные нано-



Рис. 3. Микрофотография бамбукообразных углеродных нанотрубок в структуре ИК-пиролизованный ПАН-Gd ($T = 910^{\circ}\text{C}$, $t = 2$ мин).

структурь. Так, если при 1000°C сохраняется бамбукообразная структура нанотрубки, в которой появляются дополнительные кольца, то при 1100°C образуются твердые углеродные наносферы диаметром $d = 10\text{--}80$ нм. При этом наносферы формируют достаточно протяженные (более 2 мкм) цепочки, что продемонстрировано на рис. 4. При 1200°C диаметр углеродных наносфер увеличивается до 50–200 нм. Кроме того, формируются октаэдрические углеродные частицы с размером 350–400 нм (рис. 5). Наноструктурированные частицы состоят только из углерода либо содержат инкапсулированный в них Gd в случае сферических или октаэдрических частиц

При осуществлении интенсивного ИК-пиролиза ПАН в отсутствие GdCl_3 ($T > 700^{\circ}\text{C}$) наноструктурированных углеродных частиц не обнаружено. Имеет место совершенствование графитоподобной структуры: уменьшаются межплоскостные расстояния d_{002} (от 3.45 Å при 700°C [13] до 3.42 Å при 1200°C), увеличивается размер областей когерентного рассеяния кристаллитов L_k (от 25 Å при 700°C [13] до 37 Å при 1200°C), начинаются процессы графитизации.

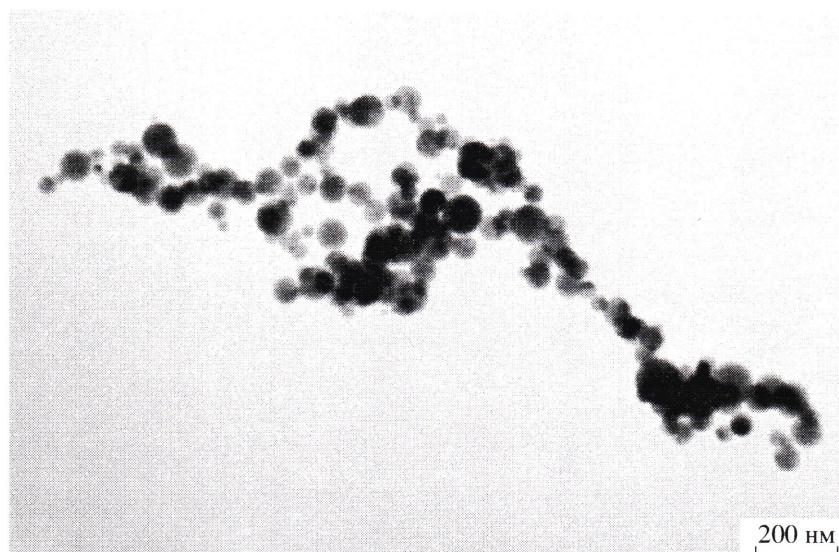


Рис. 4. Микрофотография цепочки углеродных наносфер в структуре ИК-пиролизованный ПАН–Gd ($T = 1100^{\circ}\text{C}$, $t = 2$ мин).

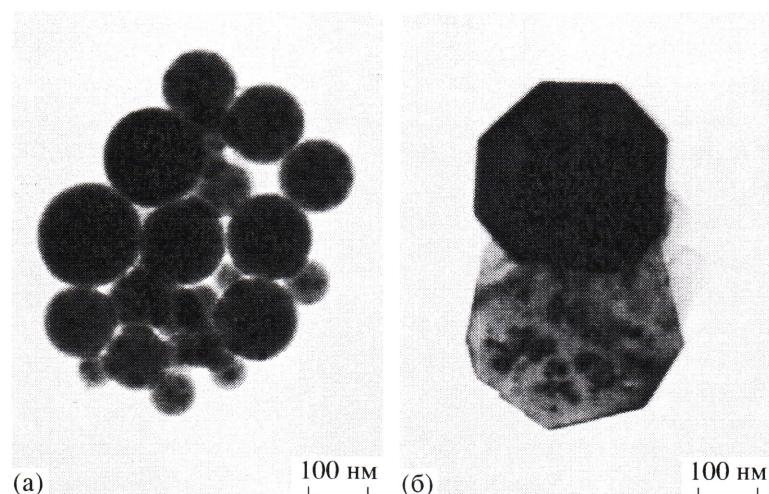


Рис. 5. Микрофотография углеродных наносфер (а) и углеродных октаэдров (б) в структуре ИК-пиролизованный ПАН–Gd ($T = 1200^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ мин).

Таким образом, в результате ИК-пиролиза композиции предшественника на основе ПАН и GdCl_3 формируется металлоуглеродный нанокомпозит, углеродная фаза которого в свою очередь представляет собой углерод-углеродный нанокомпозит, в структуре которого углеродные наночастицы (bambooобразные углеродные нанотрубки, углеродные наносферы или октаэдрические углеродные частицы) встроены в основной графитоподобный углеродный материал. Здесь следует отметить, что факт образования углеродных наноструктур в процессе пиролиза

полимера (в нашем случае ПАН) обнаружен нами впервые и впервые показано каталитическое действие Gd при пиролизе углеводородов.

Углерод-углеродный нанокомпозит, содержащий специально введенные углеродные нанотрубки, получен в процессе ИК-пиролиза композиции на основе ПАН и многостенных углеродных нанотрубок. Введение многостенных нанотрубок в структуру композита осуществляется путем диспергирования последних в растворе ПАН в ДМФА в ультразвуковом поле с последующим интенсивным ИК-отжигом. В результате

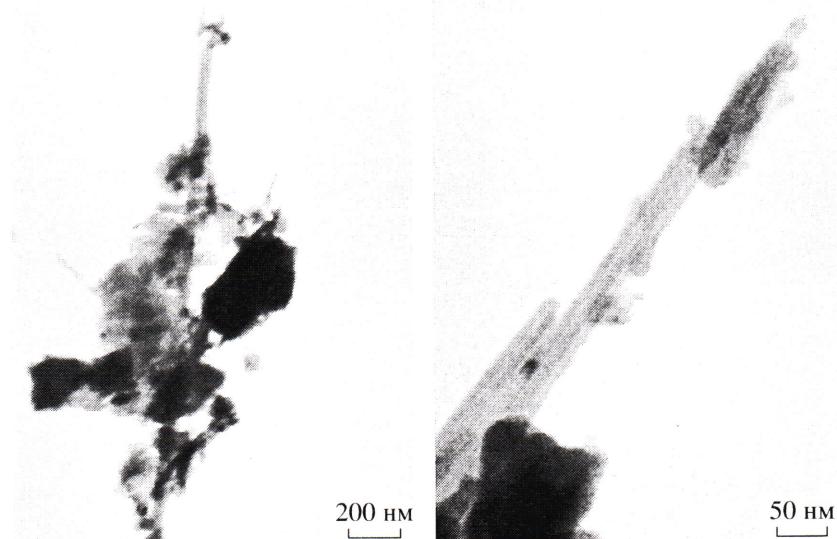


Рис. 6. Микрофотография углеродной трубки в структуре нанокомпозита ИК-пиролизованный ПАН–углеродная трубка.

формируется нанокомпозитный углерод-углеродный материал, в котором углеродные нанотрубки закреплены в матрице основного углеродного компонента композита, образующегося при ИК-пиролизе ПАН. На рис. 6 показана микрофотография углерод-углеродного нанокомпозита, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии. В отличие от рис. 3, в этом случае углеродные нанотрубки сохраняют стержнеподобный вид, чему способствует жесткая структурированная углеродная матрица, формирующаяся при ИК-пиролизе ПАН.

Таким образом, варьируя условия ИК-пиролиза ПАН, можно получать наноструктурированные углеродные материалы различной степени упорядоченности.

Авторы выражают благодарность Ю.М. Королеву за определение межплоскостных расстояний и размер областей когерентного рассеяния кристаллитов для образца композита ИК-пиролизованный ПАН-Gd, полученного при 1200°C, и О.Н. Ефимову за предоставление образцов многостенных нанотрубок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Popov V.N. // Mater. Sci. Eng. Reports. 2004. V. 43. № 3. P. 61.

- Xu L., Zhang W., Yang Q., Ding Y., Yu W., Qian Y. // Carbon. 2005. V. 43. № 5. P. 1090.
- Perspectives of Fullerene Nanotechnology / Ed. by Osawa E. Dordrecht; London; New York: Kluwer Acad. Publ., 2002.
- Senderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2002. V. 27. № 3–4. P. 227.
- Inagaki M., Kaneko K., Nishizawa T. // Carbon. 2004. V. 42. № 8–9. P. 1401.
- Iijima S. // Physica, Condensed Matter. 2002. V. 323. № 1–4. P. 1.
- Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003.
- Urones-Garrote E., Avila-Brande D., Ayape-Katcho N., Gomez-Herrero A., Landa-Canovas A.R., Otero-Díaz L.C. // Carbon. 2005. V. 43. № 5. P. 978.
- Hulikova D., Hosoi K., Kuroda S., Oya A. // Carbon. 2005. V. 43. № 6. P. 1246.
- Cudzilo S., Bystrzejewski M., Lange H., Huzcko A. // Carbon. 2005. V. 43. № 8. P. 1778.
- Земцов Л.М., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 919.
- Шульга Ю.М., Рубцов В.И., Ефимов О.Н., Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Козлов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 989.

13. Козлов В.В., Королев Ю.М., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 836.
14. Гейдерих М.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1965.
15. Козлов В.В., Карпачева Г.П., Петров В.С., Лазовская Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 20.
16. Iigima S., Ichihashi T. // Nature. 1993. V. 363. № 6430. P. 603.
17. Betune D.S., Kiang S.H., de Vries M.S., Gorman D., Savoy R., Beyers R. // Nature. 1993. V. 363. № 6430. P. 605.
18. Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Y.M., Krinichnaya E.P., Kuyunko N.S., Efimov O.N., Obraztsova E.D., Schur D.V., Maehlen J.P., Yartys V.A., Lai H.J. // Carbon. 2003. V. 41. № 7. P. 1357.
19. Chen B., Wu P. // Carbon. 2005. V. 43. № 15. P. 3172.
20. Journet C., Maser W.K., Bernier A., Loiseau M., de la Chapelle M.L., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E. // Nature. 1997. V. 388. № 6644. P. 756.
21. Liu B.B., Wagberg T., Olsson E., Yang R., Zou G.T., Sundqvist B. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 320. № 3–4. P. 365.
22. Shi Z.J., Okazaki T., Shimada T., Sugai T., Suenaga K., Shinohara H. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 11. P. 2485.
23. Yao M., Liu B., Zou Y., Wang L., Li D., Cui T., Zou G., Sundqvist B. // Carbon. 2005. V. 43. № 14. P. 2894.
24. Lee S.-Y., Yamada M., Miyake M. // Carbon. 2005. V. 43. № 14. P. 2654.
25. Deki S., Nabika H., Akamatsu K., Mizuhata M., Kajinami A., Tomita S., Fujii M., Hayashi S. // Thin Solid Films. 2002. V. 408. P. 59.

Carbon Nanostructures Based on IR-Pyrolyzed Polyacrylonitrile

L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva, M. N. Efimov, D. G. Muratov, and K. A. Bagdasarova

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—For the first time, it is shown that IR pyrolysis of a composite based on polyacrylonitrile and gadolinium chloride produces a metal–carbon nanocomposite where metal particles with a size of 4–11 nm form a fine dispersion in the structure of the carbon matrix. The carbon phase of the composite is a carbon–carbon nanocomposite with a structure in which carbon nanoparticles (bamboolike carbon nanotubes, carbon nanospheres, or octahedral carbon nanoparticles) are incorporated into the matrix graphite-like material.