

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР УГЛЕРОДА В КОМПОЗИТАХ-МАТРИЦАХ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Дубровина Л.В., Огенко В.М. *, Голдун О.В., Волков С.В.

Институт общей и неорганической химии НАН Украины,

пр. Палладина 32/34, Киев, 03680 Украина

* Факс: 38-044-4243070; e-mail: ogenko@ionc.kar.net

Введение

К настоящему времени разработаны многочисленные методы получения наночастиц в виде включений в пористые матрицы. Преимуществом синтеза наночастиц в химически инертных матрицах является то, что матрица предотвращает агрегацию образовавшихся наночастиц и защищает их от внешних воздействий. Непосредственное формирование в объеме матрицы позволяет контролировать параметры наночастиц на стадии их образования. Выбирая матрицы с различной формой структурных пустот, можно осуществить синтез наноструктур различной морфологии и анизотропии [1].

Процесс получения пористого аморфного диоксида кремния (мезопористые молекулярные сита) темплатным синтезом включает три стадии – синтез геля, высушивание и удаление темплата. Материалы на основе мезопористого оксида кремния используются в качестве носителей для катализаторов, мембран, селективных адсорбентов, сенсорных материалов и матриц для получения большого числа функциональных композитных материалов [1].

В последнее время для получения пористых неорганических материалов с системой упорядоченных пор используют метод «нанотектоники», заключающийся в получении упорядоченной структуры из дисперсий сферических микро- и наночастиц. В зависимости от характера взаимодействия между частицами получают пористые материалы, представляющие собой совокупность двумерных и трехмерных упорядоченных ансамблей частиц, мезопористых структур и агрегатов частиц специфической формы [2].

Целью данной работы был синтез наноструктур пироуглерода из полистирола в композитах-матрицах на основе высокодисперсного диоксида кремния.

В отличие от матричного метода синтеза мезопористого диоксида кремния получаемые композиты-матрицы представляют собой пористые структуры из непористых частиц аморфного SiO_2 . Самоорганизация наночастиц

- ключевой момент в предлагаемом методе матричного синтеза наноструктур углерода.

Результаты и обсуждение

Прекурсором для получения пироуглерода служил полистирол (ПС), который карбонизовали при 750 °С в атмосфере аргона. Растворы полистирола в этилацетате использовали в качестве дисперсионной среды при получении композита из высокодисперсного диоксида кремния (размер частиц ≤ 80 нм) или из него же и стеклянных микросфер (размер частиц 10 - 40 мкм). Для исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) размера и формы полученных структур углерода использовали их дисперсии в ацетоне после вытравливания диоксида кремния и стеклосфер смесью концентрированных серной и фтористоводородной кислот.

В растворах полимеров существует равновесие между ассоциированными и одиночными макромолекулами. Разбавленный раствор состоит из отдельных макромолекул, межмолекулярное взаимодействие между которыми практически отсутствует. Увеличение концентрации полимера ведет к увеличению размера агрегатов макромолекул и их количества в единице объема. В концентрированных растворах полимеров размер агрегатов уменьшается, приближаясь к размеру невозмущенных макромолекул. В работе [3] определены размеры и концентрация агрегатов макромолекул для растворов ПС в этилацетате.

На процесс формирования композита-матрицы из частиц SiO_2 оказывают влияние макромолекулы полистирола. Формирование композита происходит при взаимодействии частиц SiO_2 между собой (агрегация), стеклосферами и макромолекулами ПС. Это приводит к образованию структур сложной формы, связанных между собой системой невалентных взаимодействий и состоящих из полимерно-неорганических блоков из множества частиц.

На рис.1 представлены наноструктуры углерода, полученные при карбонизации ПС в

композите из частиц только диоксида кремния. При использованной концентрации ПС происходит локализации полимера на поверхности только одной частицы SiO_2 – при карбонизации образуются преимущественно структуры углерода в виде сегментированных сфер размером до 60 нм. По-видимому, более крупные структуры разрушились при приготовлении образцов для изучения их методом ПЭМ. Адсорбции макромолекул между агрегатами и частицами SiO_2 приводит к образованию дополнительного количества овоидных и конусообразных частиц углерода.

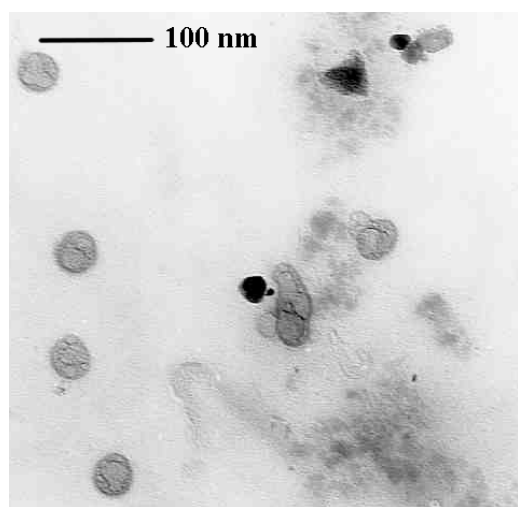


Рис.1. Микрофотография (ПЭМ) наноструктур углерода, полученных карбонизацией полистирола в композите-матрице из диоксида кремния. Концентрация ПС составляла 5 г/100 мл.

В композитах из диоксида кремния и стеклосфер поры максимального размера образуются между стеклосферами и агрегированными структурами из SiO_2 . ПС адсорбируется преимущественно на поверхности диоксида кремния по сравнению со стеклосферами [4]. Можно предположить, что при большом размере агрегатов из макромолекул ПС в растворе [3], макромолекулы будут адсорбироваться на частицах диоксида кремния, расположенных около стеклосфер. В адсорбционных слоях при этом происходит образование гелеобразной структуры за счет взаимодействия между макромолекулами. При карбонизации ПС в таких композитах образуются чешуйки углерода размером 15 – 150 нм (рис.2).

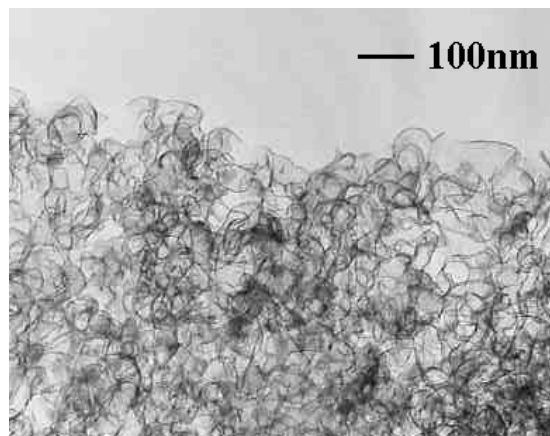


Рис.2. Микрофотография (ПЭМ) наноструктур углерода, полученных карбонизацией полистирола в композите-матрице из диоксида кремния и стеклосфер. Концентрация ПС составляла 1,5 г/100 мл.

Повышение концентрации ПС приводит к полному покрытию поверхности частиц SiO_2 слоем полимера. Адсорбированные макромолекулы из-за стерических эффектов вынуждены сохранять ту конформацию, которую они имели в растворе. При карбонизации в таких композитах образуются сегментированные сферы, аналогичные представленным на рис.1.

Выводы

Методом матричного синтеза получены наноструктуры углерода при формировании композита-матрицы в присутствии прекурсора карбонизации – полистирола.

Установлена зависимость размера и формы образующихся наноструктур углерода от состава композита-матрицы и концентрации прекурсора.

Литература

1. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов. Успехи химии 2004; 73(9): 974-998.
2. Ролдугин В.И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях. Успехи химии 2004; 73(2): 123-156.
3. Lipatov Yu., Todosijchuk T., Chornaja V. Adsorption of polymer mixtures from dilute and semidilute solutions. J.Coll. and Interf.Sci. 1993; 155: p.283-293.
4. Айлер Р. Химия кремнезема, т.1,2. М.: Мир, 1982.