

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУР УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Сафонова А.М.*, Шпилевская Л.Е., Батура С.В.,
Бежок О.В., Гонов А.Н.⁽¹⁾

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
ул. Сурганова, 9, Минск, 220072 Беларусь

⁽¹⁾Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П.Бровки, 6, Минск, 220013 Беларусь

* Fax: +375 (17) 284 27 03 E-mail: safonova@igic.bas-net.by

Введение

Катализаторами процессов образования упорядоченных углеродных наноструктур обычно служат металлы подгруппы железа и их сплавы [1]. При этом существует четкая корреляция между размерами частиц катализатора и типом углеродных отложений на их поверхности.

Известно множество способов получения наноразмерных каталитических систем. Один из них – пиролиз систем *полимер-соль*, в процессе которого происходит восстановление солей до свободных высокодисперсных частиц металлов и последующий катализ ими процесса образования углеродных наноструктур.

В данной работе изучен процесс структурирования углерода, происходящий при карбонизации в интервале температур термической обработки (ТТО) 400-900 °С волокон гидратцеллюлозы (ГЦ), импрегнированных солями металлов подгруппы железа, и приводящий к формированию металлоуглеродных волокон (Me-УВ).

Результаты и обсуждение

Условия карбонизации, а также методики термического, электронномикроскопического, ИК и рентгенофазового анализов описаны в [2].

Установлено, что в процессе карбонизации систем *ГЦ- соль металла подгруппы железа* происходит восстановление введенных солей до свободных металлов. Образующиеся высокодисперсные металлы при определенной ТТО катализируют процессы структурирования углерода с формированием различных фаз упорядоченного углерода. Предложенные рядом авторов [3] различные механизмы роста упорядоченных углеродных наноструктур на поверхности металлических катализаторов характеризуются наличием трех общих стадий: растворение углерода в металле, формирование углеродного зародыша на поверхности частицы металла и рост

углеродного зародыша, приводящий к образованию тех или иных углеродных продуктов. Размер углеродного зародыша определяет тип углеродных отложений, формирующихся на поверхности каталитической частицы. Так, при больших размерах критического зародыша (радиус $r > 10-20$ нм) получают протяженные углеродные слои, которые капсулируют металлические частицы, и/или формируются углеродные нановолокна. При возникновении на поверхности металла мелких множественных зародышей ($r \approx 0,35-1,5$ нм) образуются пучки однослойных углеродных нанотрубок. В случае промежуточных размеров критического зародыша происходит образование более или менее упорядоченных коаксиально-цилиндрических структур, в том числе и многослойных углеродных нанотрубок. В нашем случае на основании данных электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (табл.1) можно заключить, что на поверхности металлических частиц в структуре Me-УВ формируется турбостратный углерод с $d_{002} = 0,344$ нм и графитовые нановолокна, о чем свидетельствует присутствие на рентгенограммах рефлексов с $d_{002} = 0,337$ нм (размер областей ОКР по осям c и a составляет 6.3 и 22.8 нм соответственно), при этом не исключена возможность образования и других углеродных наноструктур.

В работе установлено, что морфологические и кристаллографические характеристики образующихся наноструктур, а также начальная температура их формирования зависят от условий процесса получения Me-УВ и катионно-анионного состава солевых добавок, вводимых в исходные ГЦ волокна. Так, при пиролизе ГЦ с добавками хлоридов железа и кобальта структурирование углерода не происходит: во всем изученном интервале ТТО образуется аморфный углерод. Формирование структурноупорядоченных фаз углерода с $d_{002} = 0,344; 0,337$ нм происходит при

пиролизе ГЦ с добавками NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. При этом температура начала структурирования для каждой системы различна. Так, в системе ГЦ- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ возникновение упорядоченных фаз углерода происходит при ТТО 600°C , в системах ГЦ- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и ГЦ- NiCl_2 - при 800°C , в системе ГЦ- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ – при 900°C .

Появление новых фаз структурно-упорядоченного углерода сопровождается падением прочности металлоуглеродных волокон и развитием пористости. Объем сорбционных пор образцов Ме-УВ с ТТО выше 800°C , определенный по сорбции бензола, составляет для хлоридов - $0.13\text{--}0.16\text{ см}^3\text{г}^{-1}$ и для нитратов- $0.11\text{--}0.26\text{ см}^3\text{г}^{-1}$.

Наличие в структуре Ме-УВ высокодисперсных металлов и развитой удельной поверхности открывает возможности для использования Ме-УВ в качестве активных катализаторов химических процессов, в том числе процессов получения наноструктурного углерода.

Выводы

Установлено каталитическое влияние металлов подгруппы железа на процесс

структурирования углерода в составе карбонизованной ГЦ. Показано влияние анионного состава вводимых солей на процесс термического разложения ГЦ и последующие преобразования в системе *металл - углеродный остаток*. Полученные результаты представляют как научный, так и практический интерес при создании катализаторов для получения наноструктурного углерода.

Литература

1. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон //Рос. хим. ж. 2004. Т. XLY111. № 5. С. 12-19.
1. Сафонова А.М., Титова Л.В., Щуревич О.А., Батура С.В. Формирование структуры и свойств углеродных волокон, содержащих биметаллическую фазу $\text{Co} - \text{Fe}$ //Журн. прикл. хим. 1997. Т. 70. Вып. 2. С. 237-241.
2. Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Мазов И.Н. Общие закономерности формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов //Рос. хим. ж. 2004. Т. XLY111. № 5. С. 37-45.

Таблица 1. Зависимость изменения интенсивности (I), межплоскостного расстояния (d_{002}), средних размеров ОКР (L_c, L_a) угольного остатка в процессе термической обработки гидратцеллюлозы с добавками солей металлов подгруппы железа

Образец	ТТО, $^\circ\text{C}$	I , отн.ед.	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм	I , отн.ед.	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм
		Первая компонента				Вторая компонента			
ГЦ	800					41	0.386	1.0	3.6
ГЦ- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	600	26	0.337	6.3	22.7	14		2.9	10.4
ГЦ- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	800	56	0.337	6.3	22.7	16	0.344	2.2	7.9
ГЦ- FeCl_3	600					Широкое гало			
ГЦ- FeCl_3	800					30	0.386	1.1	3.9
ГЦ- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	600					Аморфный			
ГЦ- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	900	18	0.337	6.3	22.8	16	0.344	1.1	3.2
ГЦ- CoCl_2	600					Аморфный			
ГЦ- CoCl_2	800					Аморфный			
ГЦ- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	600					Аморфный			
ГЦ- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	800	28	0.337	6.3	22.8	Широкое гало			
ГЦ- NiCl_2	600					Широкое гало			
ГЦ- NiCl_2	800	92	0.344	7.8	28.1	15	0.344	2.9	10.4