

УДК 54.057

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ В ОБЪЕМЕ АМОРФНОЙ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ В ВИДЕ СТРУКТУР ТИПА “МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ЯДРО–ОБОЛОЧКА ИЗ ГРАФИТОПОДОБНЫХ СЛОЕВ”

© 2019 г. Ю. Г. Кряжев^{1,*}, И. В. Аникеева^{1,**}, М. В. Тренихин^{1,***}, Е. С. Запевалова^{1,****},
О. Н. Семенова^{2,*****}

¹ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, ЦНХТ ИК СО РАН, 644040 Омск, Россия

² Омский научный центр СО РАН, ОНЦ СО РАН, 644024 Омск, Россия

*e-mail: carbonfibre.yandex.ru

**e-mail: irina_anikeeva@inbox.ru

***e-mail: tremv@yandex.ru

****e-mail: e.s.zapevalova@chemomsu.ru

*****e-mail: semenova@ihcp.ru

Поступила в редакцию 25.04.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Предложен способ синтеза металл-углеродных нанокomпозитов, в которых металлоцентрированные частицы типа “ядро–оболочка из графитоподобных слоев” распределены в объеме аморфной sp^2 -углеродной матрицы. В качестве прекурсора углеродной матрицы использовался поливинилхлорид. Схема синтеза включала следующие стадии: дегидрохлорирование ПВХ диэтиламином в среде диметилсульфоксида в присутствии нитратов Co, Ni, Fe или Cu, карбонизация полученного продукта при 400°C, восстановление металла водородом при 500–620°C, конверсия метана при 620–850°C. Содержание металла в полученных композитах составляло (%): Fe – 10, Ni – 10.8, Co – 11 и Cu – 21. Структура конечных металл-углеродных нанокomпозитов исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. Размер металлического ядра – 20–100 нм, число графеновых слоев в оболочке – до 50.

Ключевые слова: поливинилхлорид, поливинилены, дегидрохлорирование, наночастицы переходных металлов, углеродные материалы, нанокomпозиты, конверсия метана, структуры “ядро–оболочка”, электронная микроскопия

DOI: 10.1134/S0023117719050062

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–4] был описан метод получения углеродных материалов на основе карбоцепных хлорполимеров, таких как поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный ПВХ, полимеры и сополимеры винилиденхлорида, при относительно низких температурах (до 400°C). Это позволяет исключить образование высокотоксичных хлорорганических соединений (диоксинов и т.п.) при синтезе углеродных материалов из хлорполимеров и может послужить основой для создания бездиоксиновой технологии утилизации их отходов. Предложенный подход основан на щелочном дегидрохлорировании в растворе исходного полимера с образованием обогащенных углеродом структур с системой сопряженных связей (поли-

виниленов), термообработка которых приводит к формированию углеродных структур.

В дальнейшем на примере хлорированного ПВХ было показано, что введение добавки соли переходного металла на стадии дегидрохлорирования хлорполимера и последующая термообработка (карбонизация) образующихся продуктов позволяют получать металл-углеродные нанокomпозиты (МУНК) с металл-содержащими наночастицами, встроенными в аморфную углеродную матрицу [5]. В последующих исследованиях [6, 7] было установлено, что частицы переходного металла в таких композитах проявляют каталитическую активность в процессе конверсии метана. При этом отложение образующегося углерода на поверхности металла приводит к формированию

частиц типа “ядро–оболочка”, в которых металлическое ядро окружено оболочкой, состоящей из десятков графеновых слоев. В последнее десятилетие металл-углеродным частицам “ядро–оболочка” уделяется большое внимание в связи с широкими перспективами применения, в частности в качестве элементов сенсорных, оптических и магнитных устройств [8, 9].

Настоящая работа посвящена исследованию возможности использования ПВХ как наиболее доступного и освоенного в массовом производстве карбоцепного хлорполимера в качестве прекурсора углеродных материалов нанокompозитного типа, в которых наночастицы переходных металлов (Co, Fe, Ni, Cu) встроены в аморфную углеродную матрицу и проявляют каталитическую активность в реакции конверсии метана с образованием металлоцентрированных частиц типа “ядро–оболочка из графитоподобных слоев”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного полимерного материала использовали поливинилхлорид суспензионный, ПВХ-С-СИ-70, ТУ 2212-012-46696320-2008, производство САЯНСКХИМПЛАСТ (г. Саянск).

Дегидрохлорирование осуществляли в 1%-ном растворе ПВХ в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии диэтиламина при 50°C в течение 8–10 ч с перемешиванием. Добавки кристаллогидратов нитратов переходных металлов ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в количестве 25% от массы полимера растворяли в ДМСО, смешивали с раствором ПВХ в ДМСО, затем добавляли диэтиламин в соотношении с полимером 2 : 1 мас. %. После дегидрохлорирования реакционный раствор выливали в десятикратный объем воды, осадок отфильтровывали и промывали водой до отсутствия в промывных водах ионов Cl^- .

Карбонизацию продуктов дегидрохлорирования осуществляли в трубчатой печи СНОЛ 7.2/1100 в токе CO_2 в две стадии: 200°C, 2 ч и 400°C, 2 ч.

Для восстановления металл-содержащих частиц карбонизованный материал выдерживали при температуре 500–620°C в горизонтальном трубчатом реакторе в токе водорода в течение 5 ч (для Co/Fe-содержащих материалов $T = 620^\circ\text{C}$, для Ni-содержащих материалов $T = 500^\circ\text{C}$, для Cu-содержащих материалов $T = 600^\circ\text{C}$), затем через реактор пропускали метан (объемная скорость 2100 мин⁻¹) в температурном интервале 620–850°C в течение 2 ч.

Содержание металла в полученных МУНК определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Навеску материала прокаливали в муфельном шкафу при температуре 600°C в те-

чение 1 ч, остаток растворяли в смеси концентрированных кислот (HCl и HNO_3). Содержание металла в полученных растворах определялось на атомно-абсорбционном спектрометре AA-6300 “Shimadzu”: атомизация в пламени воздух–ацетилен, длина волны 240.7 нм, ширина щели 0.2 нм.

Для исследования структуры полученных материалов использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на приборе JEM 2100 “JEOL” (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INKA 250 “Oxford Instruments”¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве дегидрохлорирующего агента использовали диэтиламин. Склонность как полисопряженных систем, так и соединений переходных металлов к донорно-акцепторным взаимодействиям, а также характерное для переходных металлов комплексообразование с аминами создают благоприятные предпосылки для встраивания частиц металлов в углеродную матрицу в процессе ее формирования.

Синтез МУНК осуществляли по апробированной ранее схеме [6, 7], включающей следующие стадии:

- дегидрохлорирование ПВХ под действием диэтиламина в присутствии добавки нитрата переходного металла,
- карбонизация полученного продукта до 400°C,
- восстановление металла в среде водорода при 500–620°C,
- конверсия метана при 620–850°C.

Содержание металла в полученных композициях, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии, составило (%): Fe – 10, Ni – 10.8, Co – 11 и Cu – 21.

Исследование структуры полученных продуктов методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердило, что они представляют собой МУНК. Анализ ЭМ-снимков показывает, что частицы металла размером 20–100 нм распределены в объеме аморфной углеродной матрицы (рис. 1).

Данные рентгеновского микроанализа, выполненного в режиме регистрации карт характеристического излучения, свидетельствуют о равномерном распределении частиц металлов в углеродной матрице (рис. 2,б; 3,б; 4,б). На углеродных картах можно видеть малоконтрастные контуры,

¹ В работе были использованы аналитические приборы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

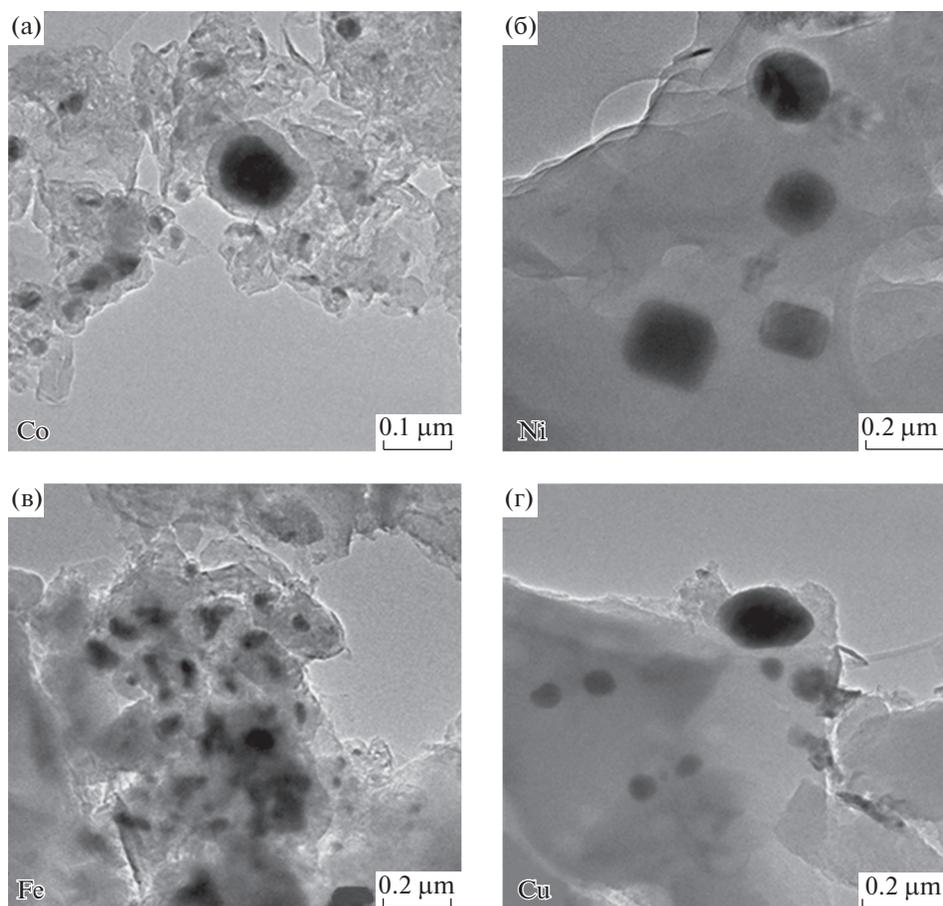


Рис. 1. Электронное изображение МУНК с распределенными частицами (а) Co, (б) Ni, (в) Fe, (г) Cu.

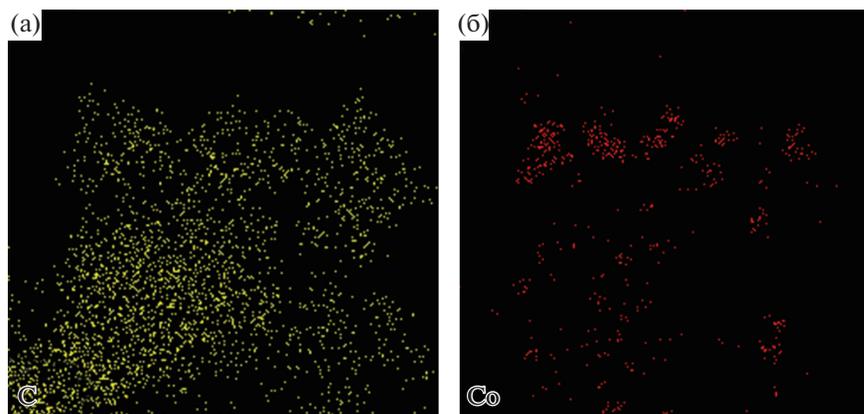


Рис. 2. Рентгеновские карты распределения химических элементов в образце Co-углеродного композита.

соответствующие углеродным оболочкам металлических частиц (рис. 2,а; 3,а; 4,а).

Результаты ПЭМ высокого разрешения для всех полученных МУНК свидетельствуют об образовании металлоцентрированных структур типа “ядро–оболочка” с плотноупакованными во-

круг металлического ядра графеновыми слоями (рис. 5). Определенное из анализа электронограмм межслоевое расстояние в оболочках составляет 0.34–0.35 нм, что близко к значениям, характерным для графита. При этом количество графеновых слоев в оболочках варьируется от 10

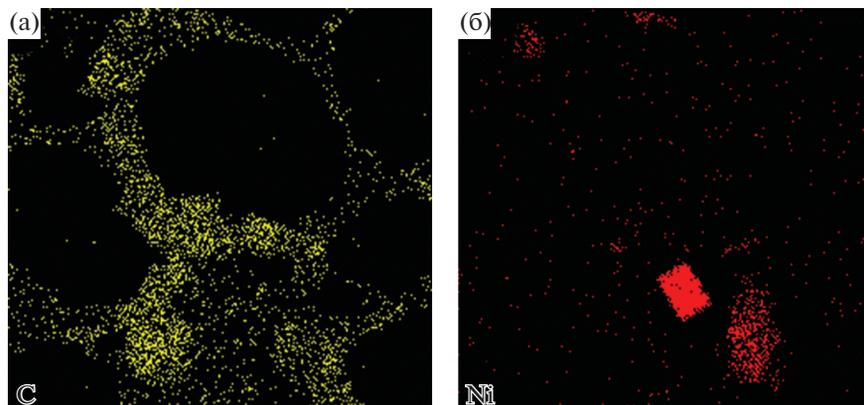


Рис. 3. Рентгеновские карты распределения химических элементов в образце Ni-углеродного композита.

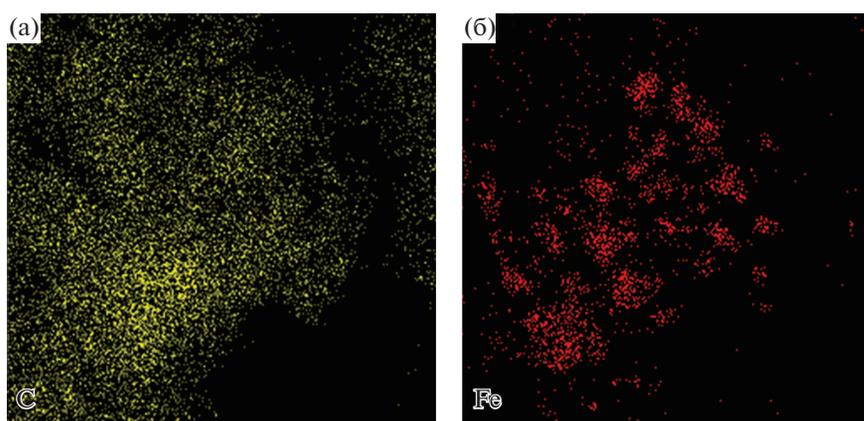


Рис. 4. Рентгеновские карты распределения химических элементов в образце Fe-углеродного композита.

до 50. Образование оболочки из графитоподобных слоев на поверхности металлического ядра наблюдается независимо от его размера.

В целом, приведенные результаты синтеза МУНК на основе ПВХ аналогичны полученным ранее на основе хлорированного ПВХ в присутствии нитратов переходных металлов (Co, Fe, Ni) с использованием полиэтиленполиамина или анилина в качестве дегидрохлорирующего агента [5–7]. Применение диэтиламина позволило сократить продолжительность дегидрохлорирования полимера до 8 ч (по сравнению с 48 ч для анилина и полиэтиленполиамина) и снизить температуру реакции до 50°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные подтверждают возможность использования единой методики встраивания в аморфную углеродную матрицу наночастиц переходных металлов, капсулированных в оболочке из графитоподобных слоев, основанной на последовательности превращений: дегидрохлорирование ПВХ диэтиламином в присутствии добавки соли переходного металла с образованием

поливинилена — прекурсора аморфной углеродной матрицы; карбонизация поливинилена (400°C); восстановление металла в среде водорода (500–620°C); конверсия метана (620–850°C) с образованием оболочки из графитоподобных слоев. Указанная методика реализована на переходных металлах — Co, Fe, Ni и Cu. Встроенные в аморфную углеродную матрицу металл-углеродные частицы типа “ядро–оболочка” характеризуются следующими параметрами: размер металлического ядра — 20–100 нм, число графеновых слоев в оболочке — до 50, межслоевое расстояние — 0.34–0.35 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V. 45, проект V.45.2.8 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119050790074-9).

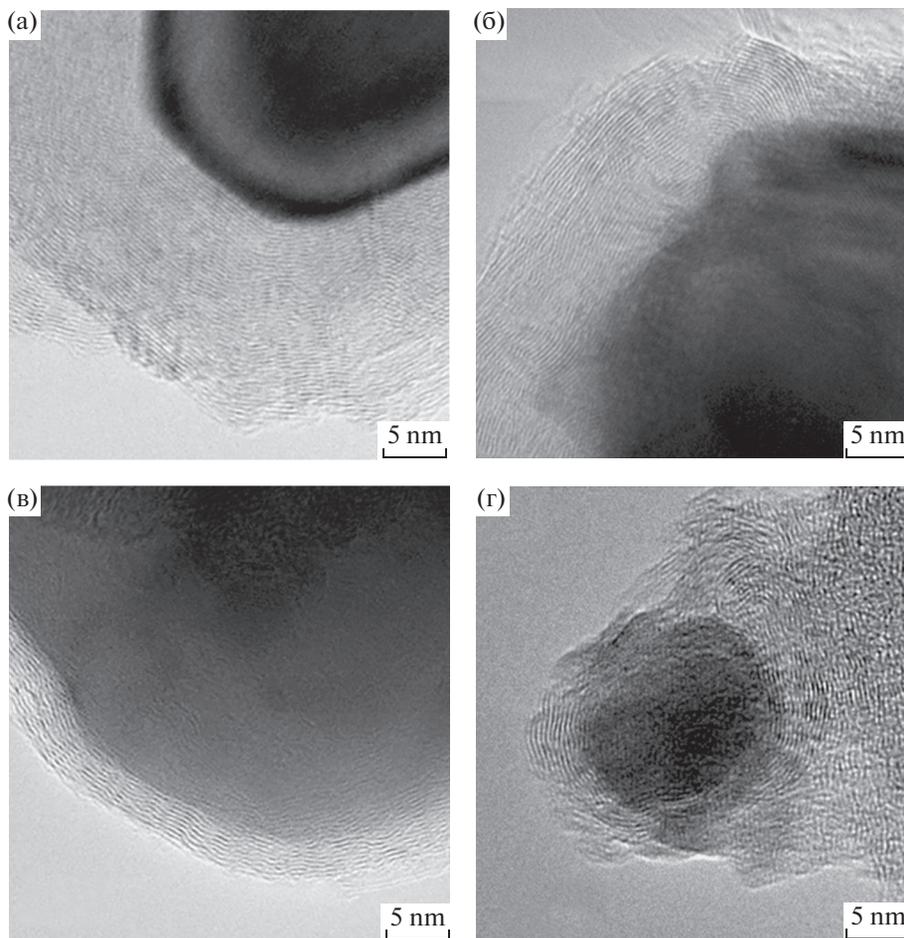


Рис. 5. Микрофотографии : Ni- (а), Co- (б), Cu- (в), Fe-углеродного композита (г), после участия в реакции разложения метана.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность студентам Омского государственного университета имени Ф.М. Достоевского М.В. Ерохиной и А.А. Ковалевой за участие в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кряжев Ю.Г., Букалов С.С., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.* // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 418.
<https://doi.org/10.1134/S0036024407030053>
2. *Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Антоничева Н.В., Гуляева Т.И., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 4. С. 366.
<https://doi.org/10.1134/S2070205109040030>
3. *Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С.* // ХТТ. 2012. № 5. С. 54.
<https://doi.org/10.3103/S0361521912050060>
4. *Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С., Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Дроздов В.А., Локтева Е.С., Лихолобов В.А.* // Изв. РАН. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2919.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-1248-0>
5. *Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Аникеева И.В., Исмагилов З.Р., Подьячева О.Ю., Квон Р.И., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.* // ХТТ. 2015. № 1. С. 3.
<https://doi.org/10.7868/S0023117715010089>
6. *Кряжев Ю.Г., Запезалова Е.С., Семенова О.Н., Маслаков К.И., Солодовниченко В.С., Тренихин М.В., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.* // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 7–8. С. 35.
<https://doi.org/10.1134/s1995078016040091>
7. *Кряжев Ю.Г., Запезалова Е.С., Семенова О.Н., Тренихин М.В., Солодовниченко В.С., Лихолобов В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 181.
<https://doi.org/10.7868/s0044185617020152>
8. *Jiang R., Tung S., Tang Z., Li L., Ding L., Xi X., Liu Y., Zhang L., Zhang J.* // Energy Storage Materials. 2018. V. 12. P. 260.
9. *Kalambate P.K., Dhanjai, Huang Z., Li Y., Shen Y., Xie M., Huang Y., Srivastav A.K.* // Trends in Analytical Chemistry. 2019. In Press. Accepted Manuscript.