

НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Мележик А.В.⁽¹⁾, Семенцов Ю.И.^{(2)*}, Янченко В.В.⁽¹⁾

⁽¹⁾ООО ТМСпецмаш, ул. Вискозная, 5, корпус 23, 02094, Киев, Украина

⁽²⁾Институт химии поверхности НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина

*Тел/факс: +38 044 5010620 e-mail: ysementsov@tmsm.com.ua

Нанокуглеродные материалы – фуллерены, нанотрубки (НТ), нановолокна (НВ), наноалмазы, онионы, и разнообразные гибридные формы и трехмерные структуры на их основе недавно были доступны в миллиграммовых количествах. Сейчас многие из них производятся тоннами в год.

На предприятии ООО «ТМСпецмаш» разработана технология и создана установка по производству многостенных НТ (МСНТ) из этилена методом CVD опытно-промышленного масштаба. Получаемые МСНТ имеют средний диаметр 12-20 нм, удельную поверхность 200-400 м²/г, массовое содержание минеральных примесей 6-20% в неочищенных НТ и менее 1% в очищенных НТ.

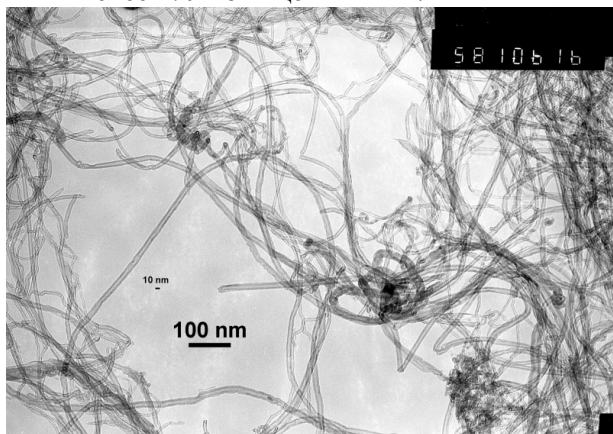


Рис. 1. МСНТ, полученные методом CVD из этилена

МСНТ производятся в виде черного порошка с насыпной плотностью 15-40 г/дм³. Образцы МСНТ с малой насыпной плотностью имеют преимущества для применения в композиционных материалах. Уменьшение насыпной плотности было достигнуто путем применения соосаженных Fe-Mo/Al₃O₃ катализаторов, содержащих аэросил в качестве псевдожидкого разбавителя растущих НТ [1, 2].

В различных электрохимических устройствах (батарейки, суперконденсаторы, топливные элементы), используются пористые нанокуглеродные материалы. Мы получили пористые УНВ методом CVD из ацетилена с использованием новых (Fe,Co)-C-SiO₂ катализаторов, полученных механохимическим методом [3, 4].

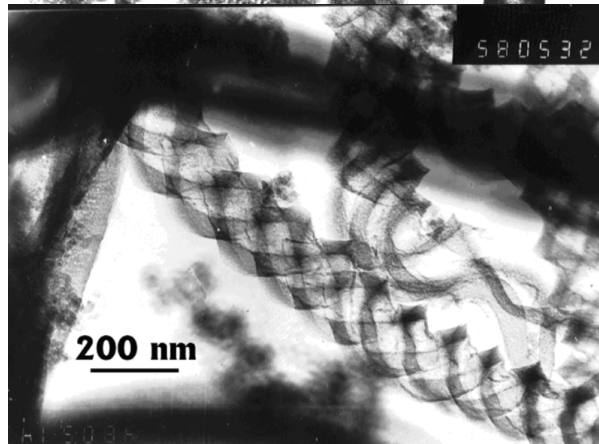
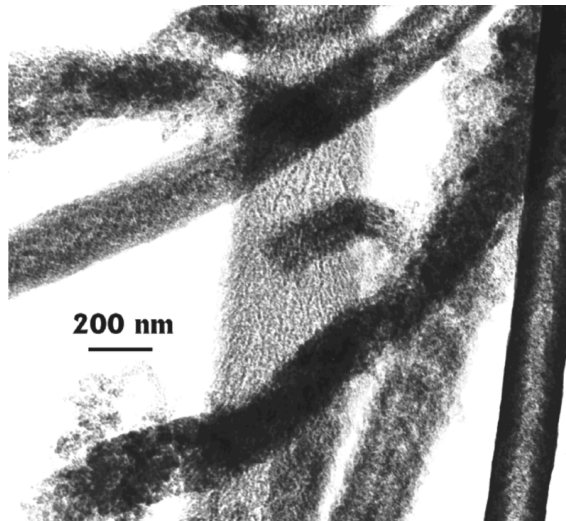


Рис. 2, 3. Пористые нановолокна из ацетилена

Удельная поверхность получаемых НВ составляет примерно 300-500 м²/г. Однако, после активации расплавом КОН эффективная удельная поверхность (измеряемая по десорбции аргона) для некоторых материалов увеличивается до 4000 м²/г и даже до 6000 м²/г.

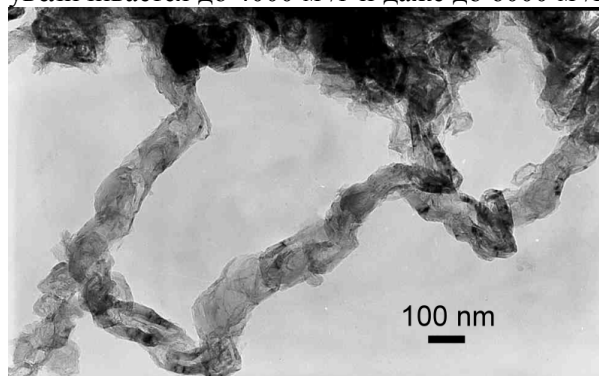


Рис. 4. Активированные УНВ с удельной поверхностью 4000 м²/г

Несмотря на физическую неопределенность таких высоких значений удельной поверхности, эти материалы интересны для электрохимических применений и аккумуляции водорода. Активированные УНВ были исследованы в качестве водородсорбирующих электродных материалов вместо металлогидридов [5].

Представляет интерес разработка новых методов получения УНТ/УНВ, кроме широко применяемых электродуговых и CVD. Одним из перспективных является метод твердофазных реакций. Мы исследовали новую систему для получения наноуглерода, а именно, $\text{CaC}_2\text{-S}$ [6]. В реакции карбида кальция с парами серы при 400-600°C или в режиме горения образуются УНТ наряду с другими углеродными наночастицами.

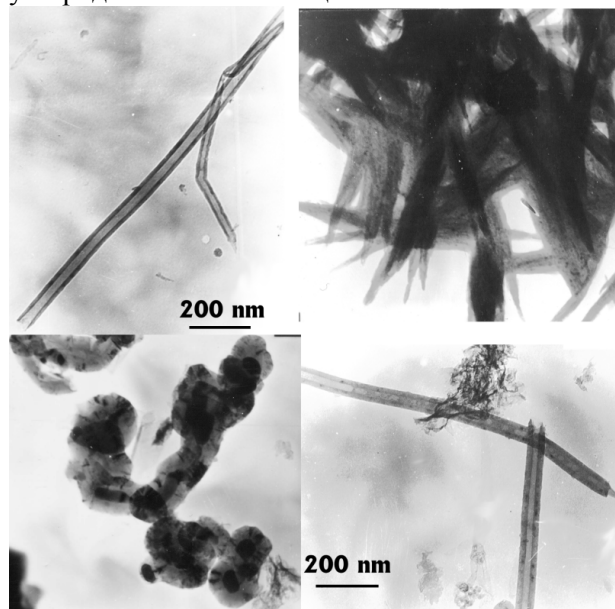


Fig. 4. Carbon nanoparticles from $\text{CaC}_2\text{-S}$ reaction

$\text{CaC}_2 + \text{S} \rightarrow \text{CaS} + 2\text{C}$ (выход углерода 44-80%).

Удельная поверхность полученных наноуглеродов составляет 64-500 м²/г, удельное электрическое сопротивление порошка 0,02-0,07 Ом.см.

Как известно, структура и свойства УНТ и УНВ, полученных методом CVD, в большой мере зависят от состава и способа получения катализатора.

Мы исследовали различные способы получения катализаторов для CVD-синтеза УНТ и УНВ из этилена и ацетилена с использованием методик соосаждения, «возникающего реагента», редокс, золь-гель и механохимических методик. Хорошие результаты получены с $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ соосажденным с использованием мочевины как реагента, медленно выделяющего аммиак. Полученные катализаторы эффективны для

CVD-синтеза УНТ из этилена, однако, малоэффективны для получения УНВ из ацетилена.

Высокоэффективные железо-содержащие катализаторы для синтеза пористых УНВ из ацетилена получены механохимическим методом [3, 4]. Установлено, что карбонизация железосодержащих органических предшественников катализаторов приводит к значительному увеличению их активности в процессе роста УНВ. Напротив, подобная обработка предшественников катализаторов роста УНТ из этилена приводит к резкому падению активности. Возможно, что процесс роста пористых УНВ из ацетилена инициируется свободно-радикальными центрами на кластерах углерода, примыкающих к частицам железа.

С другой стороны, возможно, что рост УНТ из этилена прототируется Бренстедовскими кислотными центрами, которые могут появляться на поверхности $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ после восстановления водородом. Эти центры могут протонировать этилен и инициировать его дальнейшие превращения по механизму, подобному превращениям углеводородов на бифункциональных суперкислотных катализаторах.

Литература

1. Мележик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосажденных металлоксидных катализаторах //Ж. Прикладной Химии, в печати.
2. Способ получения катализаторов химического осаждения углеродных нанотрубок из газовой фазы. Заявка на патент Украины 20041008154.
3. Мележик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В. Синтез пористых углеродных нановолокон на катализаторах, полученных механохимическим методом //Ж. Прикладной Химии, в печати.
4. Способ получения катализаторов химического осаждения углеродных нановолокон из газовой фазы. Пат. Украины 69291А.
5. Данилов М.О., Мележик А.В. Углеродные наноструктуры в качестве водородсорбирующего материала для анода химического источника тока //Ж. Прикладной Химии, 2004, т. 77, вып. 12, с. 1980-1984.
6. Способ получения углеродных нанотрубок. Пат. Украины 69292А.