

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ЧЕРНОГОЛОВКА)

УДК 546.26-162,546.742,542.06

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОД-ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР

© 2020 г. А. А. Арбузов^{а,*}, А. А. Володин^а, Б. П. Тарасов^а

^аРоссийская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

* e-mail: arbuзов@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.07.2019 г.

После доработки 17.07.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Определены оптимальные условия получения, структура и особенности формирования углерод-графеновых композитов на никель-графеновых катализаторах. Предложен механизм формирования никель-углерод-графеновых композитов, который состоит из следующих стадий: восстановление оксида графита и ионов никеля; образование и рост кластеров Ni на восстановленном оксиде графита; каталитический пиролиз этилена на монокристаллах Ni, закрепленных на графеноподобном носителе; формирование и рост углеродных наноструктур на поверхности графеноподобного материала.

Ключевые слова: оксид графита, графеноподобный материал, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, углерод-графеновый композит, механизм формирования

DOI: 10.31857/S0044453720050039

В последние годы особое внимание уделяется гибридным углерод-углеродным композитам, которые сочетают в себе преимущества двух или более наноуглеродных структур. При этом свойства углерод-графеновых композитов сильно зависят от структуры. В связи с этим большое количество работ посвящено теоретическим расчетам структуры и функциональных характеристик подобных материалов. Так, в работе [1] впервые была смоделирована структура “столбчатого графена”, состоящая из графеновых плоскостей, соединенных между собой короткими углеродными нанотрубками (УНТ). При помощи *ab initio* расчетов было определено, что описанный нанопористый материал может запасать до 41 г водорода в 1 см³ при нормальных условиях. В работе [2] методом молекулярной механики было исследовано влияние различных типов УНТ-графеновых структур на сорбцию метана. Согласно полученным авторами изотермам адсорбции метана, оптимальная конфигурация характеризуется расстоянием между графеновыми слоями в 1.2 нм, число которых равно 4.

Введение УНТ и углеродных нановолокон (УНВ), способных связывать между собой отдельные графеновые слои, может также значительно усилить функциональные свойства материалов на их основе. В совокупности эти достоинства позволяют создавать материалы на основе композитов УНТ(УНВ)/графен, которые могут

быть использованы в качестве добавок к полимерным материалам и керамике [3, 4], в различных энергетических приложениях [5, 6], как носители катализаторов химических и электрохимических процессов [7, 8] и др. Методы получения таких композитов можно разделить на два основных подхода.

1. Добавка предварительно синтезированных УНТ или УНВ к графеновому материалу [9, 10]. Недостатком этого метода является сложность равномерного распределения УНТ(УНВ) на графеновой поверхности, а также отсутствие химической связи между ними. Для решения этих проблем используют функционализацию как графенового материала [11], так и УНТ(УНВ), которая позволяет устранить агрегацию УНТ и улучшить межфазную связь между УНТ(УНВ) и графеновым материалом. Так, окисление УНТ приводит к образованию кислородсодержащих функциональных групп, которые снижают тенденцию к агрегации УНТ в воде [12] и образуют водородные связи между УНТ и графеновым материалом (оксидом графита) [13]. Последующее восстановление смеси окисленных УНТ и оксида графита (ОГ) гидразином приводит к образованию С–N-связей между ними [14].

2. Синтез УНТ или УНВ на катализаторе, закрепленном на графеновой поверхности [15–18]. Известно, что одним из основных методов получения углеродных нанотрубок и нановолокон яв-

ляется каталитическое разложение углеродсодержащих газов (CH_4 , C_2H_4 и др.) или паров органических соединений (CH_3OH , C_6H_6 и др.) [19]. В качестве катализаторов чаще всего используют металлы Ni, Fe, Co, Pt, закрепленные на различных подложках. В этом случае конечная структура композита УНТ(УНВ)/графен сильно зависит от равномерности распределения и размера частиц катализатора, которые можно контролировать, изменяя условия получения.

В данной работе приведены результаты по получению углерод-графеновых композитов синтезом УНВ разложением этилена на никелевом катализаторе, закрепленном на поверхности графеноподобного материала (ГПМ). Определены оптимальные условия получения, структура и особенности формирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графита получали окислением природного графита марки ГК-1 (размер частиц ~ 30 мкм, содержание углерода не менее 99 мас. %, содержание золы не более 1 мас. %, ГОСТ 4404-78) перманганатом калия в смеси концентрированной H_2SO_4 с NaNO_3 [20].

УНВ на поверхности ГПМ синтезировали каталитическим разложением этилена на никельсодержащих композитах, предварительно приготовленных лиофильной сушкой дисперсий ОГ в водном растворе $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2$ (L – этилендиамин). Для приготовления композитов водную суспензию ОГ и рассчитанное количество солей обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 60 мин. Полученную смесь перенесли в грушевидную колбу объемом 1 л и замораживали, помещая колбу в сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом. Затем при помощи вакуумного насоса ($\sim 1 \times 10^{-3}$ атм), снабженного азотной ловушкой, при комнатной температуре откачивали пары воды, образующиеся над льдом, до полного высыхания смеси. Каталитическое разложение этилена проводили в кварцевом реакторе, помещенном в горизонтальную трубчатую печь, при атмосферном давлении и температуре 700°C . Полученные никельсодержащие композиты $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$ или $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2/\text{ОГ}$ располагали на дне кварцевой лодочки, которую помещали в холодную зону реактора. Нагрев реактора осуществлялся в потоке аргона. По достижении рабочей температуры в реактор подавалась рабочая смесь газов в соотношении $\text{Ar}(30 \text{ мл/мин}):\text{H}_2(100 \text{ мл/мин}):\text{C}_2\text{H}_4(60 \text{ мл/мин})$. Затем кварцевую лодочку быстро перемещали в центральную (горячую) зону реактора. Время пиролиза варьировалось в интервале от 1 до 60 мин. После проведения синтеза лодочку перемещали в холодную зону реактора. Охлаждение образца до

комнатной температуры проводили в потоке аргона. Таким образом, при использовании в качестве прекурсоров $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$ и $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2/\text{ОГ}$ были получены композиты УНВ/Ni/ГПМ-1 и УНВ/Ni/ГПМ-2, соответственно.

Углерод-графеновые и никельсодержащие композиты охарактеризовывали комплексом физико-химических методов. Элементный состав определяли на CHNS/O элементном анализаторе Vario Micro cube Elementar GmbH. Построение изотерм адсорбции–десорбции азота при температуре -195.75°C и атмосферном давлении проводилось с использованием анализатора СОРБИ-MS. Микрофотографии исследуемых материалов получены при помощи сканирующего Zeiss LEO SUPRA 25 и просвечивающего JEM-2100 электронных микроскопов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оригинальность разработанного ранее метода получения никель-графеновых композитов одновременным восстановлением ОГ и Ni(II) из предварительно приготовленной водной суспензии композита $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$ заключается в возгонке воды из замороженной водной смеси ОГ с $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [21]. Это позволяет избежать образования пленки ОГ и осаждения больших кристаллов $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. При нагревании в токе водорода при 700°C полученный композит $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$ не подвергается взрывообразному выделению газов, свойственному пленкам ОГ [22], что позволяет проводить эффективное восстановление как ОГ, так и Ni(II). Как отмечалось выше, конечная структура композита УНВ/ГПМ сильно зависит от равномерности распределения и размера частиц катализатора. Поэтому для исследования равномерности распределения никелевых наночастиц на поверхности ГПМ проводили восстановление композита $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$ при 700°C в потоке смеси $\text{H}_2:\text{Ar}$. Таким образом, были получены композиты Ni/ГПМ, содержащие 5 мас. % никеля. Равномерность распределения Ni в полученном композите подтверждается СЭМ (рис. 1). По результатам анализа полученных микрофотографий было определено, что в композите Ni/ГПМ более 90% наночастиц Ni имеют размер в пределах 5–15 нм.

Ранее нами было показано, что при использовании различных первичных аминов функциональную ОГ можно проводить одновременно с восстановлением [23, 24]. Так, кипячение ОГ с этилендиамином $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ в различных растворителях приводит к образованию графенового материала с привитыми к поверхности алифатическими фрагментами. Такая функционализация существенно снижает агрегацию графеновых

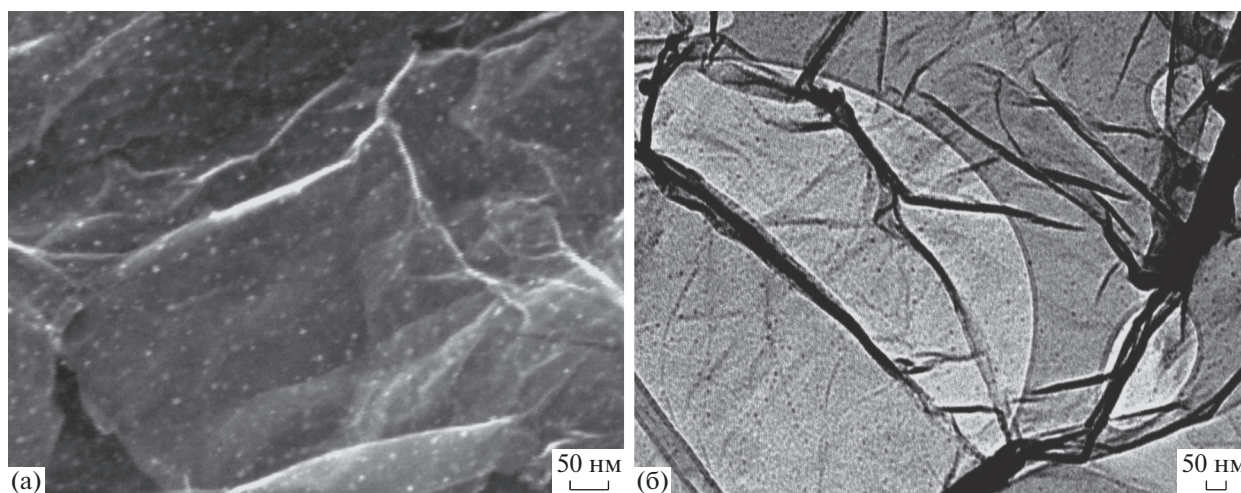


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) композита Ni/ГПМ.

листов, а также увеличивает количество центров роста металлических нанокристаллов за счет наличия поверхностных функциональных групп. Поэтому нанесение никельсодержащих наночастиц на поверхность ОГ проводили одновременно с функционализацией действием этилендиамина. Для этого к водной суспензии ОГ добавляли комплекс $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2$, приготовленный смешением водного раствора NiCl_2 с избытком этилендиамина. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч с последующим фильтрованием и отделением композита. В процессе такой обработки одновременно происходит восстановление и функционализация ОГ, что подтверждается результатами элементного анализа: С – 75.5, Н – 1.9, N – 9.4, O – 11.7 мас. %. Однако из-за прочности этилендиаминового комплекса количество никеля, осажденного на поверхности ГПМ, составило 0.9 мас. %.

Для более полного осаждения Ni на ГПМ исходную водную суспензию ОГ с $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2$ обрабатывали ультразвуком при температуре 70°C в течение 1 ч. Полученную смесь сушили лиофильно. На рис. 2 представлены EDX-спектр (а) и СЭМ-микрофотография (б) полученного композита $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2/\text{ОГ}$. По результатам анализа количество осажденного никеля составило 5.5 мас. %, содержание других элементов: С – 50.8, N – 13.9, O – 24.6, Cl – 3.2 мас. %, остальное – водород.

Для получения однородных наноструктур с узким распределением по диаметрам необходимо предотвратить спекание каталитических частиц в процессе синтеза. Одним из путей решения данной проблемы является одновременное восстановление Ni^{2+} и каталитический пиролиз углеводорода (C_2H_4). При такой реализации процесса углеводород будет разлагаться на поверхности

свежеобразованного металлического никеля с образованием углеродного нановолокна, препятствующего агрегации каталитических частиц. Кроме того, размер частиц катализатора можно регулировать скоростью разложения никелевого прекурсора: чем выше скорость разложения, тем мельче образующиеся частицы. С этой целью композиты ОГ с $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2$ вводили в заранее разогретый до необходимой температуры реактор с рабочей смесью газов, что позволило получать однородные каталитические частицы с узким распределением по диаметрам. Рост УНВ контролировали варьированием продолжительности синтеза (1–60 мин). Восстановление ОГ в процессе синтеза подтверждается элементным анализом. При восстановлении ОГ в токе $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2:\text{Ar}$ атомарное соотношение С/О увеличивается с 1.5 для исходного ОГ до 20.7 и 21.2 для композитов УНВ/Ni/ГПМ-2 и УНВ/Ni/ГПМ-1 соответственно. Растет и относительное содержание водорода, что можно объяснить образованием С–Н-связи на поверхности ГПМ при взаимодействии с H_2 . Осаждение углерода на Ni-катализаторе и рост УНВ в процессе пиролиза этилена подтверждаются увеличением атомарного соотношения С/Ni с увеличением времени синтеза. На рис. 3 представлены микрофотографии композитов УНВ/Ni/ГПМ-1 при разной длительности синтеза.

На листах ГПМ видны равномерно распределенные наночастицы Ni, размер которых составляет до 15 нм, а также выращенные УНВ. Их диаметр находится в пределах 5–20 нм, а длина увеличивается от 20 до 300 нм с увеличением времени синтеза от 1 до 60 мин. Металлические частицы Ni-катализатора, в основном, расположены на торцах углеродных волокон, диаметр которых совпадает с размером частиц никеля. Это

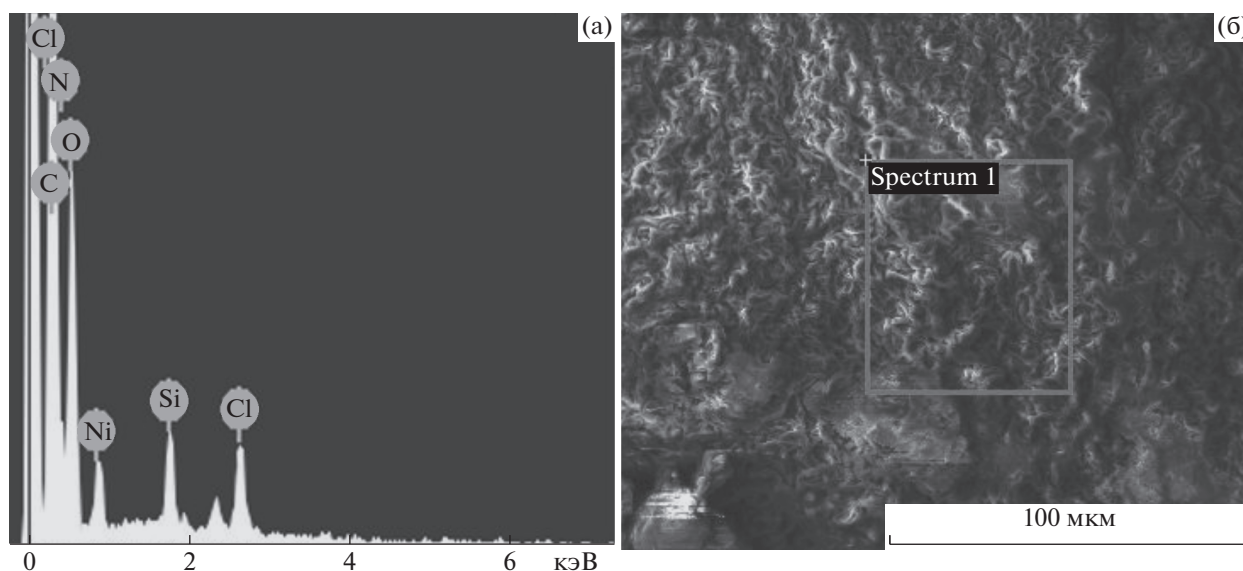


Рис. 2. EDX-спектр (а) и СЭМ-микрофотография (б) композита $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2/\text{ОГ}$.

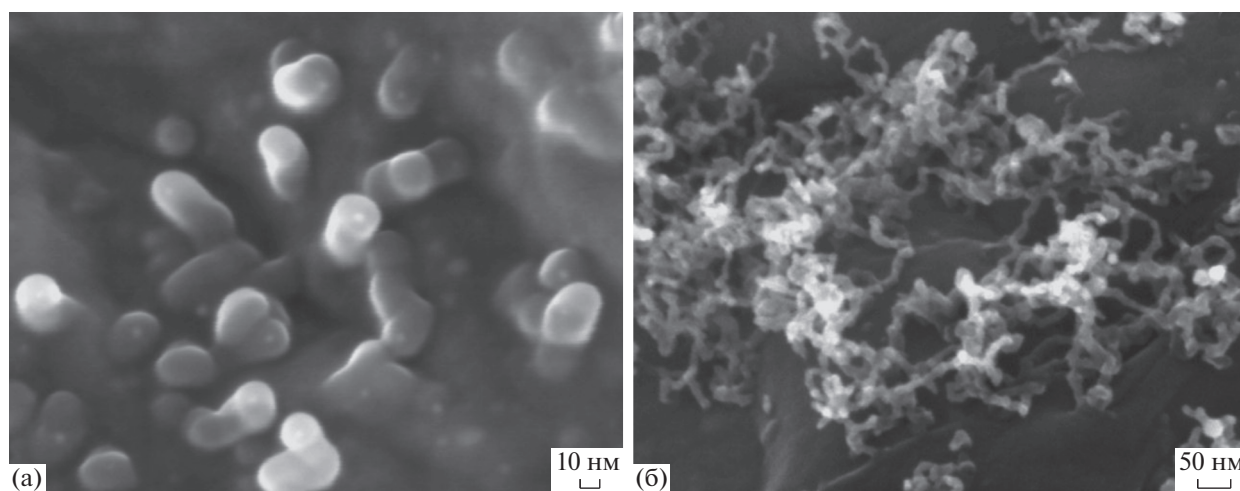


Рис. 3. СЭМ-изображения композитов УНВ/ Ni /ГПМ-1, полученных при длительности синтеза 1 (а) и 60 мин (б).

свидетельствует о торцевом механизме роста волокон, когда каталитическая частица слабо закреплена на поверхности подложки и в процессе роста волокна она выносятся на его свободный торец. Таким образом во время синтеза УНВ/ Ni /ГПМ композитов одновременно протекают три процесса: (1) восстановление ОГ и Ni^{2+} ; (2) пиролиз C_2H_4 на образовавшемся Ni -катализаторе; (3) формирование и рост УНВ.

Аналогично были получены углерод-графеновые композиты с использованием в качестве прекурсора $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2/\text{ОГ}$. Длительность пиролиза составляла от 1 до 60 мин. На микрофотографиях композита УНВ/ Ni /ГПМ-2, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа

(рис. 4), видно, что синтезированные УНВ имеет меньший диаметр и более правильную форму по сравнению с УНВ, синтезированными на УНВ/ Ni /ГПМ-1.

Анализ структуры полученных материалов был также проведен с помощью построения изотермы адсорбции–десорбции азота (рис. 5).

Форма кривой изотермы адсорбции–десорбции (рис. 5а) соответствует I–V типу по номенклатуре IUPAC с гистерезисом в области средних и высоких парциальных давлений. Из гистограммы распределения (рис. 5б) видно, что материалы имеют иерархическую структуру, содержащую макро- и мезопоры. Макропоры, вероятно, были сформированы изогнутыми листами ГПМ, тогда

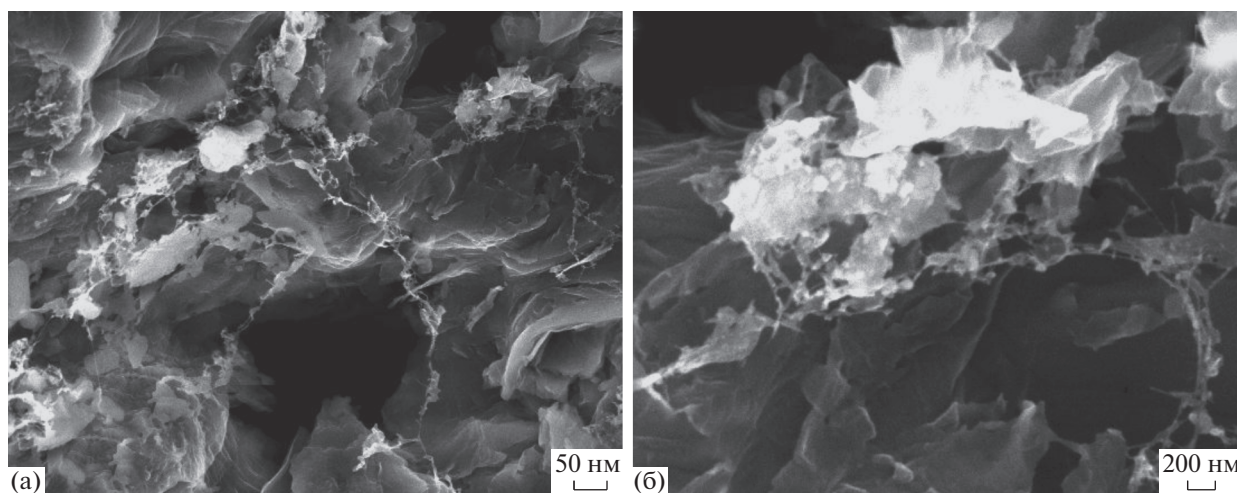


Рис. 4. Микрофотография (СЭМ-изображение) композита УНВ/Ni/ГПМ-2, длительность синтеза 60 мин.

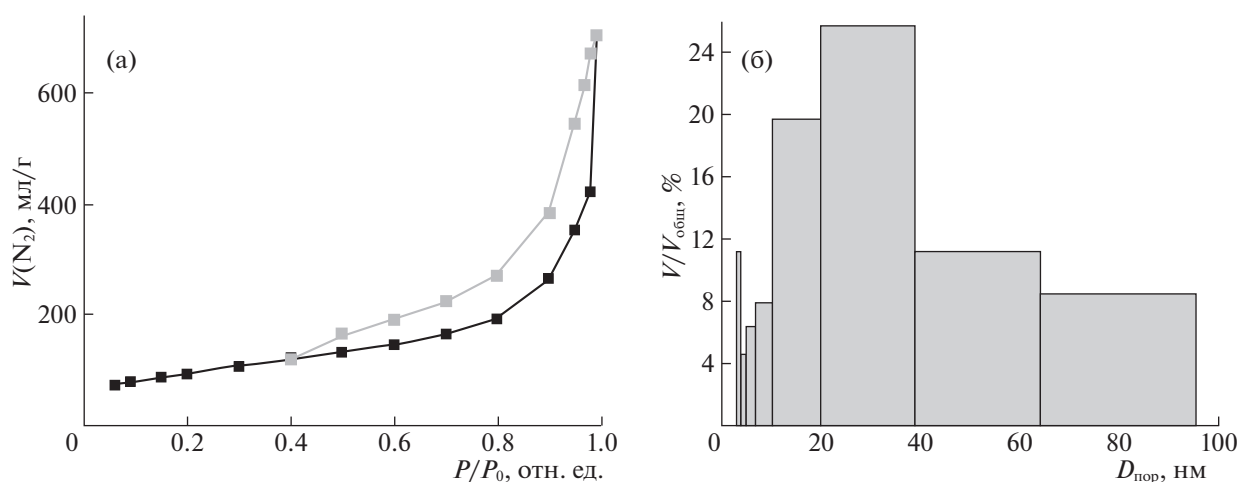


Рис. 5. Изотерма адсорбции–десорбции азота (а) и гистограмма распределения пор (б) для композита УНВ/Ni/ГПМ-1.

как мезопоры, объем которых составляет более 80%, связаны с выращенными на поверхности ГПМ нановолокнами.

На рис. 6 представлена схема предположительного механизма формирования никель-углерод-графеновых композитов, который состоит из следующих стадий: восстановление оксида графита и ионов никеля (I); образование и рост кластеров Ni на восстановленном оксиде графита (II); каталитический пиролиз C_2H_4 на монокристаллах Ni, закрепленных на графеноподобном носителе (III); формирование и рост углеродных наноструктур на поверхности графеноподобного материала (IV).

Связь металлической частицы с подложкой через углеродное волокно (M–УНВ-носитель) гораздо прочнее, чем непосредственное нанесение металла на поверхность носителя (M-носи-

тель): при химическом восстановлении взаимодействие металла с поверхностью носителя происходит за счет образования мостиковых связей через гидроксильные, карбоксильные и другие кислородсодержащие группы. В случае ацетата никеля связь может также осуществляться по типу M–(O)-(носитель). Эта связь менее прочная, чем связь углеродного волокна с углеродной подложкой, поэтому металлическая частица оказывается на торце углеродного нановолокна.

Таким образом, описанные в работе методы позволяют получать трехмерные углерод-графеновые композиты с развитой поверхностью, которые могут быть использованы в качестве сорбентов газов и органических соединений. Показано, что в процессе синтеза металлическая наночастица выносится на торец УНВ. Такие свободные от углерода и находящиеся на концах

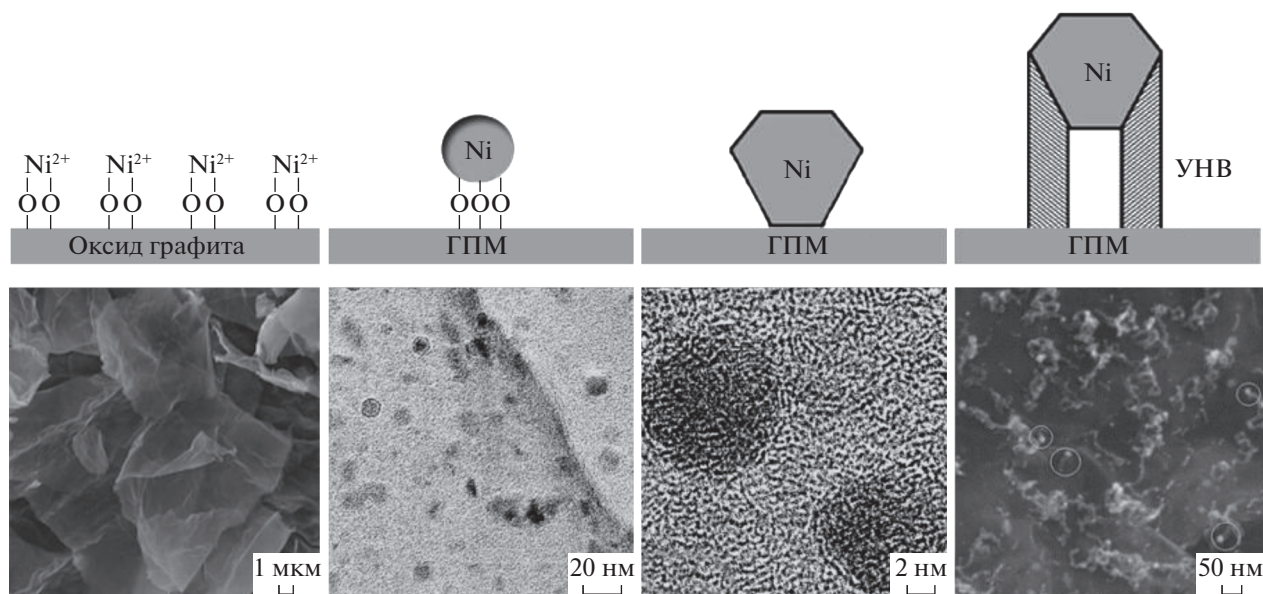


Рис. 6. Механизм формирования никель-углерод-графеновых композитов.

УНТ(УНВ) металлические наночастицы возможно использовать в качестве эффективных катализаторов различных химических и электрохимических процессов.

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2019-0007 и при поддержке РФФИ (проект № 19-03-01069).

Физико-химические исследования материалов выполнялись с использованием оборудования аналитических центров ИПХФ и НЦЧ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimitrakakis G.K., Tylisanakis E., Froudakis G.E. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 3166.
2. Jiang H., Cheng X.-L. // J. Mol. Graphics Modell. 2018. V. 85. P. 223.
3. Chen J., Jia Ch., Wan Zh. // Synth. Met. 2014. V. 189. P. 69.
4. Liu Z., Qian Zh., Song J., Zhang Y. et al. // Carbon. 2019. V. 149. P. 181.
5. Feng J., Dong L., Li X. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 302. P. 65.
6. Li J., Tang J., Yuan J. et al. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 693. P. 60.
7. Pham K.-C., McPhail D.S., Mattevi C. et al. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. F255.
8. Kumar D.K., Swami S.K., Dutta V. et al. // FlatChem. 2019. V. 15. P. 100105.
9. Tang Q., Sun M., Yu Sh., Wang G. // Electrochim. Acta. 2014. V. 125. P. 488.
10. Wang Y.-Sh., Yang Sh.-Y., Li Sh.-M. et al. // Electrochim. Acta. 2013. V. 87. P. 261.
11. Kotal M., Bhowmick A.K. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 25865.
12. You B., Wang L., Yao L., Yang J. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 5016.
13. Medhekar N.V., Ramasubramaniam A., Ruoff R.S. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2300.
14. Li J., Tang J., Yuan J. et al. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 693. P. 60.
15. Wang Ch., Cao M., Wang P. et al. // Appl. Cat. A: General. 2014. V. 473. P. 83.
16. Chen X., Chen X., Zhang F. et al. // J. Power Sources. 2013. V. 243. P. 555.
17. Tai Z., Yana X., Langa J., Xue Q. // J. Power Sources. 2012. V. 199. P. 373.
18. Тарасов Б.П., Арбузов А.А., Можжухин С.А. и др. // Журн. структ. химии. 2018. Т. 59. № 4. С. 867 <https://doi.org/10.26902/JSC20180411>
19. Тарасов Б.П., Мурадян В.Е., Володин А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 1237.
20. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 1962.
21. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 1893.
22. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 663. <https://doi.org/10.7868/S0044453716050071>
23. Клюев М.В., Арбузов А.А., Магдалинова Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 9. С. 1331. <https://doi.org/10.7868/S0044453716090144>
24. Арбузов А.А., Клюев М.В., Калмыков П.А. и др. Палладийсодержащий катализатор гидрирования и способ его получения. Пат. РФ 2551673 С1 // Б.И. 2015. № 15.