

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ

Н. В. Павелко, Г. Ю. Сименыук, Т. С. Манина, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов¹, 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 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 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

| $S_{уд}$ $\text{м}^2/\text{г}$ | $V_{пор\ общ}$ $\text{см}^3/\text{г}$ | $V_{мез}$ $\text{см}^3/\text{г}$ | $V_{микро}$ $\text{см}^3/\text{г}$ | $D_{пор\ ср}$ 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% N_2H_4 (ХЧ)); гидроксид натрия 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 2θ 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.

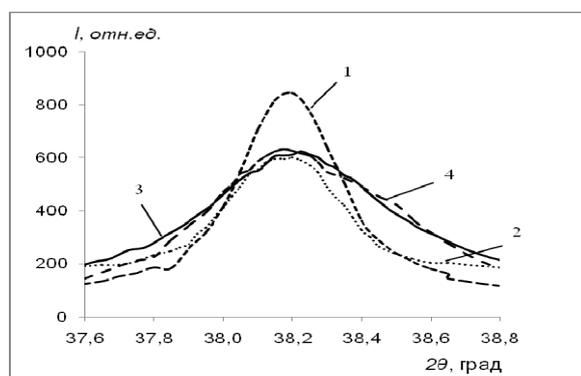


Рис. 1. Рентгенограммы образцов нанокompозитов с выделением основного пика Au(111)

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 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.

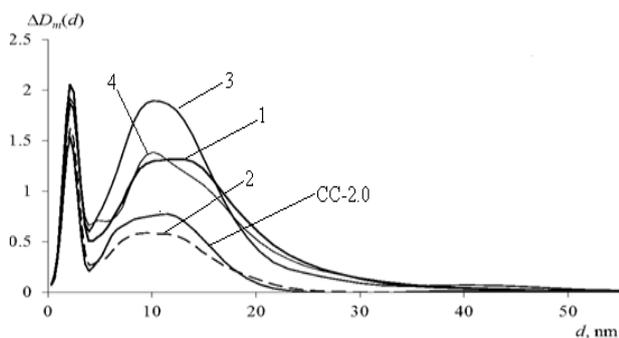


Рис. 2. Функции распределения неоднородностей по размерам в исходной пористой углеродной матрице CC-2.0 и в полученных композитах в области наименьших размеров частиц (до 50 нм)

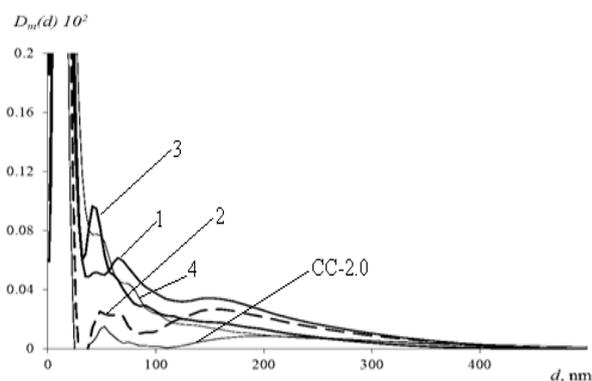


Рис. 3. Функции распределения неоднородностей по размерам в исходной пористой углеродной матрице CC-2.0 и в полученных композитах в области наибольших размеров частиц (до 500 нм)

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. Суздаев, И. П. Электрические и магнитные переходы в наноклстерах и наноструктурах / И. П. Суздаев. – 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.