

Погосян Александр Сергеевич

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕМПЛАТА ИЗ
ВЫСОКОПОРИСТОГО МОНОЛИТНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание
ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

Научный руководитель: кандидат химических наук
Красильникова Ольга Константиновна

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Спицын Борис Владимирович
доктор химических наук, профессор
Ягодский Виктор Дмитриевич

Ведущая организация: Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится « 21 » _____ мая _____ 2009 г. в 16.30 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.259.02 в ИФХЭ РАН по адресу:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы
ИОНХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан « 20 » апреля 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время большое внимание уделяется разработке методов получения новых наноуглеродных материалов (НУМ), которые могут широко использоваться при разделении и очистке газов, в нанoeлектронике и нанофотонике. В частности, в настоящее время НУМ типа фуллеренов или нанотрубок используются в некоторых отраслях промышленности. Однако НУМ не могут образовывать монолитную периодичную пористую структуру ввиду того, что между собой они связаны довольно слабыми дисперсионными связями или образуют сrostки. В настоящее время активно развиваются методы получения нанопористых углеродных адсорбентов, основанные на нанорепликации структуры матрицы-темплата. Поры матрицы заполняются прекурсором углерода, который полимеризуется в порах матрицы. Полученный композит карбонизируется, и затем матрица удаляется. В этом случае карбонизат представляет собой реплику исходной пористой структуры матрицы. С целью получения разнообразных наноуглеродных структур в настоящее время разрабатываются новые темплаты для нанорепликации, обладающие оригинальной исходной пористой структурой. Большой научный интерес представляет установление связи между свойствами и пористой структурой темплата и структурой и свойствами НУМ, полученных на его основе методом нанорепликации. В связи с этим разработка и научное обоснование новых методов получения НУМ, а также исследование физико-химических свойств полученных новых материалов является актуальной задачей. В настоящей работе впервые в качестве темплата использована аморфная нановолокнистая структура пористого монолитного оксида алюминия (ПМОА), а не мезопористые структурно упорядоченные кремнеземы. При этом репликация происходит не на поверхности и внутри пор матрицы, как у мезопористых кремнеземов, а на поверхности нитей оксида алюминия (рис. 1)

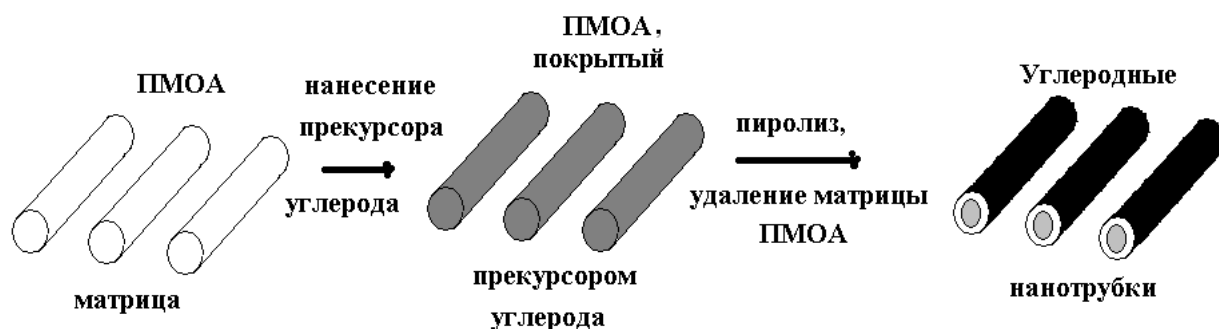


Рис. 1. Схема темплатного синтеза

Работа выполнена согласно плану НИР ИФХЭ РАН по теме 4.8 «Фундаментальные закономерности адсорбции и хроматографии газов, паров жидкостей и их смесей, и физико-химические основы целенаправленного синтеза нанопористых материалов с различной пористой структурой и химическим состоянием поверхности» № 01200204895 при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 08-02-12136-офи).

Целью работы является исследование процесса нанорепликации углеродных наноструктур при темплатном синтезе, оптимизация технологических режимов изготовления темплата на основе пористого монолитного оксида алюминия (ПМОА), а также получение с использованием ПМОА новых НУМ, изучение их структуры и свойств, и установление взаимосвязи между структурами темплата и его углеродной реплики НУМ.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи исследования:**

- разработать методику и сконструировать лабораторную установку для получения ПМОА методом окисления чистого алюминия влажным воздухом;
- исследовать физико-химические свойства полученного ПМОА для его использования в качестве темплата для процесса нанорепликации;
- разработать методику проведения темплатного синтеза с использованием ПМОА в качестве темплата, включающую в себя оптимизацию следующих стадий: импрегнирование темплата прекурсором

(источником углерода), полимеризация прекурсора, карбонизация образовавшегося композита и удаление темплата;

- исследовать физико-химические свойства полученных НУМ;
- установить связь между структурой темплата и структурой полученных нанорепликацией темплата НУМ.

Научная новизна.

– Впервые для получения НУМ методом нанорепликации использованы матрицы-темплаты из пористого монокристаллического оксида алюминия.

– Исследованы структура и свойства НУМ, впервые полученных с использованием в качестве матрицы монокристалла из нановолокон оксида алюминия диаметром 5 нм.

– Сочетание адсорбционных, а также спектральных методов (ИК-фурье-спектроскопии и спектроскопии КР) и электронной микроскопии высокого разрешения показало, что структура и свойства полученных наноматериалов при одной и той же матрице зависят как от выбора прекурсора углерода, так и от способов его нанесения.

– Показано, что полученные НУМ являются квазиодномерными структурами, которые представляют собой сросшиеся углеродные нанотрубки и/или наностержни, обладающими порами с узким распределением по размерам в интервале 0.4–1.8 нм в зависимости от природы прекурсора углерода.

Практическая значимость работы.

Разработана технология изготовления ПМОА – нового материала для темплата, и создана экспериментальная установка для получения этого материала. Впервые осуществлен темплатный синтез НУМ с использованием ПМОА в качестве матрицы. Впервые получена зависимость параметров пористой структуры получаемого в результате темплатного синтеза НУМ от выбора прекурсора углерода. Получены новые НУМ, которые могут быть использованы как адсорбенты и носители катализаторов, а также для

создания топливных элементов, плоских эмиссионных мониторов и суперконденсаторов.

Личный вклад автора.

Автор лично участвовал в постановке задач, рассматриваемых в диссертационной работе, сконструировал оборудование и наладил методику получения ПМОА, занимался получением и исследованием материалов на всех этапах проведения экспериментальной части работы, принимал участие в анализе полученных результатов, занимался подготовкой статей и тезисов для опубликования, участвовал в конференциях.

Апробация работы.

Основные результаты представлены на: XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); XI и XII Всероссийских симпозиумах «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». (Москва-Клязьма, 2007 и 2008); Fullerenes and Atomic Clusters Workshop IWFAC 2007 (St. Petersburg, 2007); XX симпозиуме «Современная химическая физика» (Сочи, 2008); 6th International Mesoporous Materials Symposium IMMS 2008 (Namur, Belgium, 2008); Международной конференции «Нестационарные энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование в химической, нано- и биотехнологии (НЭРПО 2008)» (Москва, МГОУ, 2008).

Публикации.

По теме работы опубликовано 12 работ, в том числе 3 статьи, из них одна статья в журнале, рекомендуемом ВАК, 1 статья в коллективной монографии, 1 статья в сборнике трудов международной конференции, 9 тезисов докладов.

На защиту выносятся следующие материалы.

– Результаты исследований пористой структуры, а также химического состояния поверхности как темплата из ПМОА, так и полученных нанореplikацией этих темплат НУМ методами низкотемпературной

адсорбции паров азота (77 К) и адсорбции паров воды при температуре 293 К.

– Результаты, полученные при использовании в качестве темплата аморфной нановолокнистой структуры ПМОА и показывающие, что репликация происходит не в порах матрицы, как при использовании структурно упорядоченных мезопористых кремнеземов, а на поверхности нитей оксида алюминия.

– Возможность получения при использовании неорганических темплат супермикропористых и ультрамикропористых НУМ, а не мезопористых углеродных материалов, как в случае мезопористых структурно упорядоченных кремнеземов.

– Результаты исследования, показывающие, что полученные НУМ представляют собой сросшиеся однослойные или многослойные углеродные нанотрубки (УНТ). Структура НУМ различается в зависимости как от природы, так и от способа нанесения использованного прекурсора углерода:

(1) полученные при использовании сахарозы в качестве прекурсора сrostки двухслойных УНТ имеют средний внутренний диаметр около 0.4–0.6 нм, удельную поверхность по БЭТ около $400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и представляют собой микропористые адсорбенты с узкими порами;

(2) полученные импрегнированием матрицы полимером на основе фурфуроливого спирта сrostки однослойных УНТ со средним внутренним диаметром 1.8 нм и удельной поверхностью до $580 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ представляют собой супермикропористые адсорбенты;

(3) полученные при использовании в качестве прекурсора нефтяного пека супермикропористые адсорбенты практически однородны.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 120 страницах текста, содержит 33 рисунка, 2 таблицы и список литературы из 153 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены актуальность, цели и задачи исследования.

Глава I, в которой проведен анализ опубликованных за последние годы работ, состоит из трех частей. Первая часть посвящена анализу темплатного метода синтеза нанопористых материалов, в частности, НУМ. Вторая часть описывает методы получения ПМОА. В третьей части рассмотрены методы получения, способы очистки и свойства НУМ.

В **Главе II** описаны методики проводимых исследований.

Параметры пористой структуры полученных НУМ определяли из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренных на автоматической весовой вакуумной адсорбционной установке "GRAVIMAT-4303" (Германия) с чувствительностью 1 мкг при навеске 100 мг в интервале относительных давлений от 10^{-4} до 0.9. Начальную область изотерм адсорбции азота при 77 К, а также десорбционную ветвь изотерм измеряли с помощью объемной высоковакуумной адсорбционной установки ASAP 2020 MP (Micromeritics США). Общую удельную поверхность определяли методом БЭТ, объем микропор W_0 и характеристическую энергию адсорбции E_0 вычисляли по уравнениям теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), а поверхность мезопор S_{mc} – с применением сравнительного метода. Полуширину микропор x_0 рассчитывали по обобщенному уравнению Стекли, связывающему величины E_0 и x_0 .

Изотермы адсорбции воды при 293 К для полученных образцов были измерены на вакуумной весовой установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена чувствительностью 10 мкг при навеске до 100 мг.

Исследования структурных характеристик и природы адсорбционных комплексов методами ИК-фурье-спектроскопии и фурье-спектроскопии КР проведены с использованием спектрометра «Perkin Elmer»: ИК-фурье-спектрометра PE-2000, фурье-спектрометра КР "System Spectrum GX" и спектрометра КР LabRam Horiba Jobin Yvon.

Электронно-микроскопические снимки получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения FEI TECNAI G² 30 FT S-TWIN.

Синтез ПМОА.

Покрывающий поверхность пластинки чистого алюминия (99,999 %) слой оксида алюминия удаляют с использованием 2 М раствора NaOH. После промывания дистиллированной водой на обработанную поверхность алюминиевой пластинки наносится тонкий слой ртути для предотвращения образования защитной пленки оксида алюминия. Для этого пластинку выдерживают в растворе, который содержит ионы ртути Hg²⁺, промывают и помещают в климатическую камеру, в которой поддерживается постоянная влажность и температура в процессе роста ПМОА. Температура алюминиевой пластины также поддерживается постоянной. Скорость роста ПМОА зависит от температуры, влажности и кристаллической ориентации пластины алюминия. Типичная скорость роста, полученная при 20 °С и влажности 70 % равна 1 см·час⁻¹. При этом алюминиевая пластина толщиной 1 мм образует слой монокристаллического оксида ПМОА высотой приблизительно 0.5 м. Образец нужной длины срезается непосредственно в процессе роста, после чего рост продолжается.

Темплатный синтез НУМ.

Свежеприготовленный ПМОА импрегнировали сахарозой (образец 2С) и после высушивания карбонизовали в инертной атмосфере, медленно повышая температуру со скоростью около 1 °С·мин⁻¹ до 350 °С. Другие образцы готовили, используя в качестве прекурсора фурфуролиловый спирт (образцы 1Ф, 2Ф, 1ФГ, 1ФГУ и 4Ф). Для получения образцов 1Ф, 2Ф и 4Ф матрицы ПМОА предварительно пропитывали 5 % спиртовым раствором толуолсульфокислоты в качестве инициатора полимеризации, высушивали при комнатной температуре и прогревали при температуре 80 °С. Затем матрицы пропитывали свежеперегнанным фурфуролиловым спиртом и постепенно нагревали до 50 °С для полимеризации прекурсора, после чего

проводили пиролиз полученных композитов при 350 °С в инертной атмосфере, постепенно повышая температуру со скоростью 1 °С·мин⁻¹. Полученные карбонизированные композиты помещали в 1 М спиртовой раствор NaOH, а затем обрабатывали плавиковой кислотой. При этом матрица растворялась и происходила усадка образца. После промывки образцов водой до нейтральной реакции и высушивания измеряли изотермы адсорбции паров азота и воды.

По другой методике углерод наносили на поверхность ПМОА из газовой фазы (образец 1ФГ), используя в качестве прекурсора фурфуриловый спирт в потоке газа-носителя азота при температуре 350 °С. При этом методе обработки образец не испытывал больших деформаций и не изменял форму. После прогрева при 350 °С темплат из оксида алюминия был удален вышеописанным методом, при этом монолитная структура полностью теряла форму и получался высокодисперсный углеродный материал (образец 1ФГУ).

Получение НУМ проводили также импрегнированием матрицы раствором полимера. Для этого матрицу из ПМОА пропитывали раствором полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде, высушивали и карбонизовали по стандартной методике. Аналогично проводили пропитку матрицы ПМОА нефтяным пеком.

Глава III посвящена подробному изложению результатов исследования пористой структуры полученных материалов: анализу экспериментальных изотерм адсорбции паров азота и воды полученными ПМОА, а также синтезированными на их основе НУМ. Использование структуры нового специально разработанного темплата (нанореактора) на основе ПМОА, представляющего собой аморфную структуру из нанонитей гидроксида алюминия диаметром около 5 нм, для нанорепликации дало возможность получить новые НУМ. Таким образом впервые нанорепликацией с помощью неорганических матриц были получены

ультрамиропористые и супермикропористые углеродные адсорбенты, представляющие собой сросшиеся УНТ.

Пористая структура полученных образцов.

Структура ПМОА.

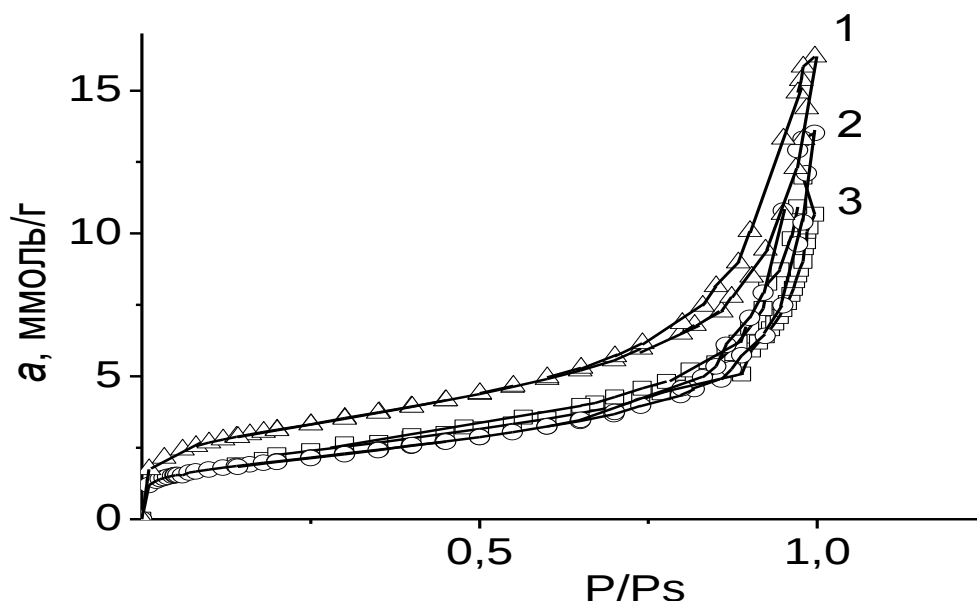


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров азота при 77 К для образцов ПМОА 1 – 5, 2 – 3, 3 – 4 (см. табл. 1) в зависимости от температуры дегидратации.

На рис. 2 показаны изотермы адсорбции паров азота при 77 К на синтезированных ПМОА. Параметры пористой структуры полученных образцов, рассчитанные из изотерм адсорбции паров азота при 77 К, приведены в табл. 1. Образцы ПМОА состоят из нанонитей толщиной 5 нм, и удельная поверхность этих нанонитей зависит от температуры и условий дегидратации. Видно, что термообработка свежего ПМОА приводит к уменьшению удельной поверхности образцов $S_{БЭТ}$.

Структура НУМ. Параметры пористой структуры полученных образцов НУМ, рассчитанные из изотерм адсорбции азота при 77 К, приведены в табл. 1.

После импрегнирования матрицы прекурсором углерода и пиролиза полученного композита без растворения матрицы образцы практически

непористые. Только после двукратного растворения матрицы в спиртовом растворе щелочи, плавиковой кислоте и промывки дистиллированной водой происходит полное растворение темплата и появляются поры. На рис. 3 показаны изотермы адсорбции паров азота при 77 К на образцах, полученных импрегнированием ПМОА сахарозой и фурфуроловым спиртом после одной стадии растворения с промывкой и после двукратной обработки щелочью и HF. Видно, что только после полного удаления матрицы проявляется пористая структура НУМ.

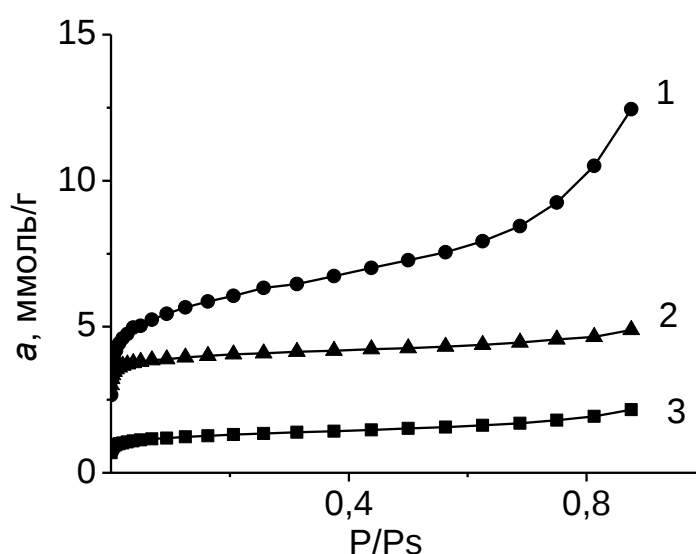


Рис.3. Изотермы адсорбции паров азота при 77 К образцов НУМ 1 – 2Ф, 2 – 2С, 3 – 2Ф с одной промывкой (см. табл.1) в зависимости от условий растворения темплата.

Образец 2С на основе сахарозы имеет очень узкие микропоры и обладает удельной поверхностью по БЭТ $415 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, причем на мезопоры приходится только $40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Основной объем приходится на узкие микропоры (ультрамикропоры), которые имеют радиус 0.30 нм и обладают высокой энергией адсорбции – $29.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Образцы 1Ф, 2Ф и 4Ф (см. табл. 1), полученные импрегнированием матрицы фурфуроловым спиртом, имеют совершенно другую пористую структуру. Они обладают более широкими порами, чем микропоры (т.н.

супермикропоры), а также содержат некоторое количество мезопор. На рис. 4 показаны сравнительные графики изотерм адсорбции паров азота для образцов НУМ 7 и 11 из фурфуроливого спирта (2Ф) и сахарозы (2С) и образца 14 из пека (5П). Сравнительные графики для НУМ из фурфуроливого спирта и пека исходят из начала координат, что характерно для супермикропористых и мезопористых образцов. При этом для образца из пека практически параллельное оси абсцисс плато свидетельствует об очень узком распределении супермикропор по размерам. Для имеющего микропористую структуру образца 11 из сахарозы (2С) сравнительный график имеет вид, характерный именно для микропористых образцов.

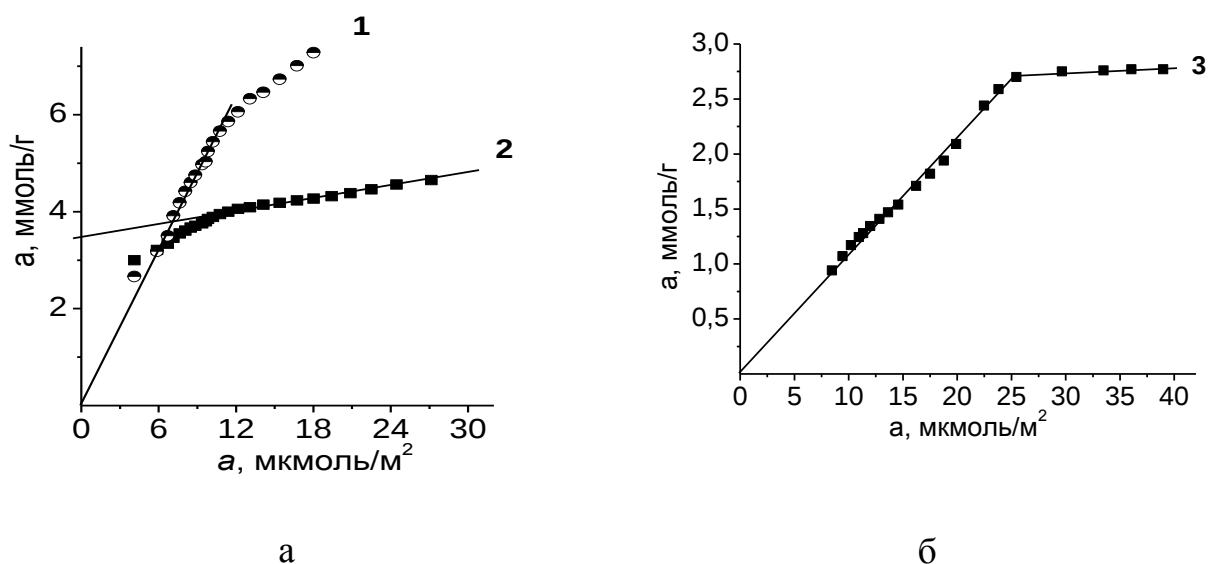


Рис.4. Сравнительные графики изотерм адсорбции паров азота для образцов НУМ а: 1 – 2Ф и 2 – 2С и б: 5П (см. табл.1)

При нанесении прекурсора углерода из газовой фазы образец 1ФГ мало изменяет свой объем, и полученный после нанесения углерода композит имеет удельную поверхность $290 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, то есть почти такую же, как и у исходного темплата. После удаления оксидной матрицы образец теряет форму и превращается в тонкодисперсный углерод с удельной поверхностью $85 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Таким образом, становится очевидным, что адсорбция и последующая полимеризация прекурсора углерода внутри пор темплата или

на поверхности нанонитей имеет принципиальное значение для образования самоупорядоченного слоя полимера на основе прекурсора, пиролиз которого и приводит к образованию УНТ.

Роль стадии полимеризации прекурсора на поверхности темплата можно также проследить на образцах, полученных импрегнированием ПМОА раствором полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде (ДМСО). Как видно из табл. 1, в этом случае не было получено развитой пористой структуры, по-видимому, из-за низкой плотности упаковки полимера на поверхности ПМОА.

Таблица 1. Параметры пористой структуры полученных образцов

№ п/п	Обо- значе- ния	$S_{БЭТ},$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$x_0,$ нм	$S_{\text{ме}},$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Примечания
1	1	320	—	320	ПМОА 1 исходный
2	2	400	—	400	ПМОА 2 исходный
3	3	185	—	185	ПМОА 3, 900 °С
4	4	152	—	146	ПМОА 4, 900 °С, откачка при 200 °С
5	5	256	—	—	ПМОА 5 исходный
6	1Ф	500	0.52	90	Однослойные УНТ на основе ПМОА 1, фурфуриловый спирт
7	2Ф	580	0.87	20	Однослойные УНТ на основе ПМОА 2, фурфуриловый спирт
8	4Ф	520	0.93	220	НУМ на основе ПМОА 4, фурфуриловый спирт
9	1ФГ	290	—	290	ПМОА 1, покрытый углеродом из газовой фазы, фурфуриловый спирт, композит
10	1ФГУ	85	—	85	Углерод из образца 1ФГ после растворения композита 9 (из ПМОА 1)
11	2С	415	0.3	40	Двухслойные УНТ на основе ПМОА 2, сахара
12	2РАN	195	—	174	НУМ на основе ПМОА 2, полиакрилонитрил, ДМСО
13	1РАN	190	—	170	НУМ на основе ПМОА 1, полиакрилонитрил, ДМСО
14	5П	111	1.75	—	НУМ на основе ПМОА 5, нефтяной пек

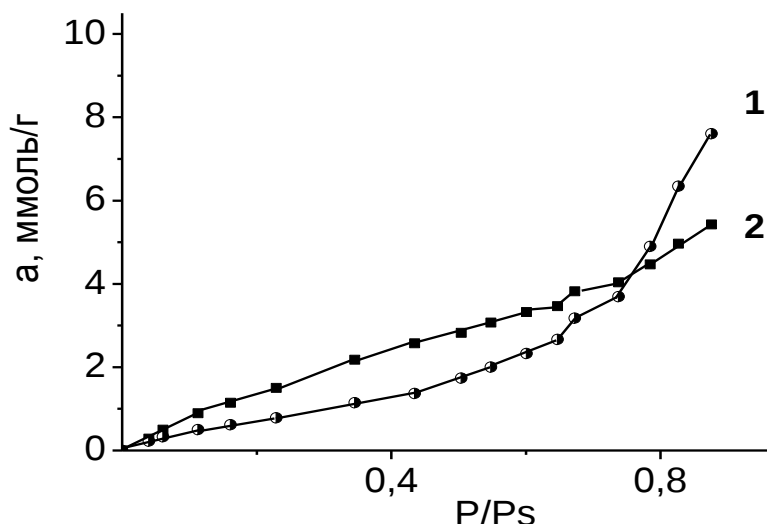


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров воды при 293 К для образцов НУМ 1 – 2Ф и 2 – 2С (см. табл. 1)

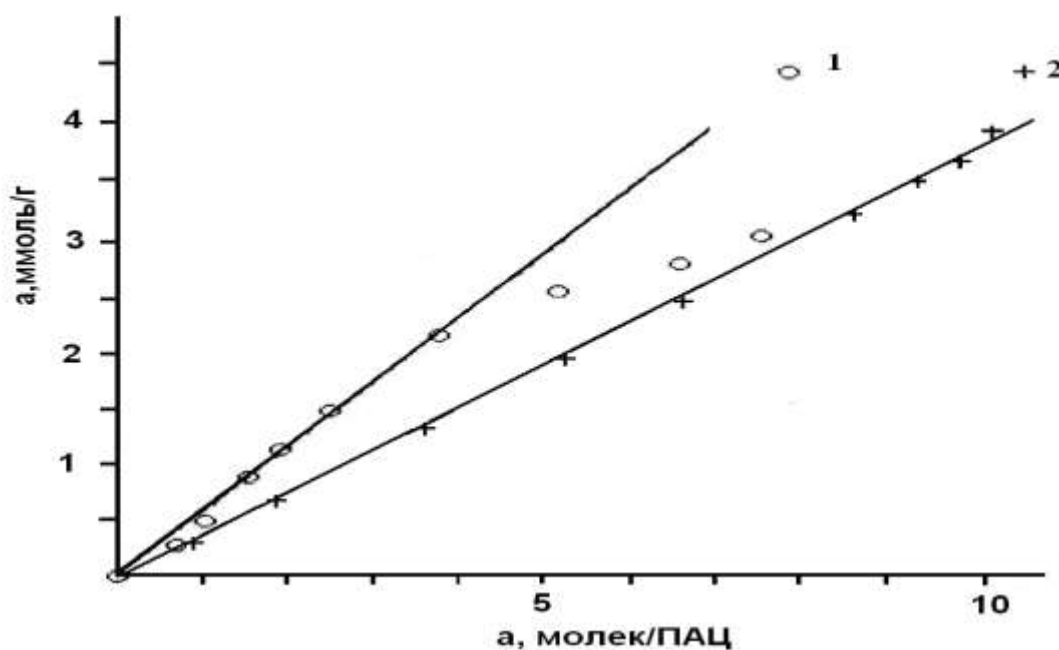


Рис. 6. Сравнительные графики адсорбции паров воды НУМ 1 – 2Ф и 2 – 2С (см. табл. 1)

Отличия в пористой структуре образцов НУМ, полученных импрегнированием матрицы фурфуроловым спиртом и сахарозой, подтверждаются также результатами исследований адсорбции паров воды при 293 К (рис. 5). Сравнительные графики, построенные из изотерм адсорбции паров воды для полученных образцов, показаны на рис. 6. По оси ординат отложены величины адсорбции паров воды на исследуемых

образцах при том же значении относительных давлений P/P_s , что и величины адсорбции паров воды на стандартном образце графитированной сажи на оси абсцисс, приведенные к количеству ПАЦ. Полученные зависимости характерны для модели кластерной адсорбции воды на углеродной поверхности.

Сравнительный график для образца 2С, представляющий собой исходящую из начала координат прямую линию, характерен для образования кластеров молекул воды. Отсутствие микропор и очень небольшое количество мезопор дают возможность полагать, что образец 2С представляет собой сrostки закрытых углеродных однородных нанотрубок малого диаметра, и такие узкие поры есть не что иное, как промежутки между трубками. Можно предположить, что в этом случае образуются линейные кластеры воды в очень узких цилиндрических ультрамикропорах. Образец 2Ф, имеющий широкие микропоры, называемые супермикропорами, адсорбирует воду по механизму формирования объемных кластеров с последующим образованием сплошной адсорбционной пленки, о чем свидетельствует вид сравнительного графика, отклоняющегося вниз от начального прямолинейного участка при увеличении величины адсорбции.

В Главе IV проведен анализ электронно-микроскопических снимков и спектральных данных, полученных методами ИК-фурье-спектроскопии и спектроскопии КР на синтезированных образцах. Проведено сопоставление адсорбционных и спектральных данных для полученных темплатным синтезом НУМ.

Спектроскопические данные.

Следует отметить, что спектры образцов исследованы без дополнительных процедур измельчения, дезагрегации и т.п., так как представляет интерес структура полученного материала, являющегося или полидисперсным, или монолитным.

Известно, что сведения о строении углеродных материалов можно получить из спектров КР. Пример спектра нерезонансного КР для НУМ 7

(см. табл. 1) представлен на рис. 7. В этом спектре имеются малоинтенсивные полосы в низкочастотной области (*помечены стрелками*), которые, очевидно, принадлежат дыхательным модам УНТ, так как все другие углеродные материалы никаких полос в низкочастотной области спектра не имеют.

Из литературы известно, что по положению частот дыхательных мод УНТ можно определить диаметр трубок, так как установлено соотношение:

$$D = 1/\omega,$$

где D – диаметр нанотрубки, ω – частота дыхательной моды.

Как видно из рис. 7, в спектре нерезонансного КР интенсивности полос дыхательных мод слишком слабы, чтобы точно определить их положение. Чтобы усилить интенсивность низкочастотных мод, следует использовать явление резонанса, т.е. для возбуждения спектра КР использовать лазер с энергией, совпадающей с одним из электронных уровней УНТ.

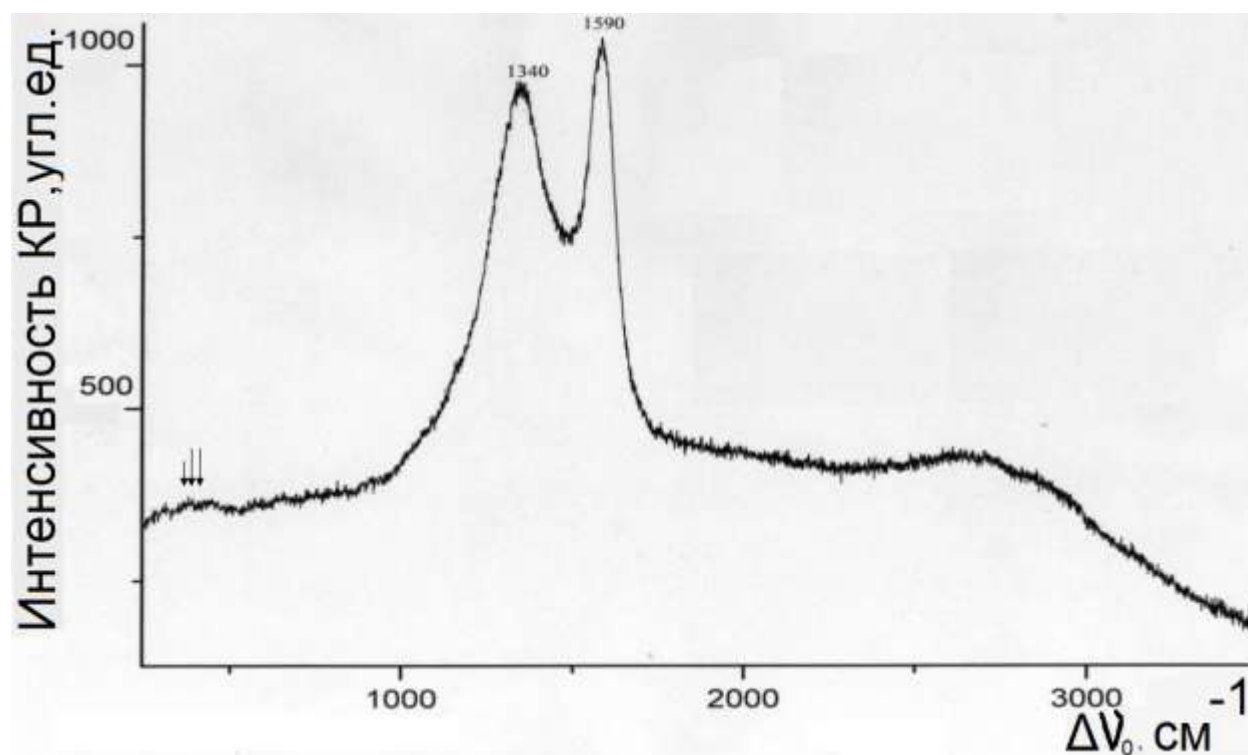


Рис. 7. Нерезонансный спектр КР для образца НУМ 7 (2Ф) (см. табл. 1).

Для определения электронных переходов, характерных для полученных НУМ 7 и 11 (см. табл. 1), были измерены спектры поглощения полученных образцов в широком диапазоне энергий.

На рис. 8 представлены спектры поглощения образцов 7 и 11, полученных с использованием в качестве источника углерода фурфуроливого спирта (2Ф) и сахарозы (2С) в диапазоне волновых чисел (энергий) от 4000 до 15000 см^{-1} (от 2 эВ до 0.5 эВ).

Среди всех модификаций углерода именно такие спектры являются специфичными для УНТ, где наблюдаемые полосы поглощения интерпретируются как сингулярности Ван-Хова, принадлежащие электронным переходам в квазиодномерных системах.

Полосы поглощения с максимумами при 0.6–1.3 эВ и 1.3–2.2 эВ соответствуют разрешенным переходам S_{11} и S_{22} сингулярностей Ван-Хова в полупроводниковых УНТ, а полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях (выше 2 эВ) принадлежат переходам M_{11} в металлических УНТ. Например, в углеродных однослойных трубках типа (10,10), (11,11), (15,0), (18,0) переходы M_{11} лежат в этой области.

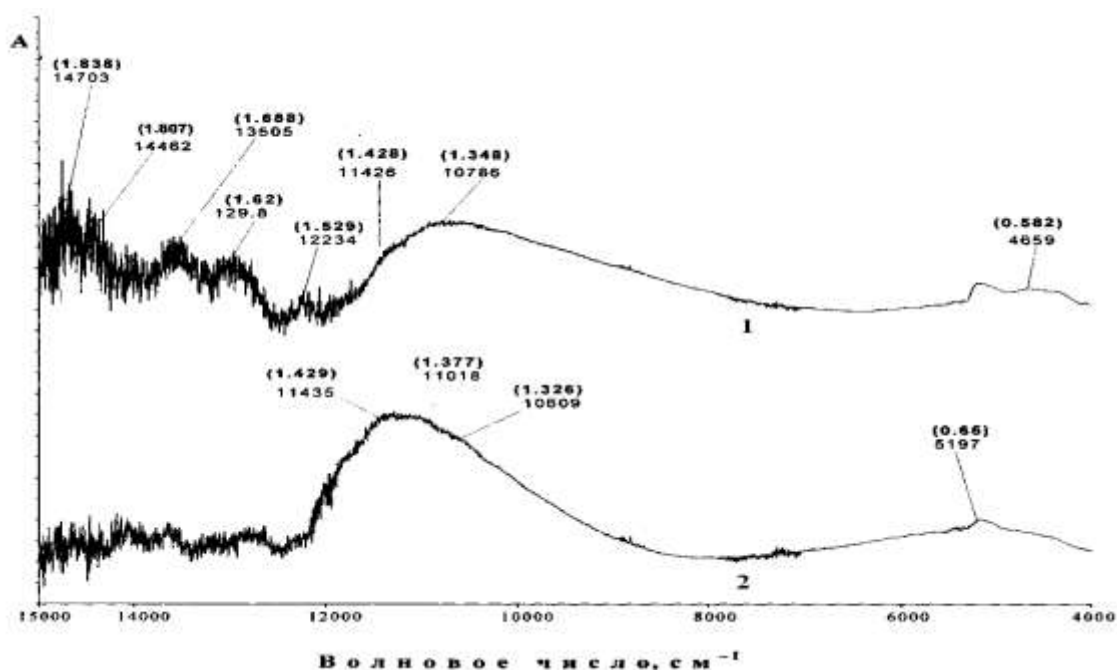


Рис. 8. Спектры поглощения НУМ 7 (2Ф) и 11 (2С) (см. табл. 1).

Таким образом, взяв в качестве источника возбуждения лазер с энергией, равной энергии одного из электронных переходов УНТ, можно получить спектр резонансного КР. Например, лазер с энергией возбуждения 1064 нм (1.175 эВ) охватывает зону перехода S22 в обоих исследуемых образцах (рис. 8) и позволяет получить резонансные спектры КР для обоих образцов.

На рис. 9 и 10 представлены спектры КР, полученные при использовании в качестве источника возбуждения инфракрасного лазера с энергией 1064 нм (9400 см^{-1}). В обоих спектрах мы видим интенсивные полосы в низкочастотной области, наблюдение которых является прямым доказательством существования УНТ в полученных образцах, поскольку для всех других модификации углерода в этой области спектра полос нет. Данные полосы принадлежат дыхательным модам УНТ.

Рассмотрим полученные резонансные спектры КР более подробно.

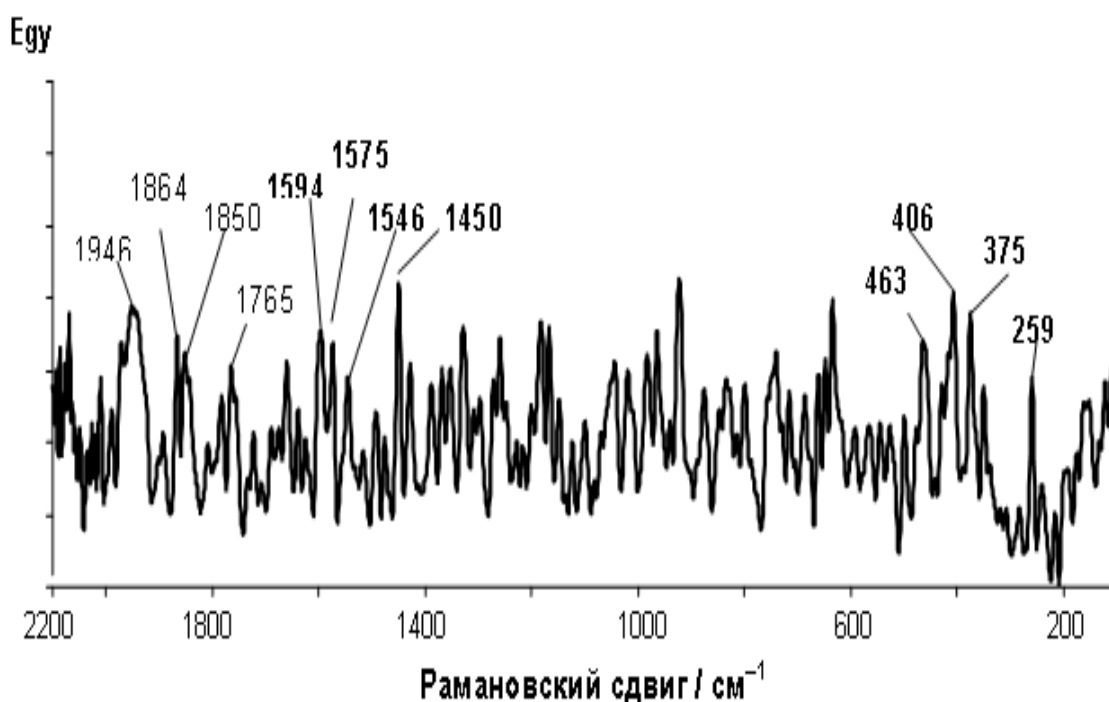


Рис. 9. Спектр резонансного КР образца НУМ 2Ф (см. табл. 1).

Из рис. 9 видно, что спектр образца 7, полученного из фурфуролового спирта (2Ф), имеет полосы поглощения при 1594, 1575, 1546 и 1450 см^{-1} ,

характерные для продольных колебательных мод в однослойных УНТ. Соответствующим дыхательным модам принадлежат полосы поглощения при 463, 406, 375 и 259 см^{-1} . Такие высокие значения частот колебательных мод наблюдались для УНТ очень маленького диаметра.

Результаты интенсивных экспериментальных и теоретических исследований взаимосвязи строения УНТ и их спектров позволяют в настоящее время по спектру УНТ судить об их конкретном строении. Так, в рассмотренном выше случае из наблюдения частот дыхательных мод можно заключить, что в образце 2Ф, полученном из фурфуроилового спирта, содержатся однослойные УНТ: для моды 463 см^{-1} (4.3) и/или (6.0); для моды 406 см^{-1} (4.4) и/или (7.0); для моды 375 см^{-1} (5.4) и/или (8.0). Соответствующие диаметры УНТ составляют около 0.45 нм, 0.56 нм и 0.625 нм. Самая низкочастотная мода при 259 см^{-1} принадлежит однослойным УНТ (9.4) / (11.1) / (10.1) / (9.1) или (8.5) с диаметром, равным примерно 0.67 нм.

Еще одной особенностью обсуждаемого спектра является наличие нескольких интенсивных полос выше 1600 см^{-1} . Как недавно установлено, в этой области спектра находятся полосы, принадлежащие вакансионным и топологическим дефектам в стенках УНТ, возникающим при изгибании или по другим причинам. Так, полосы при 1813, 1948 и 2024 см^{-1} могут принадлежать пентагонам, а полосы 1494, 1458 см^{-1} – гептагонам. Пара «пентагон–гептагон» характеризуется полосами 1505 и 1706 см^{-1} . Кроме того, сочленение двух однослойных УНТ разного диаметра также может осуществляться путем образования в местах соединения гептагонов, пентагонов или пентагон–гептагонных пар, что приводит к появлению в спектре КР соответствующих полос. Вполне вероятно, что в случае использования фурфуроилового спирта как источника углерода получены сочлененные однослойные УНТ.

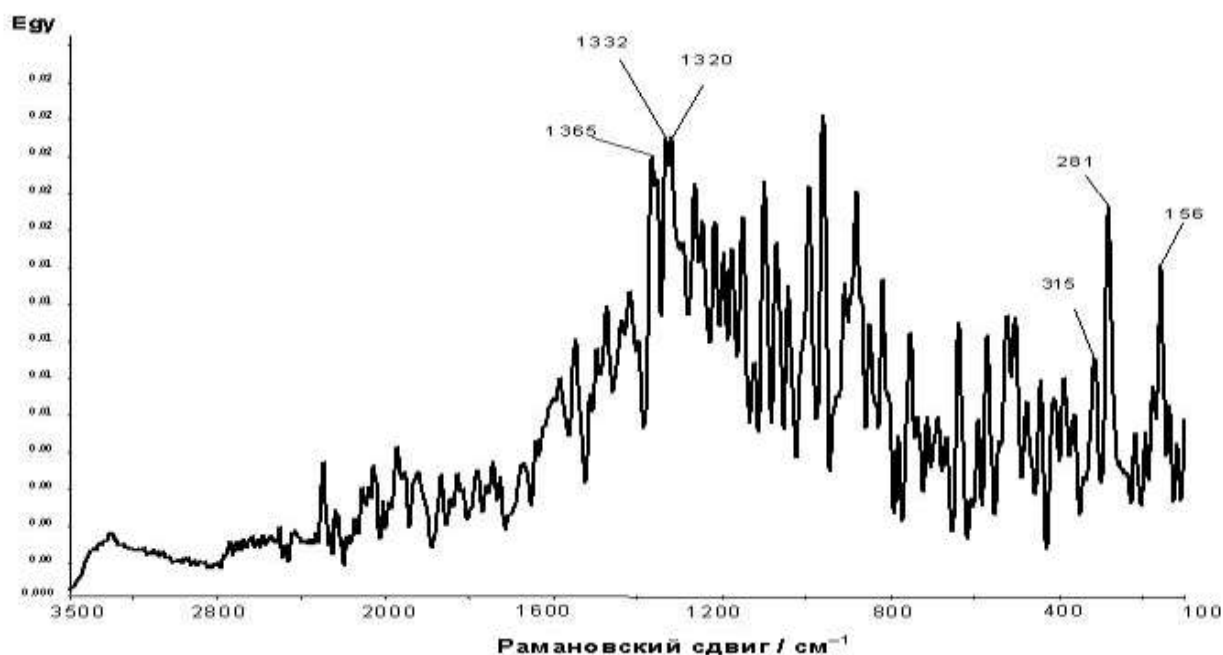


Рис. 10. Спектр резонансного КР образца НУМ 2С (см. табл. 1).

Обращаясь к спектру образца 11 (2С), полученного из сахарозы (рис. 10), можно видеть, что он совершенно не похож на спектр однослойных УНТ (рис. 9): вместо поглощения в области $1600\text{—}1450\text{ см}^{-1}$ наблюдаются интенсивные полосы при 1365 , 1332 и 1320 см^{-1} . Однако в низкочастотной области при 523 , 503 , 281 и 156 см^{-1} имеются полосы, характерные для дыхательных мод УНТ. Известно, что в спектрах других углеродных структур в низкочастотной области никаких полос не наблюдается, и такое поглощение характерно только для УНТ. Недавно установлено, что полосы при $1307\text{—}1350\text{ см}^{-1}$ принадлежат тангенциальным модам двухслойным УНТ. Из сопоставления частот дыхательных мод при 523 , 503 , 315 , 281 и 156 см^{-1} , полученных для образца 2С, с литературными данными можно заключить, что образец, полученный из сахарозы, содержит двухслойные УНТ типа $(4.8)\&(16.5)$ и/или $(2.9)\&(19.0)$, которые имеют диаметр внутренней трубки около 0.4 нм .

Электронная микроскопия.

Из электронно-микроскопических снимков (рис. 11) видно, что образец представляет собой плотноупакованные нанотрубки очень маленького диаметра —

порядка 0.5 нм. Структурно упорядоченные области из сростков нанотрубок явно видны.

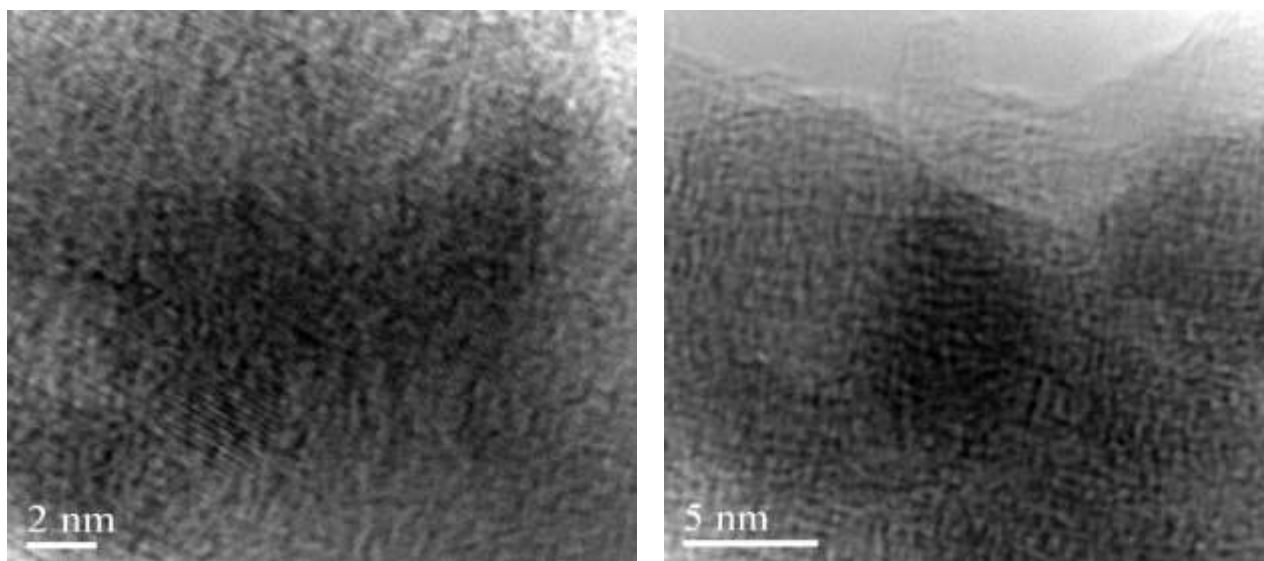


Рис. 11. Электронно-микроскопические снимки образца НУМ 2Ф (см. табл. 1).

ВЫВОДЫ

1. Разработаны научные основы темплатного синтеза наноуглеродных материалов с использованием нановолокнистого монолитного оксида алюминия с диаметром нитей 5 нм в качестве матрицы-темплата. Установлена связь между структурой исходной матрицы и структурой и свойствами полученных на ее основе наноуглеродных материалов. Показано, что нанорепликация происходит не в порах, как у мезопористых кремнеземных матриц, а на поверхности нитей оксида алюминия.

2. Как показывают спектральные исследования, полученные наноуглеродные материалы состоят из сросшихся углеродных нанотрубок, а их структура различается в зависимости как от природы, так и способа нанесения прекурсора углерода.

3. Оптимизированы стадии темплатного синтеза при использовании в качестве матрицы пористого монолитного оксида алюминия: импрегнирование матрицы прекурсором углерода, карбонизация прекурсора и удаление матрицы.

4. Ультрамикропористые наноуглеродные материалы, полученные при импрегнировании матрицы сахарозой, состоят из сросшихся двухслойных нанотрубок и имеют средний диаметр пор около 0.4–0.6 нм, удельную поверхность по БЭТ около $400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

5. При импрегнировании матрицы полимером на основе фурфуроливого спирта получены супермикропористые материалы, состоящие из сросшихся однослойных углеродных трубок с удельной поверхностью до $580 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

6. При использовании в качестве прекурсора углерода пека получены супермикропористые наноуглеродные материалы, представляющие собой уникальную структуру из сростков нанотрубок одного диаметра.

7. Показана принципиальная важность стадии предварительной полимеризации прекурсора углерода на поверхности нанонитей пористого монолитного оксида алюминия для нанорепликации. При использовании для импрегнирования раствора полимера, а также при нанесении углерода из газовой фазы получены высокодисперсные углеродные материалы типа сажи.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Погосян А.С., Красильникова О.К., Ходан А.Н., Серебрякова Н.В., Гранкина Т.Ю. Получение углеродных наноматериалов с использованием пористого оксида алюминия как темплата // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44, № 4. С. 389–394
2. Погосян А.С., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Гранкина Т.Ю., Волощук А.М. Получение углеродных наноматериалов с использованием в качестве темплата высокопористого монокристаллического оксида алюминия // Сборник «Современные проблемы физической химии наноматериалов». ISBN 978-5-94691-351-5. Москва. Граница. 2008. С. 186–194
3. Погосян А.С., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В. Получение углеродных наноматериалов с использованием пористого оксида алюминия как темплата // Материалы конференции «Нестационарные энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование в химической, нано- и биотехнологии (НЭРПО 2008)». ISBN 978-5-7045-0793-2. Москва. МГОУ. 2008. С. 39–42
4. Погосян А.С., Амосова О.Л., Ефимова Е.А., Шорникова О.Н., Коган Е.В., Тепляков В.В. Сорбция и перенос водорода и углеводородов в углеводородных материалах // Сборник тезисов докладов. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва. 2007. Т. 2. С. 85
5. Красильникова О.К., Погосян А.С., Ходан А.Н., Серебрякова Н.В., Патрикеев А.В., Волощук А.М., Писарев С.А. Синтез углеводородных нанотрубок с использованием монокристаллического пористого оксида алюминия в качестве темплаты // Сборник тезисов докладов. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва. 2007. Т. 2. С. 335

6. Погосян А.С., Ходан А.Н., Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Юдинцев П.А., Vignes J.-L. Новые способы синтеза пористых оксигидроксидов алюминия и других оксидных наноматериалов // Сборник тезисов докладов. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва. 2007. Т. 2. С. 587

7. Погосян А.С., Красильникова О.К., Волощук А.М., Гранкина Т.Ю., Патрикеев А.В., Ильин В.Г. Нанопористая структура углеродных адсорбентов, полученных темплатным синтезом // Сборник тезисов докладов. XI Всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва-Клязьма. 16-20 апреля 2007. С. 71.

8. Красильникова О.К., Ходан А.Н., Погосян А.С., Серебрякова Н.В., Патрикеев А.В., Волощук А.М., Писарев С.А., Бардышев И.И., Золотаревский В.И. Физико-химические свойства углеродных нанопористых материалов, полученных темплатным синтезом на неорганических матрицах // Сборник тезисов докладов. XI Всероссийский симпозиум Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Москва-Клязьма. 16-20 апреля 2007. С. 72

9. Krasilnikova O.K., Pogosian A.C., Khodan A.N., Serebryakova N.V. Formation of carbon nanotubes systems by using an monolytic foam porous aluminum oxyde as template // Abstr. Fullerenes and Atomic Clusters Workshop IWFAC 2007. St Petersburg. Russia. July 2-6. 2007. P. 208

10. Погосян А.С., Серебрякова Н.В., Красильникова О.К., Гранкина Т.Ю. Синтез углеродных наноматериалов с применением монолитного аэрогеля оксида алюминия качестве темплата // Сборник тезисов докладов. XII Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности.

Приоритетная проблема – наноматериалы и нанотехнологии. Москва-Клязьма. 21-25 апреля 2008 года. С. 78.

11. Pogosian A.C., Krasilnikova O.K., Serebryakova N.V. Synthesis of carbon nanotubes with monolytic porous alumina as template // Abstr. 6th International Mesotstructured Materials Symposium IMMS 2008. 8-11 September 2008. Namur. Belgium. P.356

12. Погосян А.С.Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Маркова Е.Б. Получение углеродных наноматериалов с использованием пористого оксигидроксида алюминия // Сборник тезисов докладов. XX Симпозиум «Современная химическая физика». Сочи. 15-26 сентября 2008. С. 18