

ПОЛУЧЕНИЕ Ni/C КОМПОЗИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ НА ПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ

А. Н. Воропай, Р. П. Колмыков, Т. С. Манина, Ч. Н. Барнаков, А. В. Иванов, А. В. Самаров

Ni/C COMPOSITE PREPARATION AND INVESTIGATION OF THE CHARACTERISTICS OF ITS FORMATION ON POROUS CARBON SUPPORT

A. N. Voropay, R. P. Kolmykov, T. S. Manina, Ch. N. Barnakov, A. V. Ivanov, A. V. Samarov

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» по государственному контракту № 14.513.11.0059 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по государственному контракту № 14.B37.21.0081 с использованием оборудования КемЦКП КемНЦ СО РАН.

В работе рассмотрены вопросы получения наноструктурированных металл-углеродных композитов восстановлением наночастиц металла подгруппы железа (никеля) на мезопористом углеродном носителе, имеющем известное распределение пор по размерам. Показано, что формирование металла на углеродном носителе при восстановлении хлорида никеля гидразином в щелочной среде происходит через образование промежуточного продукта – гидроксида никеля. Разработана методика получения никель-углеродных композитов восстановлением металлических наночастиц на поверхности углеродного носителя.

The paper deals with the preparation of nanostructured metal-carbon composite metal nanoparticles by reduction of the iron subgroup (nickel), supported on a mesoporous carbon having a known pore size distribution. It is shown that the formation of metal on the carbon support in the reduction of nickel chloride with hydrazine in an alkaline environment is through the formation of intermediate - nickel hydroxide. A method of nickel-carbon composites preparation by reduction of metal nanoparticles on the surface of the carbon support was developed.

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

Keywords: metal-carbon composites, nanotechnologies, nanosize particles of nickel on carbon.

Получение и изучение наноструктурированных металл-углеродных композитов (НМУК) является весьма актуальной задачей современного химического материаловедения ввиду применения материалов на их основе в различных областях науки и техники: в качестве ионоселективных электродов и электрохимических катодов, электродов суперконденсаторов, магнитных сенсоров, устройств записи и хранения информации, гетерогенных катализаторов. В настоящее время существует достаточно много способов получения НМУК с характерными для каждого недостатками: образование карбидов и оксидов металлов при высоких температурах и использовании металлоорганических соединений в пиролизических методах получения [1 – 15]; дорогое аппаратурное оформление и невозможность получения изотропных систем в CVD-методе [16 – 20]; дорогие реагенты и расходные материалы в методах восстановления водородом с попутной карбонизацией [21; 22; 23].

Целью настоящей работы является исследование возможности получения НМУК пропиткой исходного пористого углеродного материала (ПУМ) раствором соли металла с последующим восстановлением щелочным раствором гидразингидрата и изучение некоторых свойств сформированных таким образом НМУК.

В качестве ПУМ использовали «Кемерит» [24] и «Карбонизат» [25], полученные в ИУХМ СО РАН. Основные характеристики используемых ПУМ приведены в таблице 1.

ПУМ пропитывали водным раствором хлорида никеля (II), затем удаляли избыток пропиточного раствора фильтрованием суспензии и помещали в щелочные растворы гидразингидрата на разные времена: 5 мин (образцы типа Ni/C-1), 10 мин (образцы типа Ni/C-2).

Таблица 1

Характеристики ПУМ

<i>Образец</i>	<i>Общий объем пор, см³/г</i>	<i>Объем мезопор, см³/г</i>	<i>Объем микропор, см³/г</i>
Кемерит	1,24	0,16	1,08
Карбонизат	0,83	0,72	0,11

Для проведения дальнейших исследований синтезировали образцы типа Ni/C-3. Поверхность ПУМ вначале пропитывали раствором хлорида никеля, затем обрабатывали гидроксидом натрия, в результате чего получали ПУМ, поверхность которого была по-

крыта гидроксидом никеля (II). Затем полученный порошок помещали в щелочной раствор гидразингидрата. Получение композитов данного типа проводили с использованием в качестве ПУМ «Карбонизат СС-2.0», который был выбран из-за высокого содержания

мезопор (80 % по объему) и их относительно узкого размерного распределения. Концентрация пропиточного раствора и время протекания синтеза были выбраны на основании результатов порометрического анализа ПУМ. Для данного способа получения НМУК характерны некоторые трудности, например, транспорт реагентов, который может затрудняться при образовании нерастворимых промежуточных продуктов синтеза.

Полученные порошки фильтровались под вакуумом, высушивались в вакуумном сушильном шкафу, затем подвергались физико-химическим исследованиям.

Рентгенографические исследования проводились с использованием дифрактометра «ДРОН-3» и малоуглового рентгеновского дифрактометра «КРМ-1». Микрофотографии исследуемых НМУК и их состав получены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6390 с приставкой jed 2300 для рентгенофлуоресцентного анализа. Спектры электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) были получены на спектрометре Bruker EMX-6/1 micro.

На рис. 1 представлены результаты рентгенографических исследований образцов двух типов: Ni/C-1 и Ni/C-2. При анализе рентгенограмм образцов типа Ni/C-1 определяется преимущественно гидроксид никеля и незначительное количество металлического никеля. Видно, что за 5 мин нахождения пропитанного ПУМ при выбранных условиях на его развитой поверхности образуется преимущественно гидроксид никеля. При исследовании образцов данного типа методом растровой электронной микроскопии обнаружено наличие игольчатых пластинок, покрывающих поверхность углеродного материала (рис. 2). Результаты рентгенофлуоресцентного анализа данных образований показывают атомное соотношение Ni/O, практически равное их стехиометрическому соотношению в гидроксиде никеля.

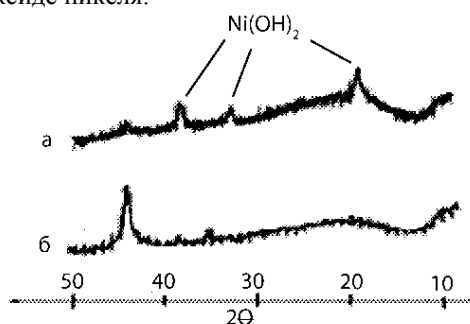


Рис. 1. Рентгенограммы: а) – Ni/C-1, б) – Ni/C-2



Рис. 2. Микрофотографии образца Ni/C-1

На рентгенограммах образцов типа Ni/C-2 (типичная рентгенограмма приведена на рис. 1б) рефлексы гидроксида никеля весьма слабы, а рефлексы дисперсного никеля выражены отчетливо. Сам же рефлекс металлического никеля имеет уширение в основании, что свидетельствует о наличии в образце Ni/C-2 двух фракций: крупнокристаллической и мелкокристаллической.

Таким образом, образование металлических наночастиц при восстановлении из растворов их солей гидразингидратом происходит через стадию образования их гидроксидов.

Исследование структурных характеристик внутрипоровых частиц проводили на образцах типа Ni/C-3, т. к. в силу особенностей получения они содержат незначительное количество крупнокристаллической фазы металлического никеля.

Рентгенографические исследования композитов типа Ni/C-3 показали наличие рефлексов дисперсного металлического никеля (типичная рентгенограмма приведена на рис. 3). Интенсивность линии металла в спектре невелика, что является следствием введения промывки образцов данного типа на стадии получения. Данная процедура привела к снижению концентрации металла во всем образце и как следствие – к уменьшению интенсивности соответствующего рефлекса. Ввиду этого возможность разделения рефлекса металла на крупно- и мелкокристаллическую фракции не представляется возможным.

Для подтверждения того, что композит содержит наночастицы металла, соизмеримые с размерами пор (а именно они предположительно составляют мелкокристаллическую фракцию металлического никеля), были получены ЭПР-спектры образцов типа Ni/C-3 (рис. 4). Ни одно возможное для данного синтеза соединение никеля (II) не является парамагнитным, поэтому наблюдаемый спектр ЭПР следует отнести к металлу. Первая производная сигнала ЭПР образца Ni/C-3 приведена на рис. 4а. На спектре ЭПР виден восстановленный в процессе синтеза металлический никель. ЭПР-спектр углеродной матрицы представлен на рис. 4б. Ширина линии сигнала ЭПР-спектра в образце типа Ni/C-3 и значение g-фактора близки к известным для наноразмерного никеля, находящегося в суперпарамагнитном состоянии (в табл. 2).

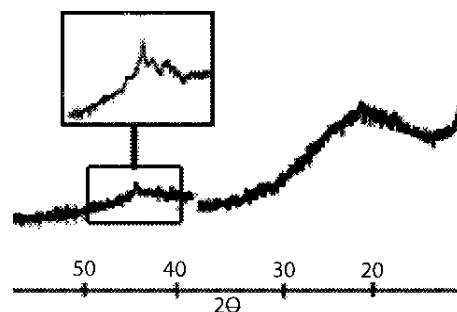


Рис. 3. Рентгенограмма образца Ni/C-3

Исследование образца методом МУРП показывает явное уменьшение интенсивности сигнала (рис. 5а) композита по сравнению с интенсивностью сигнала углеродной матрицы (рис. 5б) при сохранении структуры сигнала.

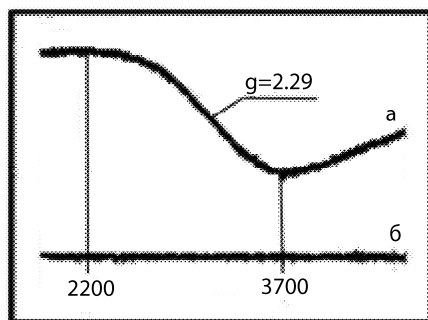


Рис. 4. ЭПР спектры: а – образец Ni/C-3, б – углеродная матрица

На массовой функции распределения неоднородностей по размерам (МФРНР) для композитов типа Ni/C-3 видно смещение минимума в сторону больших размеров по сравнению с минимумом на МФРНР для углеродной матрицы и сохранение положения первого максимума композита (область 2 – 3 нм) по сравнению с максимумом углеродной матрицы. Это позволяет предполагать, что в исследуемом композите содержатся наночастицы никеля размерами 2 – 5 нм, т. е. меньше размеров единичного магнитного домена, которые, ввиду размеров, должны находиться в суперпарамагнитном состоянии, что соответствует данным ЭПР-спектров.

Таблица 2

Данные ЭПР спектроскопии для образца Ni/C-3

Образцы серии	$\Delta H, \text{Э}$	g -фактор
Ni/C-3	1500 ± 126	2,29

Литература

- Dzidziguri, E. L. Formation of Bimetal Nanoparticles in the Structure of C-Cu-Zn Metal-Carbon Nanocomposite / E. L. Dzidziguri, D. G. Muratova, L. M. Zemtsov // Nanotechnologies in Russia. – 2012. – V. 7. – P. 62 – 66.
- Dzidziguri, E. L. Formation of Co Nanoparticles in Metal-Carbon Composites / E. L. Dzidziguri, E. N. Sidorova, K. A. Bagdasarova // Crystallography Reports. – 2008. – V. 53 – P. 316 – 319.
- Zhanga, X. X. Magnetic properties of Fe nanoparticles trapped at the tips of the aligned carbon nanotubes / X. X. Zhanga, G. H. Wena // Shaoming Huang. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – V. 231. – P. 9 – 12.
- Gudoshnikova, S. Magnetic properties of Fe-based nanoparticle assembly / S. Gudoshnikova, B. Liubimova, L. Matveets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – V. 258 – 259. – P. 54 – 56.
- Suwen, Liu. Preparation and characterization of iron-encapsulating carbon nanotubes and nanoparticles / Liu Suwen, Tang Xianghai, Yizhak Mastai. J. Mater. Chem. – 2000 – V. 10 – P. 2502 – 2506.
- Suwen, Liu. A novel hybrid of carbon nanotubes/iron nanoparticles: iron-filled nodule-containing carbon nanotubes / Liu Suwen, J. Rudolf // Wehmschulte Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 1550 – 1555.
- Yi, Lu. Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene / Yi Lu, Zhenping Zhu, Zhenyu Liu. – Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 369 – 374.
- Yi, Lu. Formation of bamboo-shape carbon nanotubes by controlled rapid decomposition of picric acid / Yi Lu, Zhenping Zhu, Dangsheng Su. Carbon. – 2004. – V. 42. – P. 3199 – 3207.
- Dzidziguri, E. L. Preparation and Structure of Metal-Carbon Nanocomposites Cu-C / E. L. Dzidziguri, L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva // Nanotechnologies in Russia. – 2010. – V. 5. – P. 665 – 668.
- Jacques van Wonterghem. Preparation of Ultrafine Amorphous $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ Alloy Particles on a Carbon Support / Jacques van Wonterghem, Steen Marup. J. Phys. Chem. – 1988. – V. 92. – P. 1013 – 1016.
- Tongjie, Yao. Preparation of acid-resistant core/shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ materials and their use as catalyst supports / Tongjie Yao, Tieyu Cui, Jie Wu. Carbon. – 2012. – V. 50. – P. 2287 – 2295.
- Weize, Wu. Preparation of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method / Weize Wu, Zhenping Zhu, Zhenyu Liu. Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 317 – 321.
- Noriaki, Sano. Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen / Noriaki Sano, Hiroshi Akazawa, Takeyuki Kikuchi. Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 2159 – 2179.
- Sajitha, E. P. Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon / E. P. Sajitha, V. Prasad, S. V. Subramanyam. Carbon. – 2004. – V. 42. – P. 2815 – 2820.

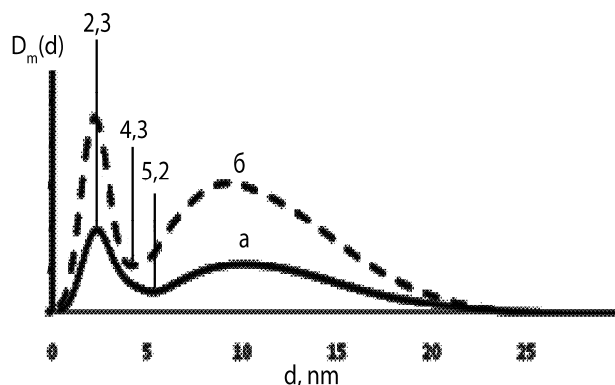


Рис. 5. Массовые функции распределения неоднородностей по размерам, построенные по методу МУРР: а) – образец типа Ni/C-3; б) – ПУМ «карбонизат СС-2.0»

Таким образом, разработана методика получения наноструктурированных никель-углеродных композитов с размерами наночастиц никеля, сформированных на поверхности углеродного материала, 2 – 5 нм. В ходе выполнения исследований было определено, что формирование наночастиц никеля на поверхности углеродной матрицы в используемой методике синтеза происходит через образование в качестве промежуточного продукта гидроксида никеля (II). При изменении времени синтеза можно получать композит переменного состава.

15. Багдасарова, К. А. Металл-углеродные магнитные нанокompозиты на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила: дис. ... канд. физ.-мат. наук / К. А. Багдасарова. – М.: ИФХЭ РАН, 2008.
16. M. Yu. Nanostructure and magnetic properties of composite CoPt:C films for extremely high-density recording / M. Yu, Yi Liu, David J. Sellmyer. *Journal Of Applied Physics*. – 2000. – V. 87. – P. 6959 – 6961.
17. Лашкарев, Г. В. Ферромагнитные нанокompозиты на основе наночастиц кобальта в матрице Al₂O₃ / Г. В. Лашкарев, М. В. Радченко, В. И. Лазоренко // *Наноструктурированное материаловедение*. – 2011. – Т. 2.
18. Yahachi, Saito. Nanoparticles and filled nanocapsule / S. Yahachi // *Carbon*. – 1995. – V. 33. – P. 979 – 988.
19. Konno, T. J. Structure and magnetic properties of co-sputtered Co/C thin films / T. J. Konno, K. Shoji, K. Sumiyama [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – V. 195. – P. 9 – 18.
20. Shiliang, Wang. Synthesis, growth mechanism and thermal stability of copper nanoparticles encapsulated by multi-layer grapheme / Shiliang Wang, Xiaolin Huang, Yuehui He // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 2119 – 2125.
21. Podsiadły, M. Preparation of carbon encapsulated cobalt nanoparticles by catalytic ethane decomposition / M. Podsiadły, U. Narkiewicz, W. Arabczyk // *Materials Science-Poland*. – 2008. – V. 26. – P. 357 – 364.
22. Junping, Huo. Preparation of carbon-encapsulated iron nanoparticles by co-carbonization of aromatic heavy oil and ferrocene / Junping Huo, Huaihe Song, Xiaohong Chen // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – P. 3177 – 3182.
23. Wang, Z. H. Characterization and magnetic properties of carbon-coated cobalt nanocapsules synthesized by the chemical vapor-condensation process / Z. H. Wang, C. J. Choi, B. K. Kim // *Carbon*. – 2003. – V. 4. – P. 1751 – 1758.
24. Патент RU 2206394 С1, МПК⁷, В01J20/20, С01В31/12. Способ получения наноструктурированного углеродного материала / Ч. Н. Барнаков, С. К. Сеит-Аблаева, А. П. Козлов [и др.]. Оpubл. 20.06.2003.
25. 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. – Т. 3. – 43 – 46 с.

Информация об авторах:

Воропай Александр Николаевич – аспирант ИУХМ СО РАН, 8-904-572-8877, aleksvorop@mail.ru.

Aleksander N. Voropay – post-graduate student at the Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Колмыков Роман Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией кафедры ХТТ КемГУ, 89511758623, kolmykoff.roman@yandex.ru.

Roman P. Kolmykov – Candidate of Chemistry, Head of the Laboratory at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Манина Татьяна Сергеевна – аспирант ИУХМ СО РАН, 8 (3842) 368697, kuklesh@mail.ru.

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

Барнаков Чингиз Николаевич – доктор химических наук, руководитель лаборатории высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля ИУХМ СО РАН, 8 (3842) 368188.

Chingiz N. Barnakov – Doctor of Chemistry, Head of the Laboratory of High Temperature Processes for Carbon Materials and Coal, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Иванов Алексей Владимирович – ведущий инженер кафедры ХТТ КемГУ, 89505701640, alecs2004@inbox.ru.

Aleksey V. Ivanov – Leading Engineer at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Самаров Александр Витальевич – кандидат химических наук КемГУ, 8 (3842) 368188, sav335@yandex.ru.

Aleksander V. Samarov – Candidate of Chemistry, Kemerovo State University.