

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК

Мурадян В.Е.*, Полякова Н.В., Шульга Ю.М., Куюнко Н.С., Кнерельман Е.И.,
Давыдова Г.И., Фурсиков П.В., Володин А.А., Тарасов Б.П.

Институт проблем химической физики РАН,
пр. Семенова 1, Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

* Факс: +7-096-5155420 E-mail: muradyan@icp.ac.ru

Введение

Фторирование является одним из эффективных методов модифицирования углеродных материалов для улучшения межфазной адгезии между наполнителем и полимерной матрицей в наноккомпозитах. Продукты фторирования могут отличаться как содержанием фтора, так и прочностью связей C–F. В данной работе представлены результаты исследования продуктов фторирования углеродных многостенных нанотрубок (МНТ).

Результаты и обсуждение

Синтез МНТ проводили электродуговым испарением спектральных, графитовых стержней $\varnothing 10 \times 170$ мм (суммарное содержание примесей менее 8×10^{-4} мас. %) [1,2]. При давлении гелия 500 Торр, силе тока 130 А и напряжении ~ 23 В выход извлеченных из сердцевины катодного депозита МНТ достигал 20–24%. На микроснимке, полученном на сканирующем электронном микроскопе, видны пучки МНТ, многослойные "луковицы" и аморфный углерод (рис. 1). Внешний диаметр МНТ составляет 5–50 нм, длина – ~ 1 мкм.

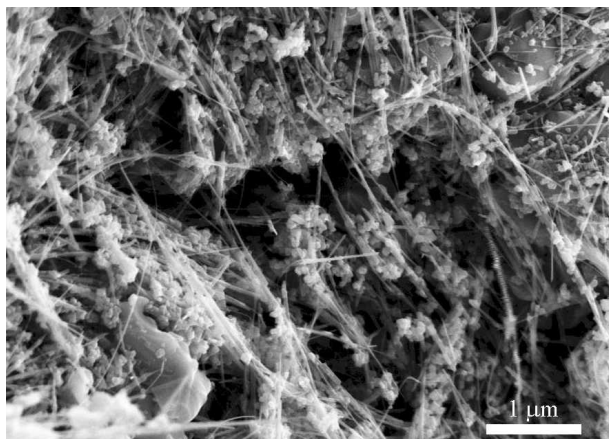


Рис.1. СЭМ изображение исходных МНТ

Методом окислительной термогравиметрии установлено, что для очистки МНТ от примеси аморфного углерода необходимо нагревание на воздухе до 700°C . После такой обработки в твердой фазе остаются нанотрубки и графитовые фрагменты (масса $\sim 60\%$).

Фторирование материала депозита, содержащего колончатые МНТ, проводили в никелевом реакторе при 420°C в токе фтора, разбавленного азотом в соотношении 1:10. Фтор получали электролизом кислого трифторида калия $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ и содержал 3% HF . В зависимости от времени фторирования получены образцы содержащие от 10 до 55 мас. % фтора.

С увеличением содержания фтора происходит уменьшение интенсивности основных пиков на дифрактограмме МНТ, изменяется профиль линии 10 и появляется "плечо" со стороны меньших углов, что свидетельствует об увеличении длины связи C–C в графеновых слоях. Однако пик (002) на дифрактограмме исходной структуры проявляется даже в случае образца F55% (рис. 2). Межслоевое расстояние для новой графитоподобной структуры, образующейся в результате фторирования, составляет 0.46–0.48 нм, что существенно превышает таковое для исходной структуры (0.34 нм).

На рис. 3 показана типичная термограмма окисления фторированных МНТ. Установлено, что уменьшение массы происходит в 3 стадии: до 300°C – выделение адсорбированных газов, в интервале $300\text{--}550^\circ\text{C}$ – выделение газообразных фторуглеродов, выше 600°C – окисление образца.

В ИК спектре образца с содержанием фтора 25.4 мас. % (F25.4%) наблюдается широкая асимметричная полоса поглощения, которая может быть представлена как сумма двух гауссовых компонент с максимумами при 1215 и 1145 см^{-1} . При увеличении содержания фтора (F55%) положение основного пика смещается в сторону больших волновых чисел, приближаясь к таковому для состава C_2F (1240 см^{-1}), а интенсивность пика, относящегося к связям C–F с большой ионной составляющей, уменьшается (рис. 4).

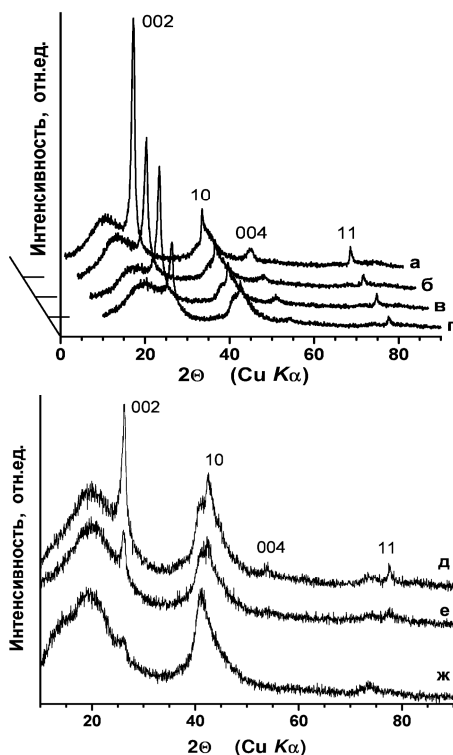


Рис.2. Рентгенограммы МНТ с различным содержанием фтора (мас. %): а) 10; б) 15; в) 18; г) 25.4; д) 31; е) 39; ж) 55

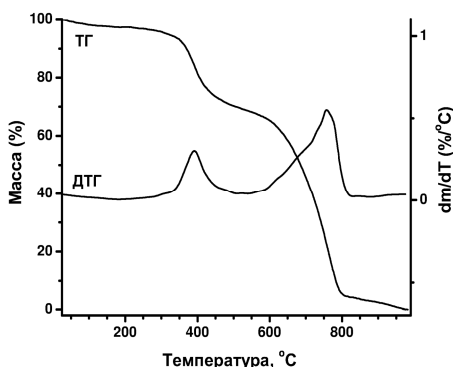


Рис.3. Термограмма окисления в потоке 5 об. % O_2/Ar , фторированных МНТ F25.4%, при скорости нагрева $5^\circ C/мин$

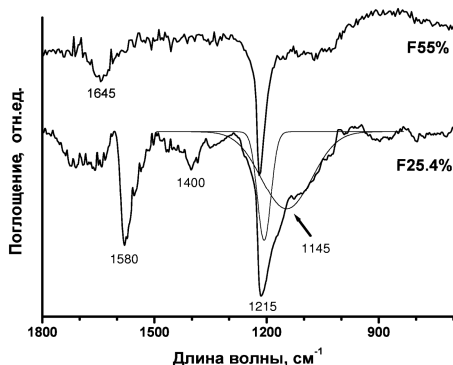


Рис.4. ИК-спектры образцов, фторированных МНТ с содержанием 25.4 и 55 мас. % фтора

При фторировании происходит увеличение удельной поверхности с $15 \text{ м}^2/\text{г}$ у исходного образца до 50 и $120 \text{ м}^2/\text{г}$ для образцов F39% и F55%. Изотермы адсорбции-десорбции азота на МНТ имеют гистерезис (рис. 5).

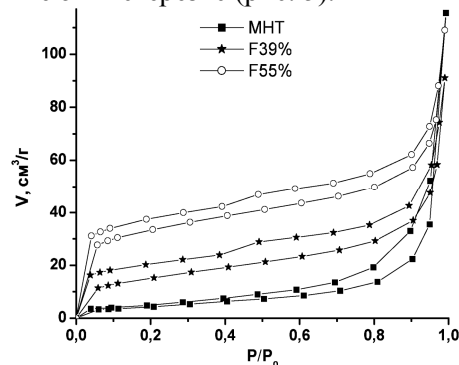


Рис.5. Изотермы адсорбции-десорбции азота

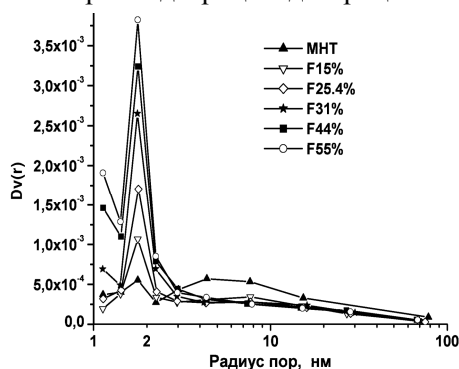


Рис.6. Кривые распределения пор по размерам

Объем микропор во фторированных МНТ растет с увеличением содержания фтора, в основном, из-за роста числа пор с диаметром в диапазоне 1.5–2.0 нм (рис. 6).

Выводы

Определены условия максимального выхода МНТ колончатого типа при электродуговом испарении графитовых стержней.

Синтезированы фторированные МНТ с содержанием фтора 10–55 мас. %. Показано, что фторированные МНТ имеют C–F-связи с разной степенью ионности и обладают межслоевыми расстояниями 0.46–0.48 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (проект 04-80-6932) и РФФИ (проект 04-03-97231).

Литература

1. Шульга Ю.М., Домашнев И.А., Тарасов Б.П., Колесникова А.М., Криничная Е.П., Мурадян В.Е., Шульга Н.Ю. Альтернативная энергетика и экология (ISJAE), 2002;(1):70-72.
2. Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Y.M., Krinichnaya E.P., Kuyunko N.S., Efimov O.N., Obratsova E.D., Schur D.V., Maehlen J.P., Yartys V.A., Lai H.J. Carbon, 2003;41(7):1357-1364.