

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ**

*Н. В. Павелко, Г. Ю. Сименюк, Т. С. Манина, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов<sup>1</sup>, Ю. А. Захаров*

**OBTAINING NANOSTRUCTURED METAL-CARBON COMPOSITES ON THE BASIS OF CARBON MATRICES**

*N. V. Pavelko, G. Yu. Simenyuk, T. S. Manina, V. M. Pugachev, V. G. Dodonov, Yu. A. Zakharov*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007 – 2013 годы» по проекту № 14.513.11.0059 и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по проекту № 14.B37.21.0081, с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования Кемеровского научного центра СО РАН.*

Наноструктурированные золото-углеродные композиты были получены восстановлением  $\text{HAuCl}_4$  гидразин гидратом в порах матрицы. Размер частиц золота 15 – 40 нм в соответствии с методом РФА.

Nanostructured gold carbon composites have been obtained by reduction of  $\text{HAuCl}_4$  with hydrazine hydrate in pores of carbonic matrix. The size of gold particle was 15 – 40 nm according to XRD method.

**Ключевые слова:** металл-углеродные композиты, нанотехнология, наночастицы Au на углероде.

**Keywords:** metal-carbon composites, nanotechnologies, nanosize Au particles on carbon.

В настоящее время усиливается научный и практический интерес к созданию чистых, регулярно сформированных наноструктурированных металл-углеродных композитов (НМУК). Это связано с проявлением размерных эффектов, изменяющих свойства наночастиц металла, – магнитные, что проявляется в металле при достижении критического размера частиц [1], электрохимические (увеличение активности которых происходит за счет увеличения площади поверхности [2]), что важно для использования последних в качестве электродов в конденсаторах, каталитические [3] и другие. Получение наноструктурированных металл-углеродных композитов, чистых, регулярно построенных, с заданными функциональными свойствами, морфологией, составом – сложный многоступенчатый процесс. Наиболее распространенными способами получения наночастиц металла на поверхности углеродной матрицы являются парофазное осаждение (CVD) [4 – 6], пиролиз [7; 8], электронно-лучевое воздействие [9], химическое восстановление с ультразвуковой стабилизацией [10], карбонизация [11 – 13], восстановление в токе водорода [6, 14]. Однако, как правило, имеющиеся методы получения либо требуют сложного аппаратного обеспечения и, следовательно, являются дорогостоящими,

либо целевые продукты не структурированы и содержат большое количество примесей. Поэтому актуальным является поиск простого способа получения НМУК и в то же время химически чистого. Данная работа является одной из первых в этом направлении, так как получение химически чистых, регулярно построенных НМУК на основе углеродных матриц практически не освещено.

Целью данной работы является получение наноструктурированного металл-углеродного композита (НМУК) методом жидкофазного восстановления тетрахлороаурата (III) водорода (золотохлористоводородной кислоты (ЗХВК)) в порах углеродной матрицы.

Получение металл-углеродного нанокompозита проводили восстановлением золотохлористоводородной кислоты гидразингидратом (ГГ) на пористом углеродном материале (ПУМ) «Карбонизат» [16], разработанном в ИУХМ СО РАН.

Карбонизат СС-2.0 представляет собой обеззолненный мезопористый углеродный материал, полученный высокощелочной обработкой низкосортных слабоспекающихся каменных углей марки СС и обладающий удельной поверхностью  $1036 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , общим объемом пор  $0,83 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  (табл. 1).

Таблица 1

**Характеристика и элементный состав пористой углеродной матрицы СС-2.0**

$S_{уд}$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{пор\ общ}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{мез}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{микро}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{пор\ ср}$ $\text{нм}$	Элемент, масс %					
					C	O	S	K	Ca	Ti
1036	0,83	0,72	0,11	2,4	87,2	10,58	1,21	0,5	0,12	0,37

Используемые реактивы:  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ЧДА); гидразингидрат  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (64%  $\text{N}_2\text{H}_4$  (ХЧ)); гидроксид натрия  $\text{NaOH}$  (ЧДА).

Получение композитов с содержанием золота 5 – 10 масс % осуществлялось по разным методикам:

1. Восстановление ЗХВК проводилось гидразингидратом при различных температурах.

2. Восстановление ЗХВК самой пористой углеродной матрицей СС-2.0.

1. Навеску ПУМ СС-2.0 пропитывали по влагеомкости капельным методом водным раствором ЗХВК и выдерживали при температурах 5 – 20° С. После пропитки образец отмывали и сушили на воздухе. Далее проводили восстановление полученного полупродукта щелочным раствором гидразина. После восстановления образец промывали и отфильтровывали. Образец сушили в термощкафе. По данной методике получены образцы 1, 3, 4, которые отличаются температурой процесса и параметрами отмывки.

2. Навеску ПУМ СС-2.0 пропитывали по влагеомкости капельным методом водным раствором ЗХВК при температуре 20° С. Далее полученный образец сушили на воздухе. По данной методике получен образец 2.

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУР). Рентгенографические исследования проводились на аппаратах ДРОН-3 (РФА) и КРМ-1 (МУРР) в медном излучении ( $\lambda_{\text{Cu}}=1,5418 \text{ \AA}$ ). Средние размеры кристаллитов золота рассчитывали по уширению дифракционных профилей Au(111) при 38,19 градусов  $2\theta$  по формуле Шеррера. Функции распределения неоднородностей по размерам (в интервалах 0 – 50 нм и 0 – 500 нм) рассчитывали по кривым малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.

В работе исследовано влияние условий получения НМУК на их размерные характеристики. Рентгенограммы композитов представлены на рис. 1.

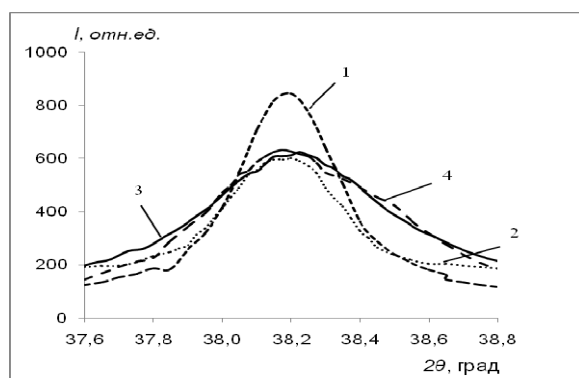


Рис. 1. Рентгенограммы образцов нанокompозитов с выделением основного пика Au(111)

В результате импрегнирования пористой углеродной матрицы раствором золотохлористоводородной кислоты он может проникать как в поры углеродной матрицы, так и находиться на внешней поверхности. Далее проводили восстановление ЗХВК до металлического золота.

В первой серии экспериментов проводили восстановление  $\text{HAuCl}_4$  гидразингидратом в щелочной среде (рис. 1, обр. 1). Согласно рентгенограмме, золотохлористоводородная кислота полностью восстанавливается до металлического золота. Размер кристаллитов

металлического золота, рассчитанный по уширению пика Au(111), составил 35 – 40 нм.

Из литературных данных известно, что активированный углерод способен восстанавливать ЗХВК до металлического золота.

Нами также был проведен эксперимент для определения восстановительной способности пористой углеродной матрицей СС-2.0 по отношению к ЗХВК при различных температурах (20 и 60° С). Установлено, что даже при комнатной температуре в течение суток происходит практически полное восстановление ЗХВК до металлического золота (рис. 1, обр. 2). Нами было предположено, что восстановительная способность матрицы, в основном, обусловлена функциональными группами (карбоксильными, карбонильными, фенольными и др.). Это может быть объяснено тем, что многие органические кислоты (щавелевая, лимонная и др.), соединения с фенольными группами (гидрохинон, пирогаллол, резорцин), альдегиды (формальдегид, глюкоза – углевод с карбонильной группой) способны восстанавливать соединения золота до металлического золота. Средний размер кристаллитов металлического золота составил 30 – 35 нм.

Меньшая интенсивность полос обусловлена тем, что содержание золота в образце 1 – 10 %, в остальных случаях – не более 5 %. Более высокая дисперсность может быть обусловлена как уменьшением содержания золота, а следовательно, уменьшением агломерации, так и более низкой температурой процесса.

Так как дисперсность металлического золота недостаточно высокая, что может быть обусловлено образованием агломератов на внешней поверхности углеродной матрицы и в более крупных мезо- и макропорах, нами была проведена серия экспериментов с отмывкой избытка ЗХВК с внешней поверхности матрицы. В результате, основная часть ЗХВК должна остаться в порах, откуда вымывание идет гораздо медленнее.

На рис. 1 приведены также рентгенограммы образцов 3 и 4, полученных восстановлением золотохлористоводородной кислоты преимущественно в порах углеродной матрицы при 0 – 5° С и 20 – 25° С соответственно. Для преимущественного заполнения пор по сравнению с восстановлением на внешней поверхности матрицы, после пропитки избыток ЗХВК удаляли с поверхности промывкой ацетоном. На рентгенограммах видно значительное уширение дифракционных профилей по сравнению с рентгенограммами образцов 1 и 3. Следовательно, средний размер кристаллитов золота значительно уменьшился (до 15 – 20 нм).

На рис. 2 и 3 приведены функции распределения частиц по размерам в области наименьших размеров (до 50 нм) и в области наибольших размеров (до 500 нм) соответственно.

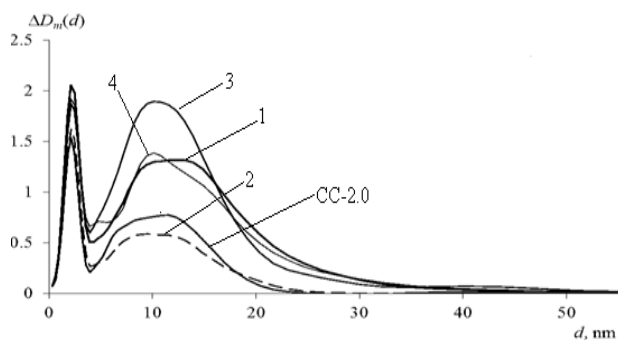


Рис. 2. Функции распределения неоднородностей по размерам в исходной пористой углеродной матрице CC-2.0 и в полученных композитах в области наименьших размеров частиц (до 50 нм)

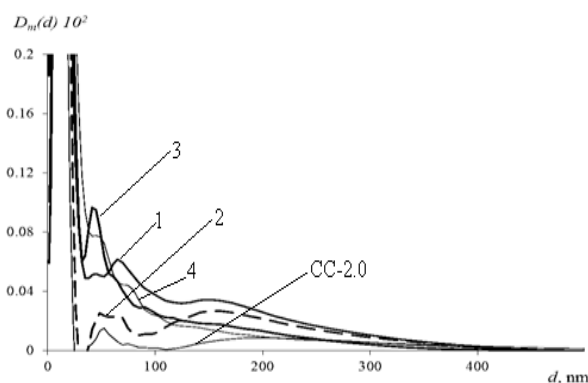


Рис. 3. Функции распределения неоднородностей по размерам в исходной пористой углеродной матрице CC-2.0 и в полученных композитах в области наибольших размеров частиц (до 500 нм)

### Литература

1. Чесноков, Б. Н. Приготовление металлосодержащих углеродных материалов из расширенных графитов и растворов целлюлозы / Б. Н. Чесноков, Н. В. Микова, Н. М. Кузнецов // IV Междунар. конф. Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология («Композит-2007»). – Саратов, 3 – 6 июля 2007. – Саратов: Изд-во СГТУ, 2007. – С. 404 – 407.
2. Способ получения углеродного анодного материала: пат. № 2370437 Рос. Федерация. – № 2008132593/15: заявл. 06.08.08; опубл. 20.10.09. – Бюл. № 26.
3. Суздаlev, И. П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах / И. П. Суздаlev. – М.: URSS, 2012. – 480 с.
4. Катализатор разложения углеводородов на водород и углеродный материал, и способ его получения: пат. № 2064831 Рос. Федерация. – № 94007546/04: заявл. 01.03.1994; опубл. 10.08.1996. – Бюл. № 23.
5. Металл-углеродный катализатор: пат. № 2096083 Рос. Федерация. – 94017120/04: заявл. 10.05.1994; опубл. 20.11.1997. – Бюл. № 18.
6. Композитный углеродсодержащий носитель и способ его получения: пат. № 2160631 Рос. Федерация. – 99111381/12: заявл. 28.05.1999; опубл. 20.12.2000. – Бюл. № 28.
7. Чесноков, В. В. Особенности механизма образования углеродных нанонитей с различной кристаллографической структурой из углеводородов на катализаторах содержащих металлы подгруппы железа / В. В. Чесноков, Р. А. Буянов // Критические технологии. Мембраны. – 2005. – № 4(28). – С. 75 – 79.
8. Sajitha, E. P. Subramanyam. Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon / E. P. Salitha, S. V. Prasad // Carbon. – 2004. – V. 42. – P. 2815 – 2820.
9. Tsai, S. H. A novel technique for the formation of carbon-encapsulated metal nanoparticles on silicon / S. H. Tsai, C. L. Lee, C. W. Chao [et al.] // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 775 – 785.
10. Konno, T. J. Structure and magnetic properties of co-sputtered Co/C thin films / T. J. Konno, K. Shoji, K. Sumiyam [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials/ – 1999. – V. 195. – P. 9 – 18.

Очевидно, что в области меньших размеров неоднородностей МУРР композитов наиболее точно повторяет рельеф матрицы образец 2. Это по всей вероятности обусловлено тем, что время пропитки в данном случае максимальное (более 10 часов, до высыхания образца), в результате ЗХВК лучше проходит в поры. В области больших размеров (более 100 нм) размеры неоднородностей для образца 2 выше вследствие образования на поверхности агломератов золота.

В целом для не отмытых образцов 1 и 2 в области больших размеров неоднородностей (более 100 – 200 нм) интенсивность рассеяния увеличивается, а для отмытых образцов 3 и 4 при размерах частиц (более 200 – 250 нм) функции распределения для композита и для матрицы сливаются. Следовательно, в процессе отмытки с поверхности удаляется часть ЗХВК, в результате на поверхности частиц меньше, они меньше агломерируются и образуется меньше крупных агломератов.

Предполагается, что в композитах 1 и 2 металлическое золото располагается в порах и на поверхности углеродной матрицы. В композитах 3 и 4 преимущественно в порах.

### Заключение

1. Получены нанокompозиты на основе мезопористой углеродной матрицы CC-2.0 восстановлением золотохлористоводородной кислоты гидразингидратом в порах и на поверхности пористого углеродного материала. Содержание золота в композитах 5 – 10 %.

2. На основании данных РФА установлено, что золотохлористоводородная кислота полностью восстанавливается до металлического золота, средний размер кристаллитов металлического золота в нанокompозитах, полученных без предварительной отмытки, составил 30 – 35 нм, а для композитов с предварительной отмыткой ацетоном – 15 – 20 нм.

11. Багдасарова, К. А. Металл-углеродные магнитные нанокompозиты на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / К. А. Багдасарова / Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. Физ. фак. – М., 2008. – 146 с.
12. Seung, J. L. Synthesis of highly stable graphite-encapsulated metal (Fe, Co and Ni) nanoparticles / J. L. Seung, Jung Jongjin, MiAe Kim // J. Mater. Sci. V47 (2012). – P. 8112 – 8117.
13. Cretu, J. A. Demortiere. Electron beam-induced formation and displacement of metal clusters on graphene, carbon nanotubes and amorphous carbon / J. Cretu, A. Rodriguez-Manzo // Carbon. – 2012. – V. 50. – P. 259 – 264.
14. Yang, Xiao Wei. Study on Characterization and Growth Mechanism of Pt/Onion-like Fullerenes Catalyst / Xiao Wei Yang, Guo JunJie, Wang Xiao-Min // Acta Phys. – Chim. Sin., 2006. – V. 22(8). – P. 967 – 971.
15. Манина, Т. С. Переработка низкосортных окисленных углей с получением высокоэффективных углеродных сорбентов / Т. С. Манина, Н. И. Федорова, С. А. Семенова [и др.] // Кокс и химия. – 2012. – № 3. – С. 43 – 46.

#### **Информация об авторах:**

**Павелко Нина Витальевна** – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, 8-904-576-50-11, n-pavelko-n2013@yandex.ru.

**Nina V. Pavelko** – post-graduate student at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

**Сименюк Галина Юрьевна** – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории неорганических наноматериалов Института углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 8 (3842) 36-31-89, galina-simenyuk@yandex.ru.

**Galina Yu. Simenyuk** – Candidate of Chemistry, Researcher at the Laboratory for Inorganic Nanomaterials, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

**Манина Татьяна Сергеевна** – аспирант лаборатории катализа в углехимии Института углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 8 (3842)36-86-97, kuklesh@mail.ru.

**Tatiana S. Manina** – post-graduate student at the Laboratory of Catalysis in Coal Chemistry, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

**Пугачёв Валерий Михайлович** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 58-05-91, vm1707@mail.ru.

**Valery M. Pugachev** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

**Додонов Вадим Георгиевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела КемГУ, 8 (3842) 58-05-91, 233191@mail.ru.

**Vadim G. Dodonov** – Candidate of Physics and Mathematics, Senior Researcher at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

**Захаров Юрий Александрович** – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, 8 (3842) 58-05-91, zaharov@kemsu.ru.

**Yury A. Zakharov** – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.