

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Карпачева Г.П.*, Земцов Л.М., Багдасарова К.А., Муратов Д.Г.¹, Ермилова М.М., Орехова Н.В.

Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН,

Ленинский проспект 29, Москва ГСП-1, 119991 Россия

⁽¹⁾Московский государственный институт стали и сплавов,

Ленинский проспект 4, Москва, 119049 Россия

* Факс: +7 (095) 230 22 24; E-mail: gpk@ips.ac.ru

Введение

Все возрастающий в последнее десятилетие научный и технический интерес исследователей к наноструктурированным углеродным материалам обусловлен широким диапазоном областей их потенциального использования, например, в нанoeлектронике, топливных элементах, для аккумуляции и хранения водорода, в качестве мембранных материалов, термоизоляторов, носителей для гетерогенных катализаторов и др.

Задачей настоящей работы является разработка на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (ПАН) стабильных углеродных материалов, которые могли бы выполнять роль носителей в гетерогенном и электрокатализе, обеспечивая высокую удельную поверхность и устойчивую дисперсность активных каталитических центров.

Результаты и обсуждение

Разработан метод и создана экспериментальная установка для получения углеродных порошков и пленок в условиях пиролиза ПАН под действием некогерентного ИК-излучения. Метод включает: предварительный отжиг на воздухе малоинтенсивным ИК-светом в течение 10 минут, облучение интенсивным ИК-светом в инертной атмосфере в течение 2-20 с, быстрое закачивание ($v = 20$ °C/с).

С использованием методов ИК-, Оже-, рентгенофотолуческовой и Раман-спектроскопии, рентгенофазового анализа, исследованы последовательные стадии формирования структуры углеродного материала в условиях ИК-пиролиза ПАН. Установлено, что химические превращения, протекающие под действием ИК-излучения, включают реакции циклизации нитрильных групп и дегидрирования основной полимерной цепи, в результате чего формируются ленточные циклические структуры, имеющие системы сопряженных C=C и C=N двойных связей. Облучение предварительно структурированных

образцов интенсивным потоком ИК-света приводит к развитию процессов карбонизации, приводящих к формированию упорядоченных углеродных структур.

Изучена кинетика изменения химического состава в зависимости от интенсивности и длительности ИК-пиролиза. Показано, что с увеличением интенсивности ИК-отжига наблюдается снижение содержания водорода и азота. Например, в образцах, облученных в течение 6 с интенсивным ИК-светом, нагревающим пленку до $T=800^\circ\text{C}$, содержание азота менее 1% мас. Водород практически отсутствует при $T=600^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ показал, что структура ИК-пиролизованного ПАН представляет собой набор углеродсодержащих аморфных фаз, основными из которых являются промежуточная ($d_{\text{max}}=3,0$ Å), графитоподобная ($d_{002}=3,35-3,80$ Å) и полинафтенная ($d=4,70$ Å). Графитоподобная фаза аморфна из-за нерегулярного смещения графитовых сеток относительно друг друга и малого размера областей когерентного рассеяния кристаллитов. С увеличением интенсивности ИК-отжига увеличивается содержание графитоподобной фазы и при $T=800^\circ\text{C}$ она составляет 100%. Карбонизованные пленки ПАН характеризуются высокой степенью совершенства графитовых сеток, на что указывает положение линии в области 1584 см^{-1} в Раман-спектре. Уменьшение параметра d_{002} от 3,74 до 3,43 Å, характеризующего расстояние между графитовыми плоскостями, и увеличение размеров кристаллитов также свидетельствует об увеличении степени упорядоченности формирующейся полисопряженной структуры. Анализ результатов рентгеноструктурного, электронномикроскопического и Оже-спектрального исследований показал, что в аморфной углеродной структуре имеются нанокристаллические включения, размеры которых не превышают 100 нм.

Исследованы электрофизические свойства полученных углеродных материалов.

Показано, что величина электропроводности определяется степенью упорядоченности формирующихся полисопряженных структур, которая в свою очередь зависит от интенсивности и длительности ИК-облучения. Показан рост электропроводности при увеличении времени облучения при постоянной интенсивности ИК-излучения. Проведенные исследования температурной зависимости проводимости показали, что при интенсивностях ИК-света, обеспечивающих нагрев пленки до $\sim 800^\circ\text{C}$, зависимость электропроводности от температуры хорошо спрямляется в координатах $\lg \sigma - 1/T$, что свидетельствует о полупроводниковом механизме проводимости. Повышение интенсивности ИК-отжига до 1030°C ($t=8$ с) позволяет получить пленки с металлической проводимостью (поверхностное сопротивление $\rho=21$ Ом/см², $\sigma=6,3 \cdot 10^3$ См/см, температурный коэффициент сопротивления $R < 10^{-4}$ К⁻¹). Таким образом, варьируя интенсивность и длительность ИК-отжига, можно контролировать величину электропроводности.

Разработан метод получения углерод-углеродного нанокompозитного материала, содержащего углеродные нанотрубки. Введение нанотрубок в структуру композита осуществляется путем диспергирования последних в растворе ПАН в ДМФА с последующим интенсивным ИК-отжигом. В результате формируется нанокompозитный углерод-углеродный материал, в котором углеродные нанотрубки закреплены в матрице основного углеродного материала, образующееся при ИК-пиролизе ПАН.

Показана возможность получения графитовых нановолокон и углеродных нанотрубок в специально подобранных условиях ИК-пиролиза ПАН. Высказаны соображения о механизме роста нанотрубок.

Полученные углеродсодержащие материалы являются гидрофобными. Они характеризуются стабильностью при высоких температурах в течение длительного времени, во влажных и агрессивных (кислых и щелочных) средах и в гипербарических условиях.

Таким образом, получены стабильные углеродные материалы на основе ИК-пиролизованного ПАН, представляющие собой тонкие пористые гидрофобные проводящие углеродные пленки или порошки с регулируемым уровнем электропроводности

вплоть до металлической. Полученные материалы могут быть использованы как носители для гетерогенных катализаторов.

Впервые предложено использовать разработанный нами метод получения углеродных материалов для введения наноразмерных частиц каталитически активных металлов в структуру углеродной матрицы *in situ* в процессе ИК-пиролиза композиции-предшественника на основе ПАН и соединений соответствующих металлов. В этом случае, наряду с формированием упорядоченных углеродных структур, происходит эффективное восстановление металла с участием водорода, выделяющегося при дегидрировании основной полимерной цепи ПАН. С использованием разработанного метода получены металлуглеродные нанокompозиты на основе ИК-пиролизованного ПАН и наноразмерных частиц Pt, Pd, Re and others. Получены композитные материалы, содержащие биметаллические наноразмерные частицы Pt-Ru и Pt-Re. По данным рентгеноструктурного исследования биметаллические наночастицы представляют собой сплавы, имеющие простую кубическую решетку с параметром $a=3,888$ Å (для Pt-Re) и $a=3,899$ Å (для Pt-Ru). Уменьшение значения параметра кристаллической решетки по сравнению со значением $a=3,923$ Å для Pt свидетельствует об образовании твердых растворов замещения. Показано, что биметаллические наночастицы мелкодисперсно распределены в углеродной матрице. Построены гистограммы для распределения наночастиц по размерам, $3 < d < 18$ нм.

Выводы

Таким образом, разработанный нами метод ИК-пиролиза ПАН позволяет с одной стороны получать стабильные наноструктурированные углеродные материалы, которые можно использовать в качестве носителей в гетерогенном и электрокатализе, а с другой стороны позволяет вводить каталитически активные металлы в структуру углеродной матрицы *in situ* в процессе формирования последней, обеспечивая тонко дисперсное распределение активных каталитических центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Водородная энергетика».