

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР УГЛЕРОДА ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Сафонова А. М., Шпилевская Л. Е.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, safonova@igic.bas-net.by

В последнее время для получения нанотрубок (НТ) и графитовых нановолокон (ГНВ) все более широкое распространение приобретает метод каталитического пиролиза углеводородов, который отличается высокой производительностью. Катализаторами данного процесса являются металлы подгруппы железа и их сплавы.

Близким вариантом этого метода является процесс получения металлоуглеродных волокон (Me-УВ) путем карбонизации полимерных волокон, импрегнированных солями металлов подгруппы железа. В процессе пиролиза таких систем происходит восстановление этих солей до свободного металла, который может затем катализировать процессы структурирования углерода при разложении полимера с образованием различных фаз упорядоченного углерода, в том числе и углеродных наноструктур.

С целью изучения возможности образования нанометрических форм углерода в процессе карбонизации систем полимерное волокно - соль металла подгруппы железа проведены исследования структурнофазовых преобразований углеродных волокон, полученных на основе гидратцеллюлозы (ГЦ) с добавками солей Fe, Co, Ni, в интервале температур 400...900 °С.

Установлено, что структурирование углеродных волокон без металла (УВ) происходит гомогенно с образованием фазы структурноупорядоченного углерода с межплоскостным расстоянием d_{002} равным 0,386 нм, которое не изменяется после обработки во всем исследованном интервале температур. При этом

азимутальная упорядоченность относительно оси C отсутствует. По мере увеличения температуры термической обработки (ТТО) происходит рост доли структурноупорядоченного углерода и размеров (L_a и L_c) областей когерентного рассеяния. Такой постепенный процесс структурирования УВ сопровождается ростом их прочности.

В отличие от УВ, процесс структурирования углерода в Ме-УВ, является гетерогенным процессом. В результате каталитического влияния высокодисперсных металлов подгруппы железа (размер частиц 3...6 нм) происходит образование различных структурноупорядоченных фаз углерода. В частности, образуется турбостратный углерод с $d_{100} = 0,344$ нм и углеродные нити (графитовые нановолокна), о наличии которых свидетельствует появление на рентгенограммах при определенных значениях ТТО линий с $d_m = 0,337$ нм. Морфологические и кристаллографические характеристики образующихся углеродных наноструктур, а также начальная температура их формирования зависят от условий процесса получения Ме-УВ и катионо-анионного состава солевых добавок, вводимых в исходную ГЦ. 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 $d_m = 0,370; 0,344; 0,337$ нм происходит при пиролизе ГЦ с добавками $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ и $Fe(NO_3)_3$. При этом температура начала структурирования для каждой системы различна. Так, в системе ГЦ- $Fe(BO_3)_3$ возникновение упорядоченных фаз углерода происходит при ТТО 600 °С, в системах ГЦ- $Ni(BO_3)_2$ и ГЦ- $NiCl_2$ — при 800 °С.

Факторами, благоприятствующими формированию наноразмерных структур в изученных системах, являются высокая степень дисперсности восстановленных каталитически активных металлов, повышенная температура, инертная среда, возможность локального повышения давления в отдельных микрообластях волокон и др.