

УДК 544.77:542.06:544.77.023.5

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ Au-C С РЕГУЛИРУЕМОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ НАПОЛНИТЕЛЯ

*Г. Ю. Сименюк, Ю. А. Захаров, Н. В. Павелко, В. М. Пугачёв, В. Г. Додонов, Т. С. Манина*

### NANOSTRUCTURED Au-C COMPOSITES WITH CONTROLLABLE DISPERSITY OF FILLER

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

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, в рамках проектов ФЦП « Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» № 14.В37.21.0081 и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» № 14.513.11.0059, научные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП КемНЦ СО РАН.*

Получены наноструктурированные металл-углеродные композиты (НМУК) восстановлением  $\text{HAuCl}_4$  в порах и на внешней поверхности углеродной матрицы. Исследовано влияние различных факторов на дисперсность металлической фазы в нанокompозитах Au/мезопористый углерод. Фазовый состав композитов и средний размер кристаллитов металлического золота определяли методом рентгенофазового анализа. Функции распределения частиц по размерам рассчитывали по кривым малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Параметры пористой структуры оценивали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К. Установлены оптимальные условия получения НМУК, препятствующие значительному уменьшению удельной поверхности и объема пор углеродной матрицы при наполнении ее наночастицами золота.

Nanostructured metal-carbon composites (NMCC) have been prepared by reduction of  $\text{HAuCl}_4$  in pores and upon external surface of carbon matrix. The influence of different factors on dispersity of metallic phase has been investigated. NMCC phase composition and average crystallite size were determined by X-Ray Diffraction Method. Function-of particles sizes distribution were calculated on Small-Angle X-Ray Scattering curves. Porous structure parameters were estimated on the basis of adsorption-desorption isotherm of nitrogen at 77 K. Optimal conditions of NMCC production preventing significant decreasing of specific surface and pores volume of carbon matrix during their filling with gold nanoparticles were established.

**Ключевые слова:** наноструктурированные материалы, композиты, металл, золото, мезопористый углерод, дисперсность.

**Keywords:** nanostructured materials, composites, metal, gold, mesoporous carbon, dispersity.

#### **Введение**

В настоящее время одним из наиболее перспективных и интенсивно развивающихся научных направлений является синтез и исследование композиционных материалов, наполненных наноразмерными частицами металлов. Это обусловлено тем, что вследствие размерных эффектов, наблюдающихся при размерах частиц до 100 нм, особенно в области 1 – 10 нм, введение даже незначительных их количеств в различные матрицы приводит к проявлению особенностей электрохимических, магнитных, каталитических и др. свойств, что существенно расширяет спектр областей применения данных полифункциональных материалов. Особый интерес представляют наноструктурированные металл-углеродные композиты (НМУК), которые находят применение в производстве электродов, сенсоров и катализаторов, экранирующих покрытий, адсорбентов для хранения водорода, при модификации бетона и пенобетона и т. д. [1 – 9]. Особое внимание уделяется электрохимическим способам применения данных материалов в качестве сенсорных электродов [3], электродов суперконденсаторов [2; 10; 11] и электрокатализаторов в топливных ячейках [12 – 15].

К настоящему времени разработано много физических, химических и физико-химических методов получения металл/углеродных материалов [16 – 24].

Однако, физические методы [25 – 30] весьма энергоемки, требуют сложной и дорогостоящей аппаратуры и в большинстве случаев не дают возможности получения НМУК с равномерным распределением частиц наполнителя в матрице.

Получение композиционных металл-углеродных материалов химическими методами проводят разложением металлоорганических или металлополимерных материалов, термолизом органических или неорганических соединений металлов в углеродных матрицах, полимерах, в том числе темплатным синтезом с использованием цеолитных матриц [30; 31], восстановлением соединений металлов водородом при повышенных температурах [15; 32] а также жидкофазным восстановлением прекурсоров в присутствии матрицы различными восстановителями, в основном борогидридом натрия [33; 34; 35], цитратами [1; 36] и др. В этом случае возможны различные способы введения прекурсоров металла в углеродные матрицы: методом капельной пропитки, методом пропитки в растворе, посредством катионного или анионного обмена с последующим восстановлением, а также введением в матрицу готовых зольей металла определенного размера.

Тем не менее, многие вопросы, касающиеся упрощения технологии получения НМУК с целью создания химически чистых, упорядоченных, регулярно построенных композитов на основе пористых угле-

родных материалов и золота для высокоэффективных катализаторов и электродов суперконденсаторов, до сих пор остаются нерешенными и требуют дальнейших целенаправленных исследований.

Наибольший интерес, с нашей точки зрения, представляют методы жидкофазного восстановления наночастиц золота в порах мезопористых матриц гидразином, использование которого для получения наночастиц золота в углеродных матрицах слабо освещено в литературе. В основном восстановление проводят борогидридом натрия, цитратами при низких температурах и водородом при повышенных температурах. Перспективность гидразина в том, что при его окислении солями металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений после водорода (медь, серебро, золото) образуется преимущественно азот; образование водорода и/или аммиака более характерно при восстановлении никеля, кобальта и палладия, катализирующих процесс разложения гидразина. В результате при восстановлении соединений золота гидразином количество примесей гораздо меньше, чем при восстановлении борогидридами, гипофосфитами и цитратами, а также при термоллизе металлорганических соединений.

В настоящей работе разработаны способы получения золотосодержащих НМУК восстановлением тетрахлоороурата (III) водорода в порах и на внешней поверхности углеродной матрицы. Полученные композиции исследовали различными физико-химическими методами: рентгенофазовый анализ (РФА), малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРР). Параметры пористой структуры исходной углеродной матрицы и композитов анализировали по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности ASAP-2020 Micrometrix.

### Экспериментальная часть

В работе использованы следующие реактивы: четырехводный тетрахлоороурат (III) водорода  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (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).

В качестве пористого углеродного материала (ПУМ) использовали «Карбонизат» – С 2.0, разработанный в ИУХМ СО РАН, г. Кемерово [37], получаемый обеззоливанием и последующей карбонизацией в присутствии щелочи каменных углей марки СС и обладающий удельной поверхностью  $1030 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , общим объемом пор  $0,83 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , в том числе объемом мезопор –  $0,72 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ; средним диаметром пор – 2,4 нм.

### 1. Методики получения золотосодержащих НМУК

Синтез нанокompозитов проводили в реакторе открытого типа объемом 25 мл двумя способами: А) восстановление  $\text{HAuCl}_4$  самой углеродной матрицей; Б) восстановление  $\text{HAuCl}_4$  в порах и на внешней поверхности углеродной матрицы гидразином.

*А. Получение композитов Au/C восстановлением тетрахлоороурата (III) водорода углеродной матрицей.*

Навеску углеродной матрицы пропитывали капельным методом по влагоемкости водным раствором  $\text{HAuCl}_4$ . Концентрацию раствора золота подбирали

опытным путем с учетом влагоемкости матрицы, обусловленной удельной поверхностью и объемом пор и требуемого процентного содержания золота (5 – 10 %). Далее образцы выдерживали при различных температурах (20 – 25°C и 60 – 70°C) в течение определенного времени, установленного экспериментально, необходимого до полного восстановления золота в композите.

*Б. Получение НМУК Au/C восстановлением тетрахлоороурата (III) водорода раствором гидразина.*

Получение композитов проводили в двух режимах, отличающихся последовательностью пропитки матрицы растворами  $\text{HAuCl}_4$  и гидразина.

В первом случае навеску углеродной матрицы пропитывали по влагоемкости раствором  $\text{HAuCl}_4$  заданной концентрации. Выдерживали при комнатной температуре для равномерной пропитки и заполнения пор матрицы раствором  $\text{HAuCl}_4$ . Затем приливали раствор восстановителя, содержащий гидразин и  $\text{NaOH}$  в требуемых количествах, установленных экспериментально в качестве оптимальных в предварительной серии экспериментов. Восстановление проводили при 50 – 60°C. Затем композиты промывали на фильтре водой, ацетоном и сушили на воздухе.

Во втором – навеску углеродной матрицы обрабатывали щелочным раствором гидразина. Затем пропитывали раствором  $\text{HAuCl}_4$  заданной концентрации. Нагревали до температуры определенной температуры и выдерживали до полного восстановления  $\text{HAuCl}_4$  до металлического золота. Далее образец промывали и сушили на воздухе.

### 2. Методы исследования образцов НМУК

Нанокompозиты исследовали различными физико-химическими методами. Фазовый состав поверхности и средние размеры кристаллитов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (медное излучение,  $\lambda = 1,5814 \text{ \AA}$ ). Функции распределения частиц по размерам рассчитывали по кривым малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУР) на приборе КРМ-1. Содержание золота в композитах определяли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа на приборе iCAP6500 DuoLA. Средние размеры кристаллитов золота рассчитывали по уширению дифракционных профилей  $\text{Au}(111)$  при 38,19 градусов 2 $\theta$  по формуле Селякова-Шеррера. Также был проведен анализ рентгеновских профилей с учетом функции Коши, учитывающей не только уширение пиков на дифрактограммах, но и их форму, что позволяет отдельно оценить различные фракции кристаллитов по размерам. Параметры пористой структуры исходной углеродной матрицы и золотосодержащих НМУК на ее основе определяли на приборе ASAP 2020 Micrometrix – анализаторе удельной поверхности, общего объема пор, объема и площади поверхности микропор; распределения микропор и мезопор по размерам (от 3,5 до 5000 ангстрем) – методом физической сорбции газов. Проведено сопоставление данных, полученных с использованием различных методов исследования.

### Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние условий получения золото-содержащих НМУК на дисперсность наночастиц золота и параметры пористой структуры композитов. Восстановление матрицей, обнаруженное в ходе экспериментов и согласующееся с результатами других авторов [31], было исследовано целенаправленно для оценки восстановительной способности матрицы «Карбонизат». Из литературных данных известно [31], что активированный углерод способен восстанавливать тетрахлоаурат (III) водорода до металлического золота. Восстановительная способность углеродных матриц может быть обусловлена функциональными группами (карбокисильными, карбонильными, фенольными и др.), так как известно, что многие органические кислоты (щавелевая, лимонная и др.), соединения с фенольными группами (гидрохинон, пирогаллол, резорцин), альдегиды (формальдегид, глюкоза – углевод с карбонильной группой) и другие вещества способны восстанавливать соединения золота до металлического золота [38 – 40]. Кроме того сам углерод, по всей вероятности, также способен восстанавливать соединения золота при низких температурах.

Импрегнирование ПУМ раствором  $\text{HAuCl}_4$  проводили методом капельной пропитки по влагоемкости, так как при пропитке по методу адсорбции концентрация золота в композите зависит от адсорбционных свойств матрицы и трудно регулируется, а при пропитке в растворе часть золота будет оставаться в маточном растворе, что также может приводить к изменению концентрации золота и менее равномерному его распределению в композите.

При восстановлении гидразином также было рассмотрено влияние последовательности импрегнирования матрицы растворами  $\text{HAuCl}_4$  и гидразина на

свойства получаемых НМУК. Предполагается, что в первом случае, при первичной пропитке раствором  $\text{HAuCl}_4$ , тетрахлоаурат (III) водорода более полно пропитывает матрицу. При дальнейшем восстановлении гидразином происходит восстановление его до металлического золота.

В случае первоначальной пропитки матрицы щелочным раствором  $\text{N}_2\text{H}_4$  предполагается, что при последующем добавлении  $\text{HAuCl}_4$  основная ее часть может восстановиться гидразином преимущественно на внешней поверхности углеродной матрицы, так как поры будут в основном заняты раствором  $\text{N}_2\text{H}_4$ . При анализе данных по восстановлению  $\text{HAuCl}_4$  гидразином следует учитывать, что она может восстанавливаться как матрицей, так и гидразином. В дальнейшем предстоит более основательно изучить кинетику этих процессов.

Исследование нанокompозитов комбинацией различных методов (РФА, МУР и БЭТ) очень важно для оценки дисперсности металлической фазы и степени заполнения пор матрицы.

#### 1. Рентгенофазовый анализ

Наличие металлического золота в композите оценивали методом РФА по соответствующим рефлексам золота с гранцентрированной кристаллической решеткой Au (111), Au (200), Au (220) – при  $38,217^\circ(2\theta)$ ,  $44,431^\circ(2\theta)$ ,  $64,636^\circ(2\theta)$ .

Средние размеры кристаллитов оценивали по уширению рефлексов Au (111) и Au (220).

На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов, полученных восстановлением  $\text{HAuCl}_4$  матрицей «Карбонизат» при комнатной температуре  $20 - 25^\circ\text{C}$  (образец Au/C-1) и температуре  $70 - 80^\circ\text{C}$  (Au/C-2). Расчетное содержание золота в катализаторах 5 вес. %.

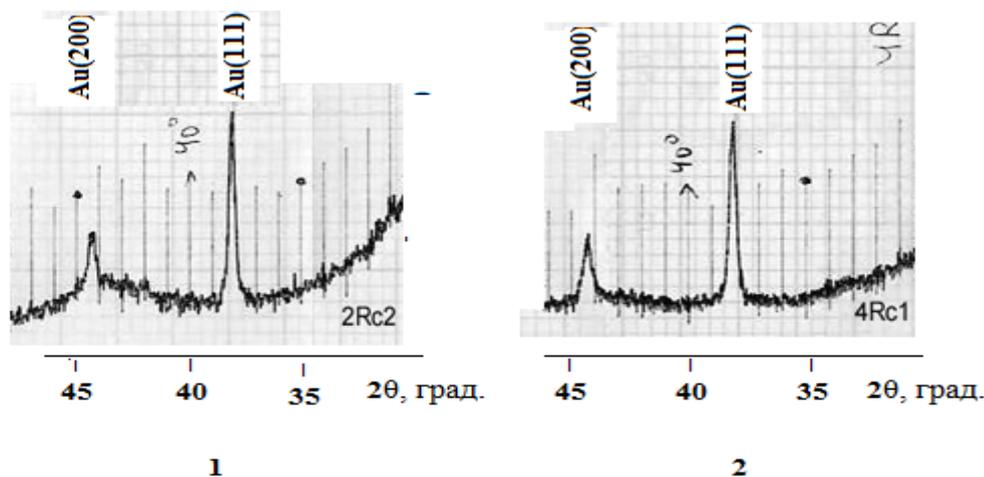


Рис. 1. Рентгенограммы наноструктурированных металл-углеродных композитов Au/C-1 и Au/C-2, полученных восстановлением тетрахлоаурата (III) водорода углеродной матрицей «Карбонизат» при температурах: 1 –  $20 - 25^\circ\text{C}$ , 2 –  $60 - 70^\circ\text{C}$

Очевидно, что тетрахлоаурат (III) водорода достаточно быстро восстанавливается углеродной матрицей до металлического золота даже при комнатной температуре.

На рис. 2 представлены рентгенограммы композитов, полученных восстановлением тетрахлоаурата (III) водорода гидразином.

Видно, что во всех случаях  $\text{HAuCl}_4$  восстанавливается до металлического золота. На основании изучения уширения рефлексов с помощью различных

нормировочных функций было установлено, что наряду с кристаллитами золота размерами 40 – 60 нм присутствует и более мелкая фракция (4 – 8 нм). Сопоставляя эти величины с размером пор углеродной матрицы «Карбонизат», можно сделать заключение, что первые, более крупные частицы золота, естест-

венно, относятся к частицам на внешней поверхности матрицы, а вторые – к восстановленным преимущественно в порах матрицы, так как на поверхности частицы способны агломерироваться в достаточно крупные агломераты, а в порах размер частиц золота ограничен размером пор матрицы.

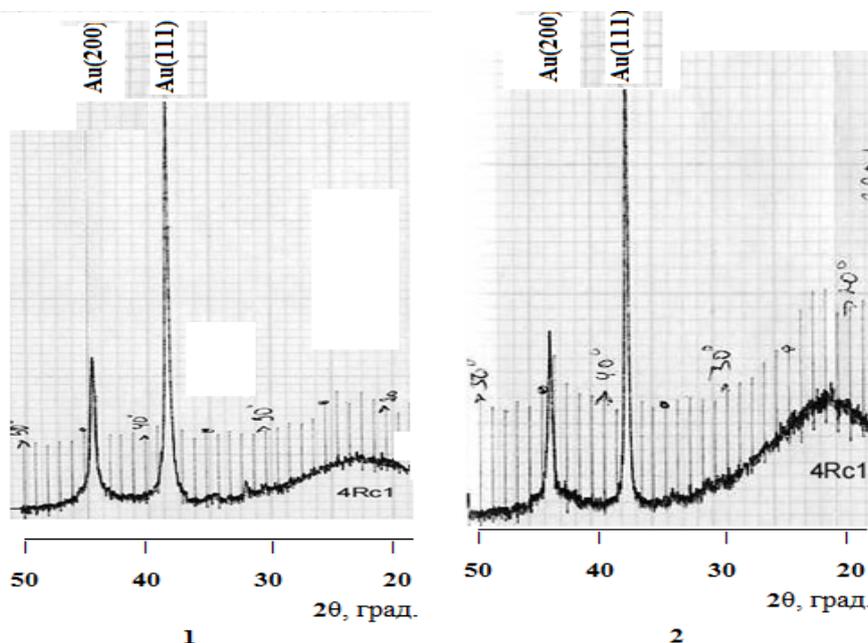


Рис. 2. Рентгенограммы композитов Au/C, полученных восстановлением  $\text{HAuCl}_4$  гидразином. 1 – Образец (Au/C-3) вначале пропитывали  $\text{HAuCl}_4$ , затем восстанавливали гидразином. 2 – Образец (Au/C-4) вначале пропитывали раствором гидразина, затем  $\text{HAuCl}_4$

2. Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения

На основании кривых малоуглового рассеяния были рассчитаны функции распределения частиц по размерам (рис. 3). Видно, что функции распределения неоднородностей в композитах повторяют профиль матрицы «Карбонизат» – С 2.0, что может свидетельствовать о декорировании поверхности пор углеродной матрицы наночастицами золота. Положение максимумов распределения неоднородностей в области 40 – 60 нм соответствует размерам фракций золота, оцененным из уширения рефлексов металлического золота.

Также были рассчитаны разностные функции (рис. 4) распределения частиц по размерам, в области до 50 нм, полученные путем вычитания функции распределения неоднородностей по размерам в углеродной матрице из функции распределения неоднородностей в композитах. Видно, что основная часть низко-размерных частиц золота имеет размер 3 – 5 нм, что также согласуется с данными по порометрии матриц и с анализом уширения дифракционных рефлексов. Следует отметить, что в области размеров частиц 10 – 20 нм, интенсивность максимумов на функциях распределения частиц по размерам в несколько раз меньше, чем интенсивность максимумов при 3 – 5 нм.

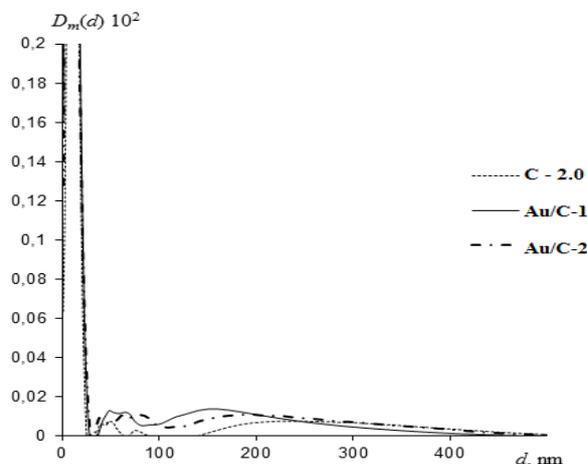


Рис. 3. Функции распределения неоднородностей по размерам в области размеров частиц 0-500 нм для углеродной матрицы «Карбонизат» и композитов Au/C-1 и Au/C-2. Композиты получены восстановлением матрицы при температурах 20 – 25 и 60 – 70°C соответственно

Видно, что у композитов, полученных восстановлением гидразином, получаются более крупные частицы (рис. 5, 6) и второй пик на рис. 6 при 10 – 20 нм более широкий, интенсивный, чем у образцов, полученных восстановлением самой матрицей. Наиболее крупные размеры частиц у образца Au/C-3. Инте-

гральная площадь максимумов в области размеров частиц 40 – 400 нм (рис. 3 и рис. 5) и для размеров частиц 6 – 50 нм (рис. 4 и 6) наименьшая для образцов, полученных восстановлением тетрахлороаурата (III) водорода матрицей (Au/C-1, и в особенности Au/C-2); наибольшая же интегральная интенсивность в области крупных размеров частиц у образцов, полученных восстановлением гидразином (Au/C-3 и Au/C-4). Наиболее крупные частицы золота в образце Au/C-3. Тем не менее, из рис. 3 и 5 очевидно, что основной максимум (до 40 нм) в десятки раз превосходит по интенсивности пики при 50 – 500 нм, а общая интегральная площадь первого максимума значительно превосходит суммарную интегральную площадь последующих максимумов, особенно для образцов Au/C-1 Au/C-2 и Au/C-4.

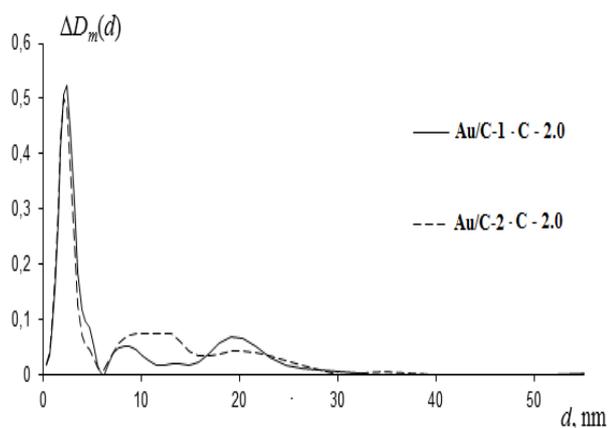


Рис. 4. Разностные функции распределения неоднородностей по размерам в области размеров частиц 0 – 50 нм для композитов Au/C-1 и Au/C-2 с вычитанием функции распределения для матрицы C-2.0

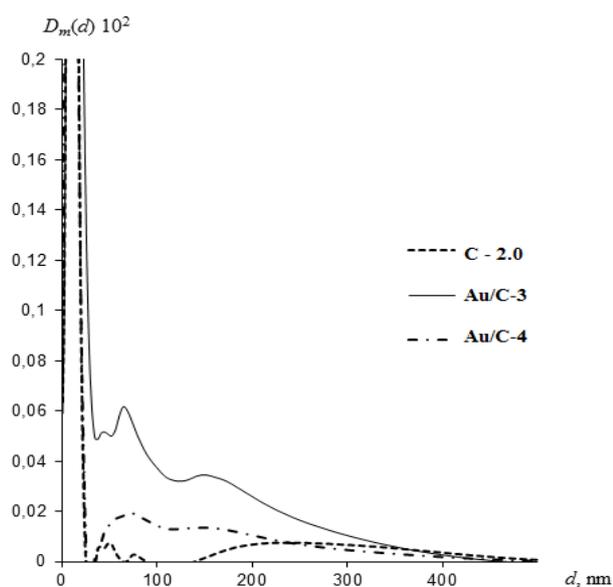


Рис. 5. Функции распределения неоднородностей по размерам в области размеров частиц 0 – 500 нм для углеродной матрицы C-2.0 и композитов Au/C-3и Au/C-4. Композиты получены восстановлением гидразином

Следует отметить, что у образца Au/C-3 восстановление до металлического золота происходит и матрицей (при начальной пропитке), и гидразином, а у Au/C-4 – в большей степени за счет гидразина, заполняющего поры.

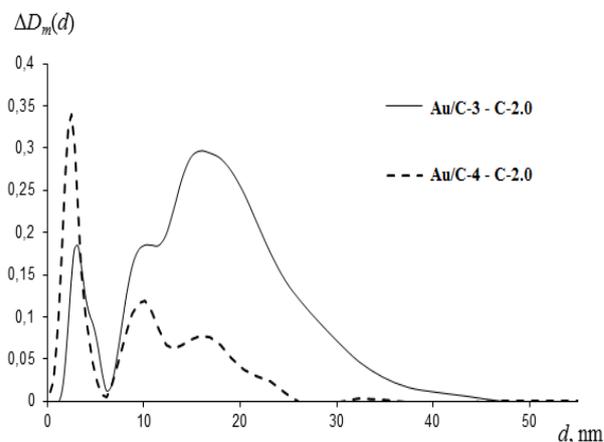


Рис. 6. Разностные функции распределения неоднородностей по размерам композитов в области размеров частиц 0 – 50 нм для композитов Au/C-3 и Au/C-4 с вычитанием функции распределения матрицы C-2.0

### 3. Анализ пористой структуры

Были исследованы параметры пористой структуры нанокмозитов на основании анализа изотерм адсорбции-десорбции азота при 77°К – рис. 7 и 8.

Установлено, что при восстановлении матрицей уменьшение удельной поверхности композитов по сравнению с исходной матрицей незначительное (табл. 1). Более того, при восстановлении  $\text{HAuCl}_4$  при температуре 60 – 70°С уменьшение удельной поверхности составило всего 2 %, а общего объема пор менее 4 % по сравнению с исходной матрицей. Увеличение объема микропор, особенно заметное для образцов Au/C-1 и Au/C-2, может быть обусловлено тем, что вследствие частичного заполнения мезопор наночастицами золота размер их уменьшается (до области микро). Средний диаметр пор матрицы «Карбонизат» 2,4 нм, в результате частичного заполнения пор металлом этот размер уменьшается, а следовательно, доля мезопор уменьшается, а доля микропор увеличивается.

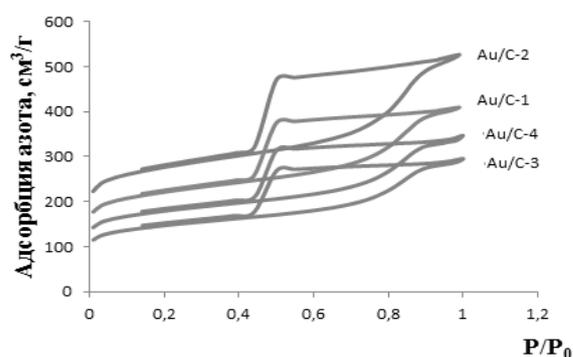


Рис. 7. Изотермы адсорбции-десорбции азота на композитах при 77°К

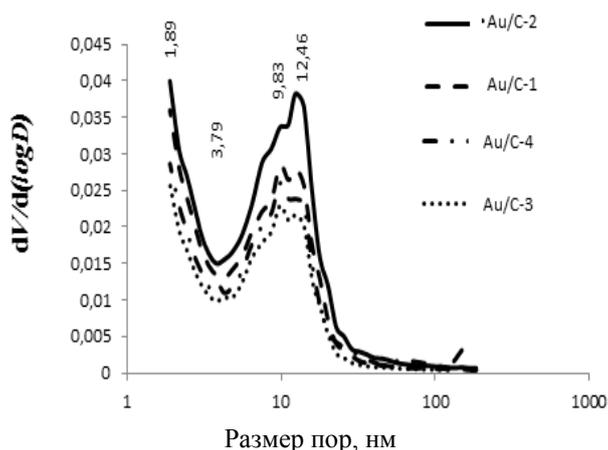


Рис. 8. Распределение пор в композитах по размерам

Таблица 1

Параметры пористой структуры нанокompозитов

Образец	$S_{BET}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{mi}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{me}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$(S_{BET}(C-2.0) - S_{BET}(HMYK)) / S_{BET}(C-2.0)$	$(V_{\Sigma}(C-2.0) - V_{\Sigma}(HMYK)) / V_{\Sigma}(C-2.0)$	$(V_{me}(C-2.0) - V_{me}(HMYK)) / V_{me}(C-2.0)$
C-2.0	1036	0,83	0,11	0,72	-	-	-
Au/C-1	813	0,63	0,21	0,38	0,22	0,24	0,47
Au/C-2	1019	0,80	0,27	0,50	0,02	0,04	0,31
Au/C-3	536	0,44	0,12	0,29	0,48	0,47	0,60
Au/C-4	657	0,52	0,16	0,34	0,37	0,37	0,53

Примечание:  $S_{BET}$  – общая удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ;  $V_{\Sigma}$  – общий объем пор;  $V_{mi}$  – объем микропор;  $V_{me}$  – объем мезопор;  $S_{BET}(C-2.0)$  – удельная поверхность исходной матрицы «Карбонизат» C-2.0;  $S_{BET}(HMYK)$  – удельная поверхность композитов.

Таблица 2

Удельная поверхность микропор, мезопор и внешней поверхности композитов

Образец	$S_{ext}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{mi}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{me-ads}$ по адсорбции $N_2, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{me-des}$ по десорбции $N_2, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
Au/C-1	309	510	241	457
Au/C-2	363	664	289	586
Au/C-3	228	312	180	352
Au/C-4	258	403	203	392

Приведенные значения  $(S_{BET}(C-2.0) - S_{BET}(HMYK)) / S_{BET}(C-2.0)$ ;  $(V_{\Sigma}(C-2.0) - V_{\Sigma}(HMYK)) / V_{\Sigma}(C-2.0)$  и  $(V_{me}(C-2.0) - V_{me}(HMYK)) / V_{me}(C-2.0)$  позволяют оценить изменения удельной поверхности и объема пор, в том числе мезопор, вследствие введения в матрицу наночастиц золота, где за единицу приняты соответствующие показатели исходной матрицы.

Данные по удельной поверхности отдельно для внешней поверхности  $S_{ext}$ , микропор  $S_{mi}$  и мезопор  $S_{me}$  золотоуглеродных композитов представлены в таблице 2.

Незначительное изменение удельной поверхности для образцов, полученных восстановлением тетрахлоораурата (III) водорода углеродной матрицей, может обусловлено декорированием внешней поверхности и поверхности пор матрицы.

Таким образом, видно, что данные РФА, МУР и БЭТ согласуются между собой. Анализ уширения дифракционных профилей и функций распределения неоднородностей по размерам явно указывают на присутствие как высокодисперсной фракции порядка нескольких нанометров, так и более крупной фракции. Размеры мелкой фракции (1 – 10 нм) соответствуют размерам пор матрицы, а более крупные частицы образуются на поверхности. Распределение пор по размерам для композитов, полученных в данной работе, имеет форму близкую к распределению пор по размерам для углеродной матрицы «Карбонизат» – C-2.0 [37], что также свидетельствует о декорировании поверхности матрицы наночастицами золота.

При более высокой дисперсности металлической фазы (золота) в композитах, имеющей место при вос-

становлении самой матрицей, уменьшение удельной поверхности и объема пор менее выражено вследствие декорирования внешней поверхности и пор матрицы наночастицами золота. Более крупные частицы золота способны блокировать поры и поверхность матрицы, значительно уменьшая удельную поверхность и объем пор. Так как при восстановлении гидразином, согласно функциям распределения неоднородностей по размерам, вторые максимумы в области больших размеров частиц имеют большую интенсивность, чем для образцов, восстановленных матрицей, поэтому происходит более существенное уменьшение удельной поверхности и объема мезопор.

Таким образом, на основании исследования комплексом методов показано, что при восстановлении из растворов  $\text{HAuCl}_4$  как самой матрицей, так и гидразином эффективно формируются регулярно оформленные, достаточно чистые (содержание примесей определяется матрицей) НМУК, при этом наиболее высокодисперсные золотосодержащие композиты получаются при восстановлении самой матрицей. Данные материалы представляют интерес в качестве электродов суперконденсаторов и катализаторов для различных химических процессов, в том числе процессов угле- и нефтепереработки.

### Литература

1. Daniel, M.-C. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology / M.-C. Daniel, D. Astruc // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 293 – 346.
2. Nanotextured gold coatings on carbon nanofiber scaffolds as ultrahigh surface-area electrodes / K. M. Metz [et al.] // *Journal of Power Sources.* – 2012. – V. 198. – P. 393 – 401.
3. Совместное вольтамперометрическое определение дофамина и мочевой кислоты на электроде, модифицированном самоорганизующимся монослоем цистамина с наночастицами золота / Л. Г. Шайдарова [и др.] // *Журнал прикладной химии.* – 2011. – Т. 84. – № 2. – С. 222 – 228.
4. Guo, S. Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles / S. Guo, E. Wang // *Analytica Chimica Acta.* – 2007. – V. 598. – P. 181 – 192.
5. Gold nanoparticles in delivery applications / P. Ghosh [et al.] // *Advanced Drug Delivery Reviews.* – 2008. – V. 60. – P. 1307 – 1315.
6. Нанотехнология на основе металлоуглеродных нанокompозитов и углеродных нанокристаллических материалов – шаг в будущее электроники / Л. В. Кожитов [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* – 2005. – № 3. – С. 64 – 67.
7. Глебова, Н. В. Композиты на основе углеродных нанотрубок для источников тока с прямым преобразованием энергии: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / Н. В. Глебова. – СПб., 2012. – 23 с.
8. Нанокompозиты на основе углеродных нановолокон, металлических наночастиц / Ю. В. Смирнов [и др.] // *Тезисы докладов XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности».* 26 – 30 апреля 2010 года. – М.; Клязьма, 2010. – С. 97.
9. Тринеева, В. В. Получение металл/углеродных нанокompозитов и возможности применения / В. В. Тринеева, М. А. Вахрушина, В. И. Кодолов // *Вестник Удмуртского университета.* – 2012. – Вып. 1. – С. 39 – 42. – (Серия: Физика. Химия).
10. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors / G. Yu [et al.] // *Nano Energy.* – 2013. – V. 2. – Is. 2. – P. 213 – 234.
11. Scott, C. L. Nanogold spacing of stacked graphene nanofibers for supercapacitors / C. L. Scott, M. Pumera // *Electroanalysis.* – 2011. – V. 23. – № 4. – P. 858 – 861.
12. Размерные эффекты в наноразмерных  $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$  электрокатализаторах для низкотемпературных топливных элементов / И. Н. Леонтьев [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2009. – Т. 4. – № 3–4. – С. 76 – 81.
13. Oxygen Reduction Reaction (ORR) on Huge Gold (Au) Particles Prepared by a Pyrolysis Process of  $\text{AuCl}_3$  Dissolved in Distilled Water in the Presence of MWCNTs / Y. Wang [et al.] // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2013. – V. 60. – P. 73 – 80.
14. Синтез электрокатализаторов для топливных элементов в среде сверхкритического диоксида углерода / Т. Е. Григорьев [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2011. – Т. 6. – № 5–6. – С. 69 – 78.
15. Bron, M. Carbon black supported gold nanoparticles for oxygen electroreduction in acidic electrolyte solution / M. Bron // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2008. – V. 624. – P. 64 – 68.
16. Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts / E. Antolini // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2009. – V. 88. – P. 1 – 24.
17. Deposition of Pt nanoparticles on different carbonaceous materials by using different preparation methods for PEMFC electrocatalysts / N. Veizaga [et al.] // *International journal of hydrogen energy.* – 2012. – V. 37. – P. 17910 – 17920.
18. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов / Т. Н. Ростовщиков [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2007. – Т. 2. – № 1–2. – С. 47 – 60.
19. Смирнова, Н. В. Дисперсные металлические и металлуглеродные композиционные системы для электрокатализа: синтез, морфология, синергетические эффекты: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Н. В. Смирнова. – Новочеркасск, 2010. – 44 с.

20. Akolekar, D. B. Investigations on gold nanoparticles in mesoporous and microporous materials / D. B. Akolekar, S. K. Bhargava // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 236. – P. 77 – 86.
21. Рентгеноэлектронная спектроскопия в исследовании металл/углеродных наносистем и наноструктурированных материалов / И. Н. Шабанова [и др.]. – Ижевск, 2012. – 280 с.
22. Эффект воздействия СВЧ-излучения на формирование наноразмерных железоуглеродных катализаторов окисления H<sub>2</sub>S в S / М. В. Цодиков [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2008. – Т. 3. – № 1 – 2. – С. 68 – 75.
23. Формирование наночастиц интерметаллидов в структуре металлоуглеродного нанокompозита С-Cu-Zn / Э. Л. Дзидзигури [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2012. – Т. 7. – № 1 – 2. – С. 60 – 63.
24. Selvam, P. Synthesis, characterization and electrocatalytic properties of nano-platinum-supported mesoporous carbon molecular sieves Pt/NCCR-41 / P. Selvan, B. Kuppan // *Catalysis Today*. – 2012. – V. 198. – P. 85 – 91.
25. Metal coated carbon material: Pat. 2000191386 Japan; 10-372144: заявл. 28.12.1998; опубл. 11.07.2000. – 10 с.
26. Metal matrix composite, and preparation method thereof: Pat. 2012241670 USA; 13/513715: заявл. 22.10.2010; опубл. 27.09.2012. – 21 с.
27. Metal matrix composite materials containing carbon nanotube-infused fiber materials and methods for production thereof: Pat. 2012164429 USA; 12/953447: заявл. 23.11.2010; опубл. 28.06.2012. – 20 с.
28. Metal-carbon compositions: Pat. 2012009110 USA; 13/021271: заявл. 04.02.2011; опубл. 12.01.2012. – 7 с.
29. Синтез металлических наночастиц на углеродной матрице / В. А. Мальцев [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2. – № 5 – 6. – С. 85 – 89.
30. Controlled synthesis of highly dispersed platinum nanoparticles in ordered mesoporous carbons / S.-H. Kiu [et al.] // *Chem. Commun.* – 2006. – Is. 32. – P. 3435 – 3437.
31. Nanoporous carbon supported metal particles: their synthesis and characterization / Y. Yang [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2012. – Vol. 14. – P. 1028 – 1040.
32. Наноразмерный катализатор Au/C, полученный с использованием комплекса тетрааминзолота (III): синтез, исследование, каталитическая активность в низкотемпературном окислении СО / П. А. Пыряев [и др.] // *Кинетика и катализ*. – 2010. – Т. 51. – № 6. – С. 914 – 922.
33. Salgado, J. R. C Pt-Co/C Electrocatalysts for oxygen reduction in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEMFCs synthesized by borohydride method / L. R. Salgado, E. Antolini, E. R. Gonzalez // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V. 151. – P. A2143 – A2149.
34. Controlling the density and site of attachment of gold nanoparticles onto the surface of carbon nanotubes / R. Kumar [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – V. 369. – P. 23 – 27.
35. Coating multiwalled carbon nanotubes with gold nanoparticles derived from gold salt precursors / X. Hou [et al.] // *Diamond & Related Materials*. – 2011. – V. 20. – P. 1329 – 1332.
36. Preparation method of gold nano-particle/carbon nano tube composite material and application thereof: Pat. 102033088 China; CN 20091196359: заявл. 25. 09.2009; опубл. 27.04.11. – 12 с.
37. Переработка низкосортных окисленных углей с получением высокоэффективных углеродных сорбентов / Т. С. Манина [и др.] // *Кокс и химия*. – 2012. – № 3. – С. 43 – 46.
38. Dumur, F. Controlled spontaneous generation of gold nanoparticles assisted by dual reducing and capping agent / F. Dumur // *Gold bulletin*. – 2011. – V. 44. – P. 119 – 137.
39. Бусев, А. И. Аналитическая химия золота / А. И. Бусев, В. М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
40. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение / Л. А. Дыкман [и др.]; отв. ред. В. В. Игнатов. – М.: Наука, 2008. – 319 с.

#### Информация об авторах:

**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 of Non-Organic Materials, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

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

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

**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 Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

**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 Solid State Chemistry, 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 Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

*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 Russian Academy of Sciences.