

Структура и адсорбционные свойства аморфного линейно-цепочечного углерода

О. Ю. Нищак^а, Н. Ф. Савченко, В. В. Хвостов, М. Б. Гусева,
А. Ф. Александров, С. М. Коржов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра физической электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: ^аnishchak@gmail.com

Статья поступила 26.05.2011, подписана в печать 27.07.2011

Представлены результаты исследования высокоэффективного углеродного адсорбента на основе линейно-цепочечного углерода методами инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновского микроанализа и рентгеновской дифракции. Изучена структура и свойства аморфного линейно-цепочечного углерода.

Ключевые слова: линейно-цепочечный углерод, наноматериал, адсорбция.

УДК: 539.21:547.31. PACS: 61.46.-w; 81.05.U-.

Введение

Углерод уникален многообразием форм, различающихся структурной организацией и широким спектром свойств, которыми обладают различные материалы на его основе.

Неудивительно, что интерес к этому элементу все возрастает, получены новые материалы, как то алмазные пленки, фуллерены, нанотрубки и множество других.

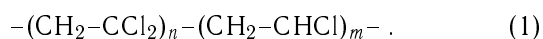
В настоящее время активно ведутся исследования наноструктурных углеродных материалов. С физической точки зрения это — новые объекты, обладающие весьма специфическими свойствами. Так, известны высокие показатели по адсорбции водорода у нанотрубок [1] — квазиодномерных систем. В этой связи весьма перспективен линейно-цепочечный углерод (ЛЦУ), который представляет собой одномерную систему цепочек, организованных на основе sp^1 -связи [2]. Его можно рассматривать как предельный случай нанотрубок, когда диаметр нанотрубки стремится к диаметру атома углерода (при этом происходит переход, связанный с изменением типа химической связи с sp^2 на sp^1).

В настоящей работе представлены результаты исследования высокоэффективного углеродного адсорбента на основе ЛЦУ: приводятся данные ИК- и КР-спектроскопии, рентгеновского микроанализа и рентгеновской дифракции, а также экспериментальные исследования адсорбционных свойств.

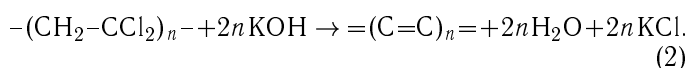
Существуют различные технологии получения ЛЦУ. Наилучшие адсорбционные свойства показал аморфный ЛЦУ, получаемый низкотемпературной карбонизацией поливинилиденгалогенидов [3]. Синтез такого материала возможен в виде порошка, нитей, волокна, ткани.

1. Методика получения аморфного ЛЦУ

В качестве прекурсора использовалось волокно сополимера поливинилиденхлорида (ПВДХ) и поливинилхлорида (ПВХ) в виде ваты со следующей структурной формулой:



Для получения углеродного волокна применялась химическая реакция дегидрогалогенирования прекурсора:



Сополимер (1) помещается в раствор щелочи, и в процессе реакции от молекулы полимера отщепляются атомы хлора и водорода, в результате чего цепочка становится углеродной. Продукт реакции представляет собой волокно черного цвета, состоящее из углеродных нитей диаметром 10 мкм и длиной до десятков сантиметров.

В ходе химической реакции раствор соединения щелочного металла приобретал темно-коричневый, почти черный цвет, что свидетельствует об образовании в нем тяжелых органических фракций, которые часто адсорбируются на поверхности углеродного волокна уже в процессе химического превращения.

Для удаления остатков органического раствора, использовавшегося в химической реакции, дегидрогалогенированное волокно тщательно промывалось сначала в спирте, а затем в дистиллированной воде, после чего подвергалось термическому отжигу. Отжиг производился от комнатной температуры до 500°C ступенчато с интервалом 100°C. До 300°C образцы отжигались в атмосферных условиях. При температуре около 350°C аморфный ЛЦУ начинает гореть, поэтому при более высоких температурах использовался вакуумный отжиг (10^{-3} торр).

2. Методика исследования материала

Химический состав образцов исследовался методом рентгеновского микроанализа для химического анализа на рентгеновском анализаторе «Oxford technologies».

ИК-спектры снимались на ИК фурье-спектрометре фирмы «Bgsucker» в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} .

Спектры комбинационного рассеяния снимались спектрометром «Jobin Yvon» с длиной волны излучаемого света $\lambda = 4848 \text{ \AA}$.

Рентгеноструктурные исследования выполнялись на модифицированном рентгеновском дифрактометре

«Дрон-4» с рентгеновской трубкой Cu-K α (длина волны $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$).

Адсорбционные свойства полученного материала исследовались на различных стадиях термической обработки. Сразу после отжига углеродный материал взвешивался и помещался в камеру с насыщенными парами бензола при комнатной температуре и атмосферном давлении. Последующие взвешивания производились через определенные интервалы времени выдержки его в атмосфере паров бензола. По изменению массы образца вычислялась величина адсорбции. Десорбция бензола измерялась взвешиванием через интервалы времени 10–15 мин в течение 6 ч.

3. Результаты исследований

3.1. Химический микроанализ

На рис. 1 представлены спектры исходного образца, образца после дегидрогалогенирования и термического отжига, интенсивности нормируются на интенсивность максимального пика для каждого образца. В спектре прекурсора наблюдаются пики, характерные только для хлора и углерода. После дегидрогалогенирования пик хлора сильно понижается (по сравнению с углеродным пиком), что свидетельствует об уменьшении доли хлора в образце в ходе реакции дегидрогалогенирования. Также после химической реакции появляются пики, отвечающие наличию в образце калия и кислорода, что соответствует логике химической реакции. После отжига интенсивность пика углерода существенно превышает интенсивности других пиков.

Анализ полученных спектров производился компьютером автоматически с учетом чувствительности метода к различным атомам. Результаты химического микроанализа образцов приведены в табл. 1. В исходном волокне содержание хлора составляет 20.6%, тогда как

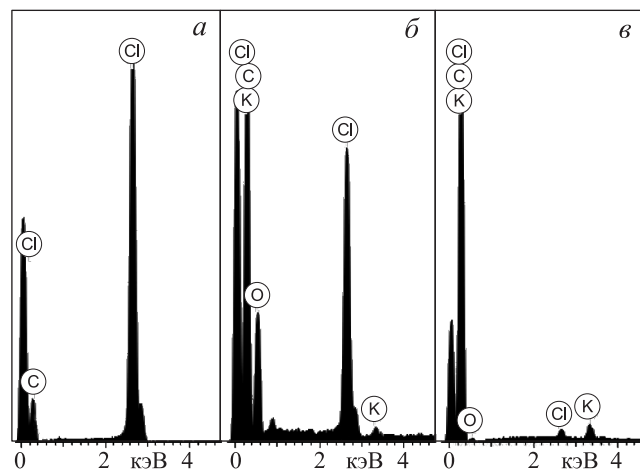


Рис. 1. Химический анализ образцов: а — исходный образец; б — после дегидрогалогенирования; в — после термического отжига

Таблица 1

Химический микроанализ образцов

Образец	Содержание, %			
	C	Cl	K	O
Исходное волокно	79.4	20.6	—	—
После дегидрогалогенирования	97.0	2.0	0.1	0.9
После термического отжига	99.4	0.4	0.1	0.1

после дегидрогалогенирования содержание хлора $\sim 2\%$. Содержание углерода в исходном образце составляет 79.4%, после дегидрогалогенирования оно увеличивается до 97.9%, а после отжига материал становится практически полностью углеродным.

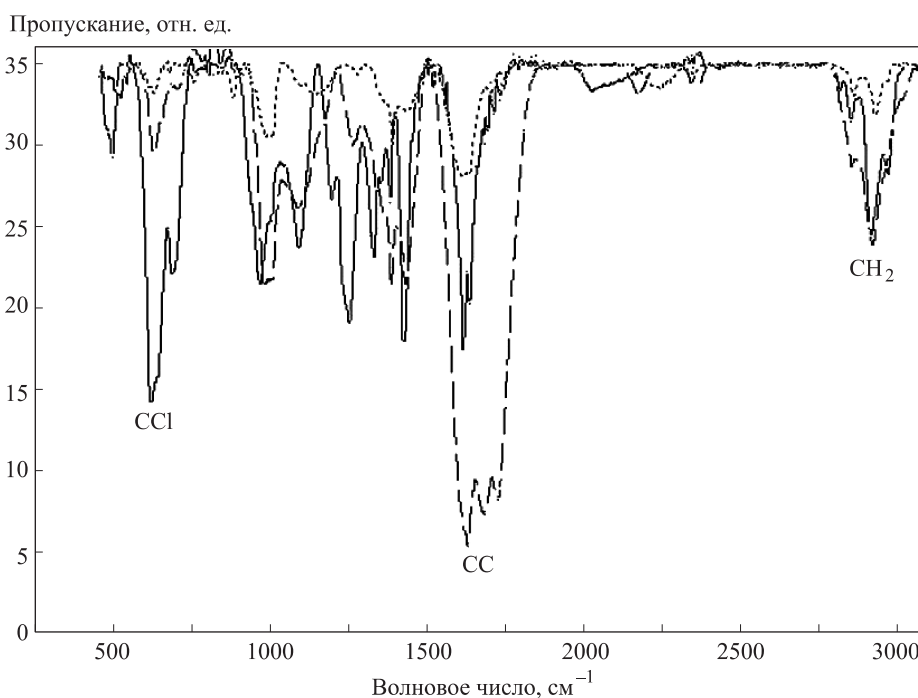


Рис. 2. ИК-спектры исходного образца, образца после дегидрогалогенирования и после термического отжига

3.2. ИК-спектроскопия

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходного ПВДХ-волокна, волокна после дегидрогалогенирования и термической обработки в вакууме. Для исходного волокна (сплошная линия) характерны пики поглощения на частотах 615, 693 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей C-Cl; 2850–2990 см^{-1} — колебания связей C-H₂ [4, 5]. После дегидрогалогенирования (пунктирная линия) пики поглощения, соответствующие колебаниям связей C-Cl, существенно уменьшаются. После отжига (штрихпунктирная линия) интенсивность линии поглощения связей C-Cl падает еще сильнее, а также уменьшается пик поглощения, соответствующий связям C-H₂. Двойная C=C-связь соответствует частоте около 1600 см^{-1} . Появление пиков при 2100–2200 см^{-1} свидетельствует о появлении полииновых связей. Это означает, что в исследуемом материале образуются тройные C≡C-связи.

В табл. 2 представлено соотношение интенсивностей соответствующих пиков поглощения C-Cl и C-H₂-связей, интенсивность пика поглощения C-Cl-связи в образце до обработки принята за единицу. В ходе реакции дегидрогалогенирования из прекурсора удаляется большая часть хлора, а в результате последующего отжига уменьшается и концентрация водорода. Этот результат хорошо согласуется с данными химического анализа.

Таблица 2

Соотношение пиков поглощения связей C-Cl и C-H₂

Образец	Относительные интенсивности пиков поглощения	
	C-Cl	C-H ₂
До обработки	1	0.52
После дегидрогалогенирования	0.26	0.52
Отжиг в вакууме при 400°C	0.09	0.14

3.3. КР-спектроскопия

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния образцов после дегидрогалогенирования и низкотемпературного отжига. При анализе спектров производилось вычитание фона, а затем — разложение максимумов на гауссовы составляющие, указывающие на наличие того или иного типа связей.

Спектры имеют три основных пика, соответствующих различным типам связи атомов углерода. Наиболее сильный и широкий пик с максимумом в области 1350 см^{-1} не содержит информации о типе связи ($sp^2 + sp^3$). Пик 1600 см^{-1} отвечает sp^2 -типу связи и в процессе отжига уменьшается. На наличие sp^1 -гибридизованного углерода указывает пик 2200 см^{-1} , доля которого после отжига увеличивается.

Из полученных результатов следует, что после дегидрогалогенирования и термического отжига получается углеродный материал с высокой долей sp^1 -связей.

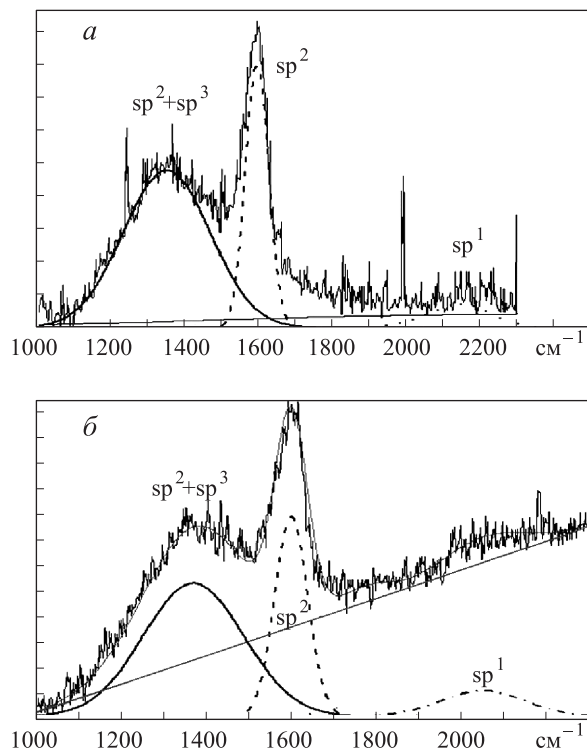


Рис. 3. КР-спектры: а — после дегидрогалогенирования, б — после низкотемпературного отжига

3.4. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ является основным методом, позволяющим исследовать структуру различных углеродных материалов [6, 7].

Методом рентгеновской дифракции исследовались образцы на всех стадиях формирования углеродного материала: после химической обработки и всех стадий последующего отжига. Были получены рентгеновские дифрактограммы образцов до термической обработки и после отжига на воздухе при температурах 100, 200 и 300°C и в вакууме при 400 и 500°C.

На рис. 4,а представлена рентгеновская дифрактограмма образца до и после термического отжига на воздухе. Дифракционная картина для образца до отжига представляет собой широкое плато, охватывающее диапазон от 7.5 до 10 Å, а также два пика 3.7 и 4.7 Å. Отжиг в атмосфере при 100°C не приводит к каким-либо значительным структурным изменениям. Последующий отжиг при 200°C приводит к тому, что пик при 10 Å практически пропадает, а пики 3.7 и 4.7 Å сливаются в один.

На рис. 4,б представлена рентгеновская дифрактограмма образцов после отжига на воздухе при 300°C и последующего вакуумного отжига при 400 и 500°C. В спектре присутствует характерное расстояние 4.1 Å, эта величина соответствует характерному расстоянию между цепочками в плотной гексагональной упаковке ЛЦУ. Также наблюдается небольшой широкий пик в области 9 Å.

Следует отметить, что на дифрактограммах, приведенных на рис. 4, не наблюдается максимумов интенсивности высшего порядка, т.е. с большими координатами $1/d$, что свидетельствует об отсутствии

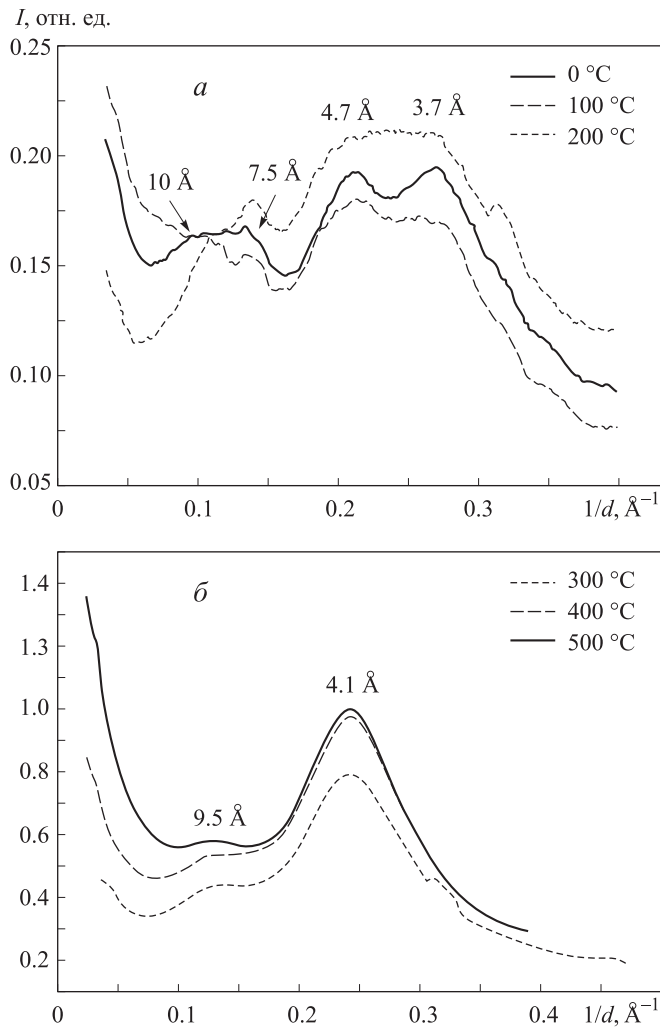


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образцов: а — до термической обработки и после отжига на воздухе при 100 и 200 °С, б — после отжига на воздухе при 300 °С и последующего вакуумного отжига в течение 20 мин при 400 и 500 °С

в полученном материале дальнего порядка, т.е. большей степени аморфности.

4. Адсорбция бензола

Как показали исследования, адсорбционные свойства аморфного ЛЦУ возрастают в несколько раз после вакуумного отжига при температуре 400 °С по сравнению с отжигом при более низких температурах, а при дальнейшем увеличении температуры отжига практически от нее не зависят.

На рис. 5 представлена кинетика адсорбции бензола аморфным ЛЦУ, отожженным в вакууме при температуре 400 °С. Количество адсорбированного вещества экспоненциально приближается к максимальной адсорбционной способности. Максимальная величина адсорбции на полученном аморфном ЛЦУ по бензолу составляет ~600 мг/г. Циклы адсорбции и десорбции хорошо повторяются (через 5 и 10 дней в разных циклах достигаются практически одинаковые величины адсорбции бензола аморфным ЛЦУ), что свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов.

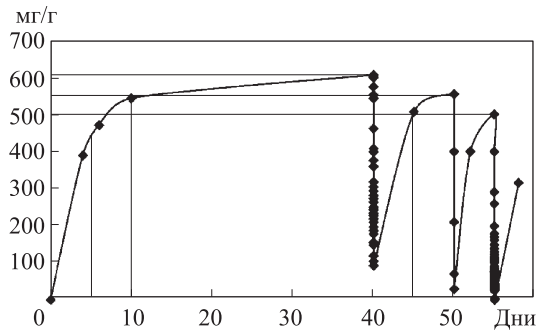


Рис. 5. Кинетика адсорбции бензола аморфным ЛЦУ после вакуумного отжига при температуре 400 °С

Коммерческие образцы активированных углей имеют адсорбционную способность по бензолу 180–200 мг/г. Температура активации достигает 900 °С. Аналогичная адсорбционная способность материала на основе ЛЦУ достигается уже в результате отжига при температуре 300 °С. При оптимальной температуре отжига 400 °С максимальная адсорбционная способность по бензолу достигает величины 450–600 мг/г.

Таким образом, адсорбционная способность полученных в работе волокнистых адсорбентов на основе аморфного ЛЦУ по бензолу более чем в два раза превышает величину адсорбционной способности промышленно производимых активированных углей.

Заключение

Показано, что исследуемый материал представляет собой аморфный ЛЦУ, состоящий из разориентированных цепочек на основе sp^1 -связей, находящихся на характерном расстоянии 4 Å друг от друга. Установлено, что аморфный ЛЦУ проявляет высокие адсорбционные свойства. Формирование оптимальной структуры адсорбционного материала на основе ЛЦУ происходит при температуре 400 °С в условиях вакуумного отжига, при этом максимальная адсорбционная способность по бензолу достигает 600 мг/г, что более чем в два раза превышает величину адсорбционной способности промышленно производимых активированных углей.

Список литературы

1. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.L. // Science. 1999. **285**. P. 91.
2. Бабаев В.Г., Новиков Н.Д., Гусева М.Б. и др. // Нанотехнологии: разработка, применение. 2010. № 1. С. 53.
3. Александров А.Ф., Бабаев В.Г., Гусева М.Б. и др. Углеродный материал и способ его получения: Патент на изобретение № 2261944. Приоритет изобретения 29 декабря 2003 г. Зарегистрировано в Гос. реестре 10 октября 2005.
4. Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Савченко Н.Ф. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 12. С. 117.
5. Aladekomoand J.B., Bragg R.H. // Carbon. 1990. **28**, N 6. P. 897.
6. Беленков Е.А. // Известия Челябинского научного центра. 2000. № 4. С. 70.
7. Беленков Е.А., Яковлев Д.В. // Изв. Челябинского науч. центра. 2001. № 2. С. 38.

Structure and adsorbtion properties of amorphous linear-chain carbon**O. Yu. Nishchak^a, N. F. Savchenko, V. V. Khvostov, M. B. Guseva, A. F. Aleksandrov, S. M. Korjov***Department of Physical Electronics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.**E-mail: ^anishchak@gmail.com.*

The paper presents the results of investigation of high-performance carbon adsorbent based on linear-chain carbon by infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray microanalysis and X-ray diffraction. The structure and properties of amorphous linear-chain carbon is studied.

Keywords: linear-chain carbon, nanomaterial, adsorbtion.

PACS: 61.46.-w; 81.05.U-.

Received 26 May 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2011).

Сведения об авторах

1. Нишак Олеся Юрьевна — аспирант; тел.: (495) 939-29-53, e-mail: nishchak@gmail.com.
2. Савченко Наталья Федоровна — канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; тел.: (495) 939-29-53, e-mail: n.f.savchenko@gmail.com.
3. Хвостов Валерий Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-29-53, e-mail: vkhv@yandex.ru.
4. Гусева Мальвина Борисовна — докт. физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-29-53.
5. Александров Андрей Федорович — докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (495) 939-74-25.
6. Коржов Сергей Михайлович — ст. инженер; тел.: (495) 939-29-53.