

Синтез и исследование углеродметаллсодержащих наноструктур, полученных из функциональных полимеров

© О.А. Николаева, В.И. Кодолов, Л.Г. Макарова, А.Ю. Волков*, Е.Г. Волкова*

Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии Уральского отделения Российской академии наук, 426069 Ижевск, Россия

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: nik@istu.udm.ru

Углеродметаллосодержащие наноструктуры получались путем нагрева поливинилового спирта в минеральных средах, имеющих слоистую структуры при температуре ниже 300°C. Установлено, что возможно формирование трех типов наноструктур: многослойные углеродные нанотрубки, сферические углеродные наночастицы, мелкокристаллические углеродные структуры. По данным просвечивающей электронной микроскопии нанотрубки имеют размеры от 50 до 300 nm и сформированы по типу "свитков".

Исследования проводились при финансовой поддержке ИНТАС (№ 97-30810).

Известные в настоящее время методы получения углеродных нанотрубок требуют больших энергетических затрат и сложной аппаратуры. Вместе с тем известны реакции дегидрополиконденсации ароматических аминов в межслойных пространствах ванадий-оксидных систем с образованием тубуленов [1,2]. В связи с этим были изучены возможности получения углеродметаллсодержащих тубуленов из полимеров, содержащих функциональные группы, в неорганических средах, имеющих слоистую структуру.

1. Методика эксперимента

Исследовались продукты термической обработки поливинилового спирта (ПВС) в слоистых неорганических средах. При использовании в качестве сред, способствующих карбонизации полимера, хлоридов металлов или полифосфорной кислоты смесь тонкодисперсных порошков полимера и минеральной фазы нагревали при температуре 250–300°C в течение 4–8 h. Когда в качестве среды применяли поливанадиевую кислоту и ее производные, содержащие Cr, Mo, процесс осуществляли в водном растворе. После совмещения ПВС с кислотой смесь подвергали воздействию электрического поля напряжением 12 V. Затем реакцию массу нагревали до температуры 90°C. Обработку реакционной смеси проводили по методике, описанной в [3].

2. Результаты и их обсуждение

При исследовании образцов с помощью РФЭ-спектроскопии, выполненном на магнитном рентгеноэлектронном спектрометре (AlK α -излучение), были отмечены следующие особенности строения. Согласно обзорным спектрам, интенсивные пики наблюдались для углерода и кислорода. В РФЭ-спектрах образцов, полученных в средах, содержащих ионы металла, имеются пики малой интенсивности соответствующих металлов. Спектр C_{1s}

состоит из трех составляющих, соответствующих связям C–C (284 eV), C–H (285 eV) и C–O (287–288 eV). Их соотношение изменяется в зависимости от условий синтеза и состава среды. Наибольшее содержание графитоподобного углерода (81–87%) отмечено в образцах, полученных в среде хлоридом 3d-металлов. Содержание связей C–C для образцов, полученных в поливанадиевой кислоте и ее производных, составляет 75–78%. Содержание карбонильных и карбонатных групп во всех образцах не превышает 5%.

Согласно данным электронной микроскопии, образцы находятся в аморфном и мелкокристаллическом состоянии. Для образцов, полученных из ПВС в среде хлорида марганца, основное состояние — мелкокристаллическое. Микродифракция состоит из ярких и слабых пятен, которые в совокупности формируют картинку типа "шестиконечных звезд". Такие сложные отражения наблюдаются обычно от квазикристаллов, характерными представителями которых являются сплавы с марганцем. По данным просвечивающей электронной микроскопии в образцах, полученных в среде хлорида марганца, наблюдались протяженные тубулярные образования диаметром около 50 nm. В среде полифосфорной кислоты получены углеродные наноструктуры многогранной и сферической форм размером от 50 до 200 nm. Дифракция от них содержит диффузные кольца.

При электронно-микроскопическом исследовании образцов, полученных из ПВС в растворе поливанадиевой кислоты, содержащей Mo, наблюдались цилиндрические структуры сравнительно большой протяженности диаметром 100–300 nm. Была исследована структура многослойной трубки размером 154 nm с расстоянием между слоями приблизительно 11 nm (см. рисунок). Это примерно в 30 раз больше межплоскостного расстояния в графите (0.34 nm). Известно, что при наличии дефектов в нанотрубках (или когда один из слоев частично отсутствует) для многослойных трубок существует возможность увеличения расстояния между слоями до 0.68 и до 0.95 nm при интеркаляции [4].



Микрофотография углеродной нанотрубки, полученной из поливинилового спирта в среде $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_{02}\text{O}_{31}$.

В нашем случае расстояние между слоями на порядок больше того, что приводится в литературе. Это может быть связано с влиянием низкоэнергетического метода синтеза на механизм роста углеродных трубок.

На картине микродифракции наблюдаются четкие рефлексы с тяжами, направленными перпендикулярно оси трубки. Рефлексы $10\bar{1}0$ расщеплены на два и расположены по обе стороны от оси трубки, что характерно для тубуленов [5]. Общий угол хиральности трубки $15\text{--}16^\circ$. При длительном воздействии электронного пучка на трубку происходит разрушение ее микроструктуры и дифракция становится аморфной.

Проведенное исследование продемонстрировало, что возможно получение углеродметаллсодержащих наноструктур низкоэнергетическим методом из полимеров, содержащих функциональные группы, в межслойных пространствах неорганических сред.

Список литературы

- [1] H.J. Muhr, F. Krumeich, U.P. Schonholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L.J. Gancler, R. Nesper. *Adv. Mater.* **12**, 3, 231 (1999).
- [2] F. Krumeich, H.J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 36, 8324 (1999).
- [3] В.И. Кодолов, О.А. Николаева, Л.Г. Макарова, А.П. Кузнецов, Э.Ш. Шаяхметова, А.Ю. Волков, Е.Г. Волкова. *Хим. физика и мезоскопия* **2**, 164 (2000).
- [4] А.В. Елецкий. *УФН* **167**, 9, 945 (1997).
- [5] D. Bernaerts, M.Op de Beeck, S. Amelinckx. *Phil. Mag.* **A74**, 3, 723 (1996).