

УДК 539.2

ГРАФЕНОВЫЕ МИКРОТРУБКИ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ ПОЛИМЕРНОГО ПРЕКУРСОРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Н.А.Попова*, А.И.Драчев*, Г.В.Степанов*, Р.А.Садыков**

* AO «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия

** Институт ядерных исследований РАН, Москва, Россия;

Однослойные графеновые трубы диаметром 0.5-3 мкм, длиной более 1000 мкм были синтезированы в результате термостабилизации и последующей карбонизации мелкодисперсного порошка полиакрилонитрила. Строение и размеры трубок исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, двумерная графеновая структура стенок трубок подтверждена методом рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: графен, однослойные углеродные микротрубы, полиакрилонитрил, термостабилизация, карбонизация

GRAPHENE MICROTUBES DERIVED FROM POLYACRYLONITRILE PRECURSOR

N.A.Popova*, A.I.Drachev*, G.V.Stepanov,* R.A.Sadykov **

*J-SC «State Scientific-Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
Moscow, Russia

** Institute for Nuclear Research of RAS, Moscow, Russia

Single-walled carbon microtubes with diameter of 0.5-3 μm and length of more than 1000 μm were produced by thermostabilization and subsequent carbonization of polyacrylonitrile (PAN) fine powder. Structure and dimensions of tubes were studied by Scanning Electron Microscopy; two-dimensional graphene structure of tube walls were defined by X-ray diffraction.

Keywords: graphene, single-walled carbon microtubes, nanotubes, polyacrylonitrile, thermostabilization, carbonization

1. Введение

Последние десятилетия стремительно развивается область науки, связанная с созданием материала графена – двумерного слоя углерода толщиной в один атом, который может существовать в виде плоских, сферических, сфероидальных и протяженных структур, полых трубок. Всем этим углеродным структурам присущ необычный набор новых физико-химических свойств: сверхмалая плотность, хорошая прочность и уникальные электрические и магнитные свойства, что открывает совершенно новые возможности при производстве миниатюрных полупроводниковых приборов, электрооптических преобразователей, сверхпроводящих и высокопрочных жаростойких композиционных материалов.

Основными, уже хорошо известными методами синтеза однослойных углеродных структур трубчатого строения, являются электродуговой метод [1] и метод лазерной абляции [2], но они не являются экономически целесообразными и применяются, главным образом, для получения углеродных нанотрубок.

Направленному синтезу однослойных углеродных микротрубок (ОУМТ) посвящено небольшое число публикаций, в то время как эти структуры имеют особую перспективу для использования в качестве кап-

сул для хранения металлов и газов, микроканалов для синтеза, адсорбции и транспортировки различных молекул, а также среды для выращивания нейронов. В недавно опубликованных работах в качестве пре-курсора для получения углеродных нано- и микротрубок используют полимерные соединения, главным образом, полиакрилонитрильного строения [3, 4 и 5], однако эти методы предусматривают многостадийный и трудоемкий процесс подготовки полимеров для превращения в полые волокна, включая стадии растворения, формования волокон или трубок из прядильного раствора, диспергирования, осаждения, осушки, измельчения, фракционирования и др.

В данной работе авторами предложен новый технологически простой метод синтеза однородных по толщине ОУМТ и имеющих длину более 1000 мкм.

2. Экспериментальная часть

В работе использовали полиакрилонитрил (ПАН), полученный методом суспензионная полимеризации, представляющий собой сополимер нитрила акриловой кислоты и метилового эфира акриловой кислоты, в соотношении 97,5:2,5. Порошок ПАН подвергали термической циклизации нагреванием в окислительной атмосфере при температуре 200-250 °C последующей карбонизации в течение 10 минут при 1500 °C в атмосфере инертного газа.

Упорядоченную атомарную структуру образцов изучали на рентгеновском монокристальном дифрактометре STOE IPDS (Германия). Дифракционную картину получали при прохождении через исследуемый пленочный образец тонкого пучка рентгеновского излучения длиной волны $\text{MoK}_\alpha = 0.709 \text{ \AA}$. диаметр поперечного сечения пучка 500 мкм, шаг смещения 10 мкм. Анализ экспериментальных результатов проводили с учетом базы международного центра дифракционных данных ICDD. Морфологию и атомарный состав образцов исследовали в электронном сканирующем микроскопе Philips SEM505, модернизированном системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M, и оснащенном системой элементного микроанализа EDAX с энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li) тип SEM10.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 и 3 приведены микрофотографии исходного порошка ПАН, ПАН после стадии термообработки на воздухе и последующей карбонизации. Исходный полимер представляет собой высокодисперсный порошок с размером гранул 0,3-0,8 мкм (рис. 1). После термического окисления (рис. 2) морфология порошка практически не изменяется, размер сферических частиц немного уменьшается и составляет 0,2-0,5

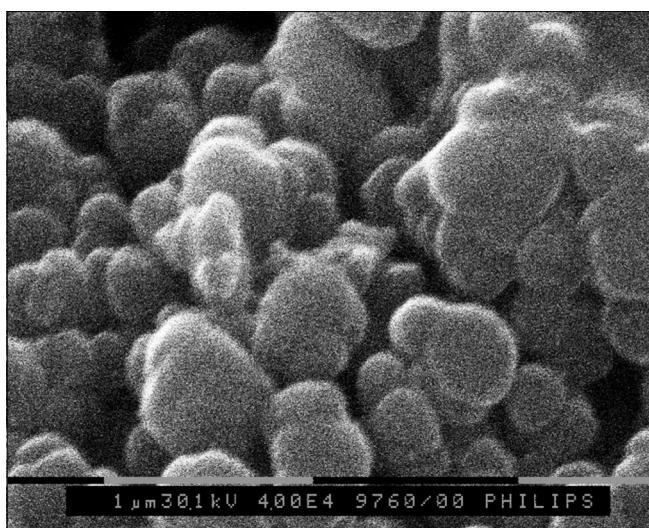


Рис.1. Электронная микрофотография исходного порошка ПАН
Scanning electron microscope (SEM) image of initial PAN powder

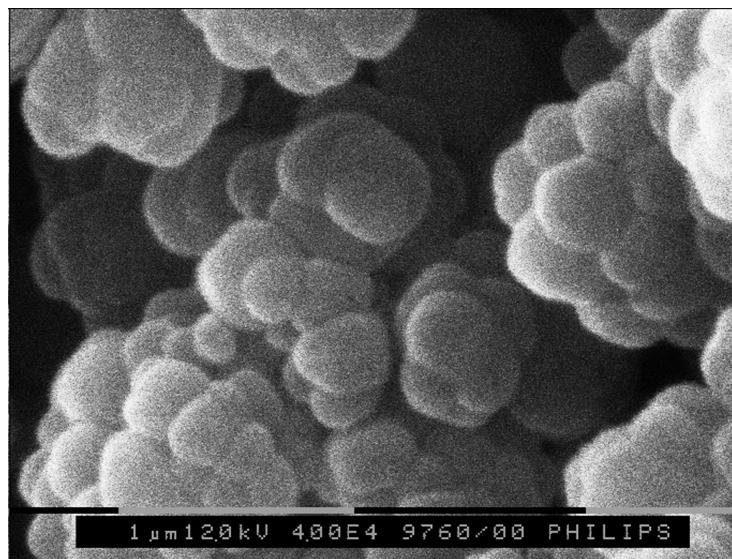


Рис. 2. Электронная микрофотография ПАН после термической стабилизации.
SEM image of PAN after thermostabilization.

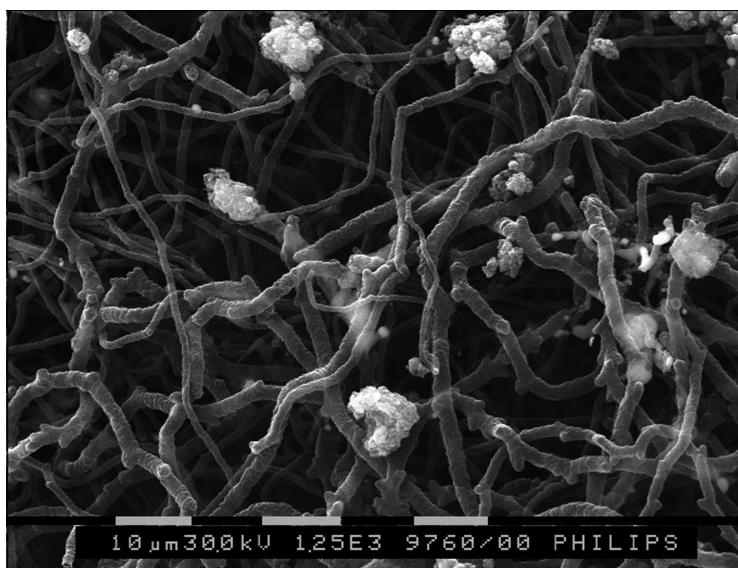


Рис. 3. Электронная микрофотография ПАН после карбонизации
SEM image of PAN after carbonization

мкм, что связано с реакциями окислительной дегидратации и внутримолекулярной циклизации полимера, приводящим к уплотнению его структуры и соответствующим изменениям элементного состава (см. табл.).

После окончания эксперимента получали образец представляющий собой объемный пористый материал (типа рыхлого войлока) длиной более 2 см, шириной около 5 мм, толщиной около 2 мм (рис. 4). При препарировании образец не рассыпается, при перемещении по поверхности сохраняет форму и размер. По данным СЭМ и микроэлементного анализа полученный материал состоит из углеродных трубчатых структур, плотно переплетенных между собой в беспорядочную сеть, в межволоконных пространствах которой присутствуют в незначительных количествах вкрапления сажи (рис. 3). Диаметр трубчатых образований составляет 0,5-3 мкм, а длина, по нашим оценкам, более 1000 мкм. Они представляют собой полые трубы, торцы которых открыты или закрыты полусферическими головками (рис. 5, 6). Поверхность трубок не является гладкой, а проявляет выраженную морфологию «мятой бумаги», связанную, вероятно, с наличием структурных дефектов (рис. 7).

Таблица

Данные элементного микроанализа образцов ПАН в процессе термического окисления и карбонизации

№	Материал	Содержание элементов, % мас.			
		C	N	O	
1	ПАН исходный	74,0	23,3	2,7	
2	ПАН после термического окисления	71,4	18,1	10,5	
3	ПАН после карбонизации	Углеродные трубчатые структуры	98,7	-	1,3
		Вкрапления сажи	99,0	-	1,0

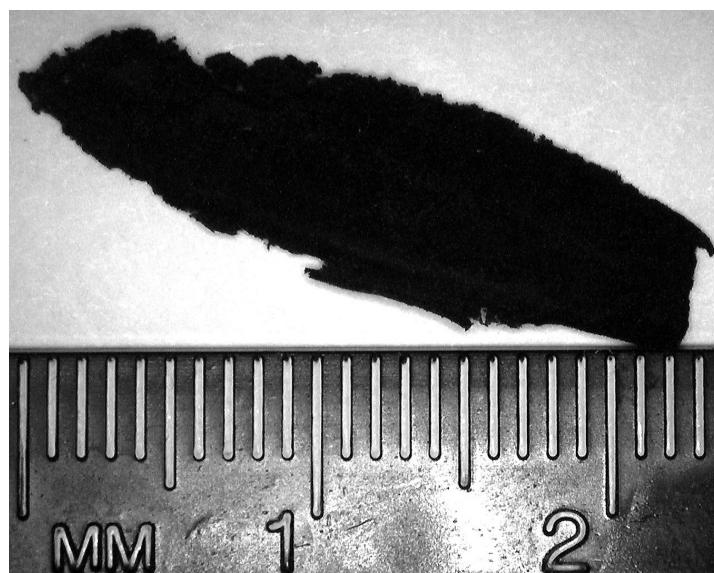


Рис. 4. Внешний вид образца после карбонизации
The appearance of a sample after carbonization

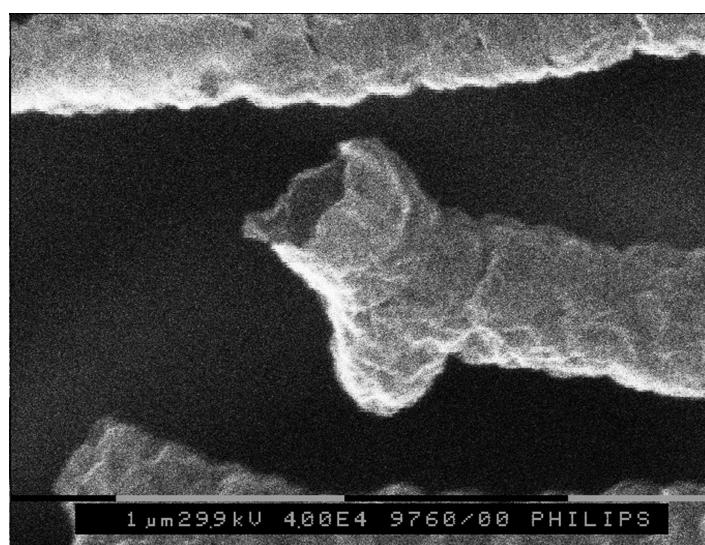


Рис.5. Электронная микрография нанотрубок (СЭМ)
SEM image of nanotubes

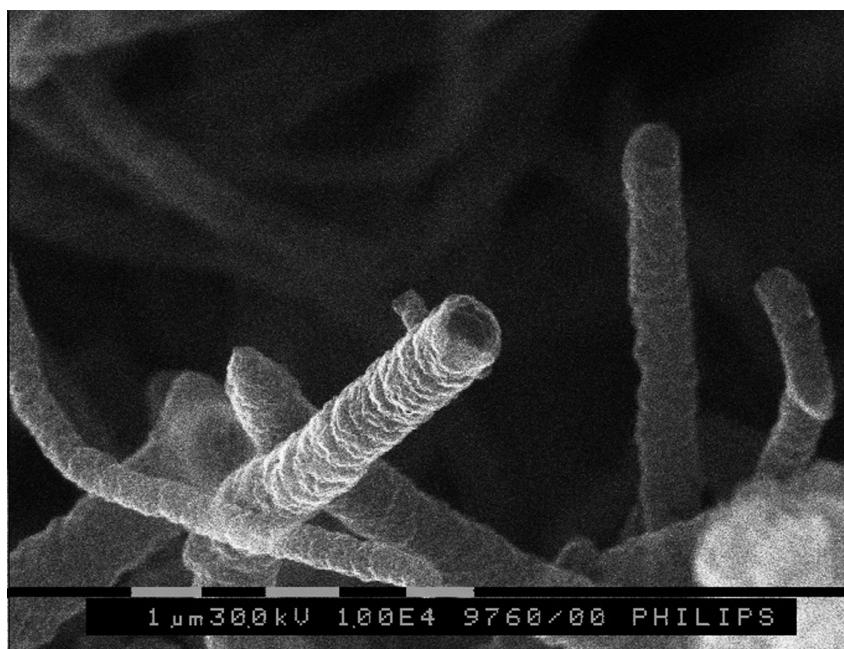


Рис.6. Электронная микрофотография волокнистых структур после карбонизации ПАН
SEM image of fibrous structures after PAN carbonization.

По данным рентгеновской дифракции синтезированный материал не имеет дифракционной картины, характерной для объемных графитоподобных структур, состоящих из двух и более упорядоченных графеновых слоев, например таких, как многостенные углеродные нанотрубки. В частности на дифрактограмме полностью отсутствует характерный для углеродных структур, близких к структуре графита, наиболее

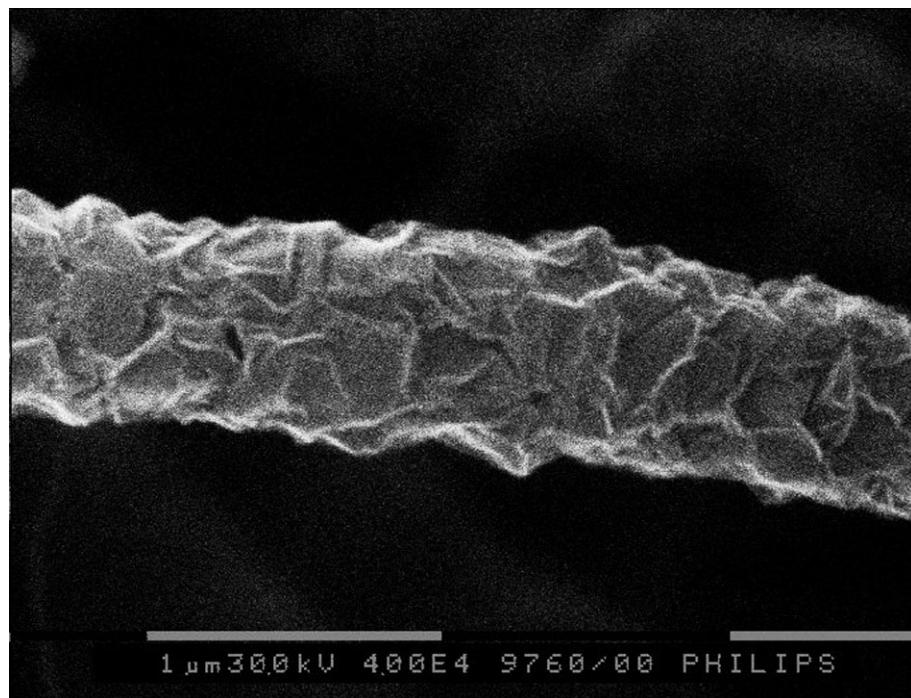


Рис.7. Электронная микрофотография полых трубок после карбонизации ПАН. SEM image of hollow tubes after PAN carbonization

интенсивный рефлекс от периодических плоскостей в направлении 002 в гексагональной упаковке. Этот факт указывает на то, что основу синтезированного материала составляют однослойные углеродные микротрубки.

Интересным представляется тот факт, что образование волокнистый структур из мелкодисперсного порошка ПАН происходит самостоятельно, без предварительного формования полимерного прекурсора.

4. Выводы

Экспериментально показана возможность спонтанного формирования полых однослойных углеродных трубок из твердых сферических частиц стабилизированного полиакрилонитрила в процессе его карбонизации. Получен углеродный материал, состоящий, преимущественно, из графеновых трубок диаметром 0,5-3 мкм и длиной более 1000 мкм. Благодаря технологической простоте и доступности исходного сырья описанный метод может явиться основой для разработки технологии получения

- Авторы выражают особую благодарность начальнику лаборатории «Технология получения оксидных керамокомпозитов» АО «ГНИИХТЭОС», кхн Рабиновичу Р.А. за оказанную помощь при проведении данного исследования.

Библиографический список

1. S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon», *Nature*, 1991, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58.
2. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, «Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization», *Chemical Physics Letters*, vol. 243, no. 1-2, pp. 49–54, 1995.
3. J. Liu, J. Xu, «Method for preparing carbon nanotube or carbon microtube», *US 8945501*, 2015
4. J. Liu, J. Xu, «Method for preparing carbon nanotube or carbon microtube», *US 20140027678*, 2014
5. J. Lennhoff, «Carbon and electrospun nanostructures», *US 20050025974*, 2004

References

1. S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon», *Nature*, 1991, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58.
2. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, «Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization», *Chemical Physics Letters*, vol. 243, no. 1-2, pp. 49–54, 1995.
3. J. Liu, J. Xu, «Method for preparing carbon nanotube or carbon microtube», *US 8945501*, 2015
4. J. Liu, J. Xu, «Method for preparing carbon nanotube or carbon microtube», *US 20140027678*, 2014
5. J. Lennhoff, «Carbon and electrospun nanostructures», *US 20050025974*, 2004

Сведения об авторах

Н.А. Попова¹: канд. хим. наук, вед. научный сотрудник АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия;
popova-n@yandex.ru, тел +7(916) 7357160;

А.И. Драчев: канд. физ.-мат. наук, вед. научный сотрудник АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия;
nano-tech@mail.ru , тел +7(985) 1389918.

Г.В. Степанов: начальник сектора АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия;
gstepanov@mail.ru, тел 7(926) 5286047.

Р.А. Садыков: канд. физ.-мат. наук, заведующий сектором Института ядерных исследований, РАН,
Москва, Россия;
rasad49@inbox.ru, тел 7(926) 8839134.

¹ Контактное лицо