

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 548.73 + 54-165.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕДОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОПОРИСТЫХ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2021 г. М. Н. Ефимов^{a,*}, А. А. Васильев^a, Д. Г. Муратов^a, Н. А. Жилиева^a,
Э. Л. Дзидзигури^b, Г. П. Карпачева^a

^a Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

^b Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*e-mail: efimov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

После доработки 16.04.2020 г.

Принята к публикации 24.04.2020 г.

Разработан метод синтеза металл-углеродных нанокмпозитов, представляющих собой железосодержащие наночастицы, распределенные в высокопористом углеродном носителе на основе пиролизованного полиакрилонитрила. Показано, что формирование металлических наночастиц происходит *in situ* в процессе пиролиза полимера и формирования пористой углеродной матрицы. Исследованы особенности формирования железосодержащих частиц в зависимости как от температуры предварительной обработки (200, 500 и 800°C), так и от конечной температуры синтеза, которая варьировалась от 500 до 900°C. Показано изменение удельной площади поверхности углеродного носителя в зависимости от условий получения. Помимо образования наночастиц карбидов железа обнаружено формирование фаз α -Fe, γ -Fe и $KFeO_2$.

Ключевые слова: металл-углеродные нанокмпозиты, химическая активация, ИК-излучение, полиакрилонитрил, аустенит

DOI: 10.31857/S0044453721010064

Пористые углеродные материалы привлекают внимание исследователей благодаря своим структурным и функциональным свойствам [1, 2]. Углеродные материалы известны своими механическими свойствами, стойкостью к агрессивным средам, биосовместимостью, низкой стоимостью. Помимо этого, многие их функциональные свойства определяются удельной площадью и химией поверхности. Пористые углеродные материалы способны адсорбировать и удерживать различные вещества, что делает их применение перспективным в самых разных областях науки и промышленности. Так, пористые углеродные материалы находят применение в качестве адсорбентов при фильтрации жидких и газовых сред, электродных материалов в суперконденсаторах, носителей гетерогенных катализаторов, в хранении водорода [3–8]. Для некоторых из этих применений. В некоторых случаях пористые углеродные материалы подвергают модификации металлическими наночастицами, нанося их на поверхность углеродного носителя. Например, использование наночастиц благородных металлов в составе металл-углеродных нанокмпозитов обеспечивает эффективность таких материа-

лов в качестве катализаторов химических реакций [9]. Наночастицы таких металлов как железо, кобальт, никель или их сплавы способны придать пористым углеродным материалам магнитные свойства, что способно расширить спектр функциональных свойств материалов [10–12].

Среди предлагаемых исследователями путей синтеза пористых углеродных материалов, содержащих наночастицы металлов, основным является метод приготовления, включающий отдельную стадию нанесения металлических наночастиц на углеродный носитель [13–15]. Другим способом является одностадийный метод одновременного получения металлических наночастиц и углеродного носителя, где смесь углеродсодержащего прекурсора и соединений металлов подвергают термической обработке [16]. Такой подход имеет ряд преимуществ, к которым относятся технологичность и энергоэффективность (за счет исключения дополнительной стадии формирования носителя), большой выбор углеродсодержащих прекурсоров (широкий ряд синтетических и природных полимеров), возможность регулирования структуры и свойств за счет изменения условий синтеза. Недавно нами был предложен

новый метод синтеза металл-углеродных нанокомпозитов, особенностью которого является формирование *in situ* пористого углеродного носителя [17, 18]. В зависимости от условий и задач, увеличение удельной площади поверхности может обеспечить более равномерное распределение наночастиц металла на носителе, доступ реагентов к каталитическим центрам или совершенно новые свойства материала. В разработанном нами способе предлагается после предварительной термообработки при 200°C пропитать порошок водным раствором щелочи с последующим основным отжигом. Температура предварительной обработки может стать важным элементом регулирования конечных структурных характеристик и функциональных свойств синтезируемых металл-углеродных нанокомпозитов. Данная работа посвящена исследованию влияния температуры предварительной и основной обработки на структурные особенности и изменение фазового состава нанокомпозитов C/Fe.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались: ПАН (C_3H_3N)_n ($M_n = 73.6 \times 10^3$, $M_w = 232.3 \times 10^3$), синтезированный по методике [19], диметилформамид C_2H_5NO , ацетилацетонат железа $Fe(C_5H_7O_2)_3$, гидроксид калия КОН. Полимер и ацетилацетонат железа растворяли в диметилформамиде (ДМФА). Содержание металлов в прекурсор составляло 15 мас. % относительно углерода, содержащегося в полимере. Было синтезировано три серии образцов, которые отличались температурами предобработки. Первая готовилась следующим образом. Совместный раствор полимера и ацетилацетоната железа в ДМФА сушили до образования сухой пленки при 80°C, после чего измельчали ее и подвергали предварительной термической обработке под действием инфракрасного (ИК) излучения при 200°C на воздухе в течение 20 мин, в результате чего происходит формирование циклической структуры ПАН с развитой системой полисопряжения (стадия стабилизации). Затем образец измельчали в ступке до порошкообразного состояния и пропитывали водным раствором гидроксида калия. Массовое соотношение порошка образца к КОН составляло 1:1. Полученную суспензию сушили до постоянного веса сначала в сушильном шкафу при 80°C, затем в вакуумном шкафу при 120°C. Основная стадия термообработки проводилась с использованием ИК-нагрева в диапазоне температур 500–900°C с шагом 100°C в инертной атмосфере. Время выдержки при заданной температуре составляло 2 мин. Полученный образец промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и сушили до постоянного веса в вакууме при 120°C.

Две другие серии получали аналогичным образом, но температура предобработки составляла 500 и 800°C, которой предшествовала стадия стабилизации при 200°C на воздухе в течение 20 мин. Щелочную обработку проводили после отжига при 500 и 800°C. Образцы маркировались как ИК-ПАН-Fe-x-y, где x – температура предобработки, y – температура основного отжига. Термическая обработка проводилась в печи ИК-отжига [20]. Скорость нагрева составляла 3000°C/ч.

Изучение фазового состава и структуры нанокомпозитов проводилось на рентгеновском дифрактометре Дифрей-401 при комнатной температуре на $CuK\alpha$ -излучении. Расчет распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам проводился по методике Селиванова–Смыслова [21]. Количественный анализ проводился методом градуировочной кривой, который заключается в определении объемной доли фаз путем сравнения пиков отражений каждой из фаз друг с другом. Площадь поверхности определяли с использованием метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по адсорбции азота при –196°C на приборе Micromeritics ASAP 2020N.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанный метод одновременного формирования наночастиц металла, углеродного носителя и его активации позволяет сократить количество стадий приготовления металл-углеродных нанокомпозитов. Кроме этого использование для нагрева ИК-излучения позволяет сократить и продолжительность операций по пиролизу и карбонизации полимерного компонента прекурсора нанокомпозитов [20]. Известно, что при пиролизе полиакрилонитрила выделяются водород и монооксид углерода, которые способствуют восстановлению металла из солей. В случае присутствия щелочи химических превращений, идущих последовательно и параллельно больше [7].

Для исследования изменения фазового состава и структурных характеристик синтезированных металл-углеродных нанокомпозитов в зависимости от температуры предобработки и конечного отжига был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) образцов. На рис. 1 представлены дифрактограммы серий полученных нанокомпозитов.

По результатам РФА можно отметить, что на всех дифрактограммах присутствует фаза углерода в районе ~39°, но при низких температурах синтеза и неполной карбонизации полимера она представлена в виде аморфного гало. Из рис. 1а, 1б видно, что аморфное гало углеродной фазы превращается в пик графита при температуре синтеза выше 600°C, что свидетельствует о фор-

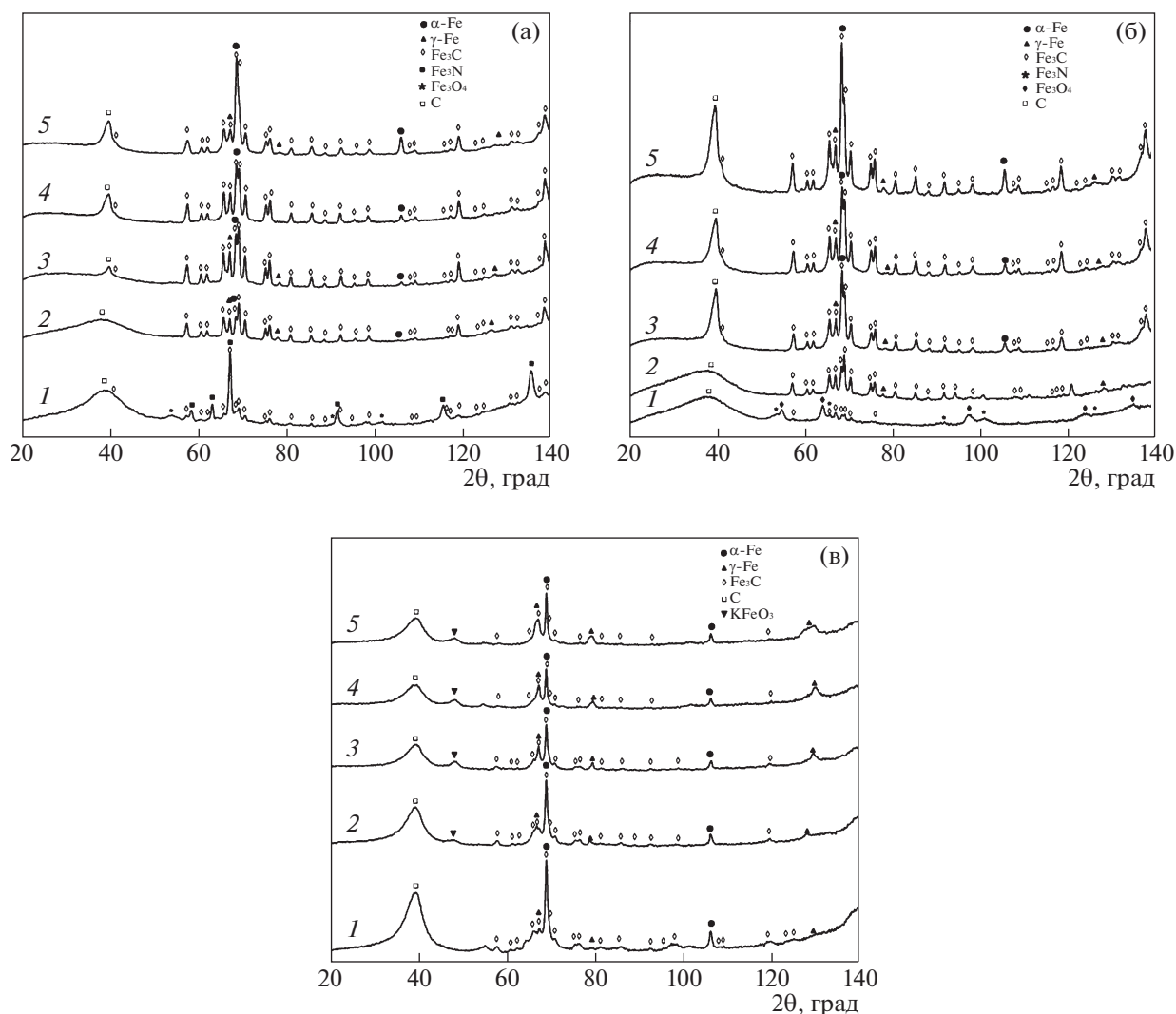


Рис. 1. Дифрактограммы образцов металл-углеродных наноконкомпозитов с температурой предобработки 200 (а), 500 (б) и 800°С (в) и различной температурой основной стадии синтеза: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 900°С.

мировании графитоподобной структуры углеродного носителя. По сравнению с активацией чистого полимера [20] присутствие железа оказывает большое влияние на формирующийся углеродный носитель. Как и в случае с кобальтом [18], железо способно превращать аморфный углерод в графитовую фазу [22], которая меньше подвержена химической активации и сохраняет свою структуру при взаимодействии щелочи и ее продуктов разложения с пиролизуемым полимером. На рис. 1в представлены дифрактограммы для серии образцов, полученных при температуре предобработки 800°С, что и объясняет наличие графитового пика при $\sim 39^\circ$ во всем температурном интервале синтеза. Предварительная термическая обработка образцов при 800°С обеспечивает практически полную карбонизацию полимера и образование графитоподобной структуры, которую труднее разрушить с помощью химиче-

ской активации, происходящей в присутствии щелочи при основном отжиге.

Согласно РФА в образцах серии Fe-C-200-а, синтезированных при температурах 500, 700, 800 и 900°С, сформировались металлические фазы карбида железа Fe_3C , железа с объемно-центрированной кубической решеткой (α -Fe) и железа с гранецентрированной кубической решеткой (γ -Fe) (рис. 1а). В образце, полученном при 800°С, пики отражения фазы γ -Fe отсутствуют, либо интенсивность пиков очень мала, что ставит под сомнение присутствие данной фазы. Фазовый состав образца, синтезированного при 500°С данной серии, сильно отличается. Пики отражения соответствуют фазам Fe_3N , Fe_3O_4 , а также Fe_3C . Формирование нитрида железа возможно при невысоких температурах ввиду достаточно большого количества в полимере азота, содержание которого сильно снижается с ростом темпе-

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа, объемная доля определенных фаз и значения удельной площади поверхности полученных образцов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Объемная доля фазы, %							
		C_a/C_g	α -Fe	γ -Fe	Fe ₃ C	Fe ₃ N	FeO	Fe ₃ O ₄	KFeO ₂
Fe-C-200-a-500	166	52.8/–	–	–	8.8	35.7	–	2.7	–
Fe-C-200-a-600	639	68.1/–	0.5	0.3	31.1	–	–	–	–
Fe-C-200-a-700	1506	–/10.8	18.0	8.5	62.7	–	–	–	–
Fe-C-200-a-800	1511	–/18.8	18.3	–	62.9	–	–	–	–
Fe-C-200-a-900	1406	–/12.7	70.8	2.2	14.3	–	–	–	–
Fe-C-500-a-500	67	80.3/–	–	–	3.4	–	13.9	2.4	–
Fe-C-500-a-600	515	69.8/–	–	2.5	27.7	–	–	–	–
Fe-C-500-a-700	1065	–/25.0	21.8	4.0	49.2	–	–	–	–
Fe-C-500-a-800	1300	–/19.9	24.5	1.7	53.9	–	–	–	–
Fe-C-500-a-900	1109	–/19.8	53.9	4.7	21.6	–	–	–	–
Fe-C-800-a-500	47	–/48.9	46.2	2.9	2.0	–	–	–	–
Fe-C-800-a-600	70	–/42.6	45.3	5.7	4.3	–	–	–	2.1
Fe-C-800-a-700	193	–/29.8	37.8	18.7	5.5	–	–	–	8.2
Fe-C-800-a-800	209	–/37.4	35.7	19.1	1.2	–	–	–	6.7
Fe-C-800-a-900	172	–/36.9	35.1	20.8	1.9	–	–	–	5.3

Обозначения: C_a и C_g – аморфная и графитоподобная фаза углерода соответственно.

ратуры термообработки. Поскольку восстановление магнетита в композитах происходит в диапазоне температур 400–500°C, азот и углерод могут растворяться в наночастицах фазы α -Fe с образованием фазы, которая на дифрактограмме идентифицируется как Fe₃N. С дальнейшим ростом температуры термообработки происходит удаление азота, а углерод растворяется в большем количестве с образованием фазы карбида железа.

Исходя из анализа полученных дифрактограмм, образцы серии Fe-C-500-a, синтезированные в диапазоне температур 700–900°C, характеризуются однотипным фазовым составом, а именно присутствием фаз Fe₃C, α -Fe и γ -Fe. На рентгенограмме образца, полученного при 600°C, присутствуют только фазы карбида и γ -Fe, а образец, полученный при 500°C, помимо карбидной фазы характеризуется присутствием оксидных фаз (FeO, Fe₃O₄).

Образцы серии Fe-C-800-a, полученные при температурах 800 и 900°C, характеризуются практически полным отсутствием карбидной фазы и формированием α -Fe и γ -Fe. При понижении температуры синтеза появляется и постепенно увеличивается доля фазы Fe₃C, а также уменьшается доля фазы γ -Fe. Следует отметить, что для образцов с температурой активации 600–900°C наблюдается фаза KFeO₄. Наличие этой фазы обусловлено тем, что в данных нанокompозитах на момент активации уже присутствуют наночастицы железа или карбида, с которыми щелочь

вступает в реакцию наряду с взаимодействием с углеродной матрицей. Тогда как в других сериях нанокompозитов на момент активации присутствует в основном магнетит, с которым взаимодействие может протекать только путем спекания, для чего температуры активации недостаточно. Поэтому КОН взаимодействует преимущественно с углеродной матрицей нанокompозитов.

В таблице 1 представлены результаты рентгенофазового анализа, объемные доли найденных фаз углерода и железосодержащих частиц и величины удельной площади поверхности ($S_{уд}$) полученных нанокompозитов согласно методу БЭТ. Из представленных результатов следует, что величина удельной площади поверхности нанокompозитов зависит как от температуры синтеза, так и температуры предварительной обработки перед активацией.

Следует отметить, что образцы всех серий с температурой синтеза выше 700°C обладают достаточно развитой поверхностью по сравнению с образцом, полученным без гидроксида калия, величина удельной площади поверхности которого составила 56 м²/г. Однако величина удельной площади поверхности этих образцов уступает площади поверхности углеродного материала на основе карбонизованного ПАН, полученного без металла [20].

На рис. 2 в качестве примера приведена микрофотография ПЭМ образца Fe-C-800-a-800, на которой хорошо видна графитовая оболочка вокруг железосодержащей наночастицы. Толщина

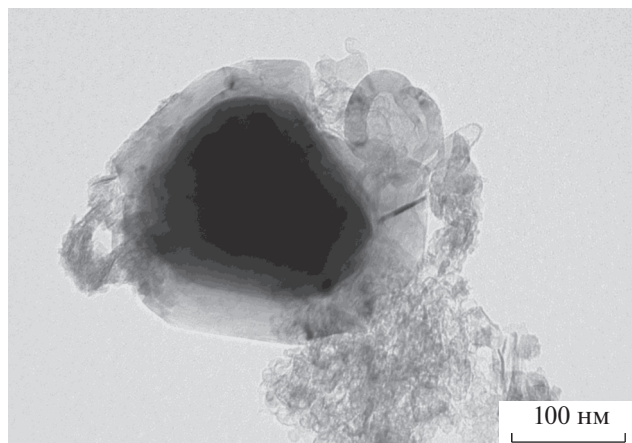


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ образца Fe-C-800-a-800.

подобных углеродных оболочек и степень графитизации тем выше, чем выше температура синтеза. Именно поэтому образцы серии Fe-C-800-a имеют наименьшую среди остальных образцов удельную площадь поверхности, так как графит менее подвержен окислению и активации, чем аморфный углерод.

При формировании пористого углеродного носителя образующиеся железосодержащие частицы при высоких температурах могут катализировать процесс графитизации с образованием вокруг себя упорядоченных углеродных оболочек [16, 23].

Максимальная удельная площадь поверхности образцов серии Fe-C-800-a составляет $209 \text{ м}^2/\text{г}$. Значения площади удельной поверхности для двух других серий намного больше и достигают 1511 и $1300 \text{ м}^2/\text{г}$ для Fe-C-200-a и Fe-C-500-a соответственно. Такая разница объясняется тем, что при более низких температурах предварительной обработки карбонизация полимера еще не закончилась, и не сформировалась графитоподобная углеродная структура, вследствие чего взаимодействие углерода с калием и его соединениями протекает более интенсивно.

Таким образом, разработан эффективный метод формирования железосодержащих наночастиц и высокопористого углеродного носителя. Показано, что при одновременном формировании железосодержащих частиц, углеродного носителя и его активации возможно регулирование структурных характеристик полученных наноматериалов, их фазового состава и пористости путем изменения температуры предобработки и конечной температуры отжига.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХС РАН. Работы по синтезу и характеристике исходного ПАН выполнены в рамках проекта Российского научного фонда (проект № 18-79-10260). Работа выполнена с использова-

нием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИХХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee J., Kim J., Hyeon T. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 2073.
2. Borchardt L., Zhu Q.-L., Casco M.E. et al. // *Mater. Today.* 2017. V. 20. P. 592.
3. Bi Z., Kong Q., Cao Y. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. P. 16028.
4. Wang L., Hu X. // *Chem. Asian J.* 2018. V. 13. P. 1518.
5. Marrakchi F., Auta M., Khanday W.A. et al. // *Powder Technol.* 2017. V. 321. P. 428.
6. Fujiki J., Yogo K. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. P. 186.
7. Wang J., Kaskel S. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 23710.
8. Yang Y., Chiang K., Burke N. // *Catal. Today.* 2011. V. 178. P. 197.
9. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А. и др. // *Успехи химии.* 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
10. Wu A., Yang X., Yang H. // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 513. P. 193.
11. El-Gendy A.A., Ibrahim E.M.M., Khavrus V.O. et al. // *Carbon N. Y.* 2009. V. 47. P. 2821.
12. Livani M.J., Ghorbani M., Mehdipour H. // *New Carbon Mater.* 2018. V. 33. P. 578.
13. Wang Q., Liu Y., Meng Q. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. V. 290. P. 109672.
14. Fatehi M.H., Shayegan J., Zabihi M. et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 1754.
15. He Q., Dai J., Zhu L. et al. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 687. P. 326.
16. Муратов Д.Г., Васильев А.А., Ефимов М.Н. и др. // *Физика и химия обработки материалов.* 2018. № 6. С. 26.
17. Ефимов М.Н., Васильев А.А., Муратов Д.Г. и др. // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 9. С. 1559.
18. Efimov M.N., Mironova E.Y., Vasilev A.A. et al. // *Catal. Commun.* 2019. V. 128. P. 105717.
19. Юшкин А.А., Ефимов М.Н., Васильев А.А. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2017. Т. 59. № 6. С. 548.
20. Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G. et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 103514.
21. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. // *Кристаллография.* 1993. Т. 38. № 3. С. 174.
22. Marsh H., Crawford D., Taylor D.W. // *Carbon N. Y.* 1983. V. 21. P. 81.
23. Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 730. P. 8.