

УДК: 546.742:54.052

А. Н. Воропай, Р. П. Колмыков, Т. С. Манина, А. В. Иванов, А. В. Самаров

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА НА ПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ

В последние десятилетия ведется активная работа по получению и исследованию наноструктурированных композитных систем. Среди них большой интерес вызывают металл-углеродные композиты, ввиду уникальных магнитных свойств изолированных металлических наночастиц [1] и как перспективный электродный материал для электрохимических конденсаторов [2]. На сегодняшний день существует немало способов получения таких композитов: пиролиз металлоорганических соединений [3-6], CVD-метод [7-9], карбонизация [10-12]. Но все они имеют ряд существенных недостатков, связанных либо с дорогим аппаратным обеспечением, либо с низкой чистотой конечных продуктов синтеза.

Целью настоящей работы¹ является получение и исследование структурных характеристик наноструктурированных металл-углеродных компози-

В работе использовались ПУМ марки «Кемерит» [14] и «Карбонизат» [15] производства ИУХМ СО РАН. Основные характеристики используемых ПУМ приведены в табл. 1. Исследование ПУМ проводилось по методике, описанной в [16].

Получение НМУК осуществляли следующими методами:

Образец-1. ПУМ «карбонизат» предварительно пропитывали водным раствором хлорида никеля при температуре 95 °C в течении часа. Излишки раствора отмывали, а сам ПУМ помещали в щелочной раствор гидразингидрата. Полученные образцы имеют обозначение НМУК-1.

Образец-2. Получение проводилось аналогично Образцу-1, однако поверхность ПУМ не отмывалась, а высушивалась в вакууме при температуре 60 °C в течении часа. В качестве ПУМ ис-

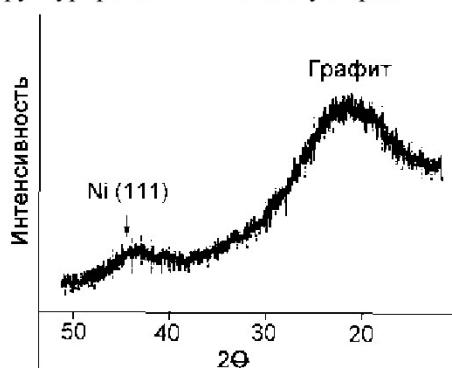


Рис.1. Рентгенограмма образца НМУК-1

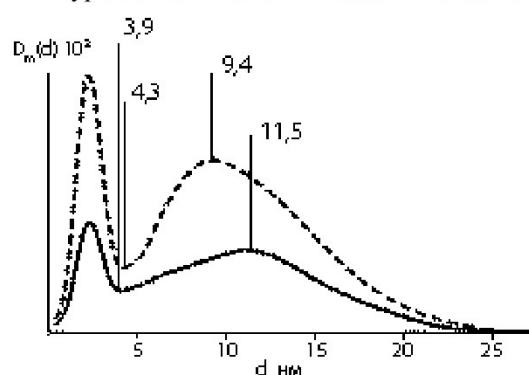


Рис.2. МФРНР НМУК-1 (а) и МФРНР «карбонизата» (б)

тов (НМУК), полученных жидкофазным восстановлением солей металлов (преимущества метода, такие как чистота конечных продуктов, представлены в [13]) на пористом углеродном материале (ПУМ).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» по государственному контракту № 14.513.11.0059 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по государственному контракту № 14.B37.21.0081 с использованием оборудования КемЦКП КемНЦ СО РАН.

пользовали «кемерит-1». Полученные данным образом образцы носят условное название НМУК-2.

Образец-3. ПУМ «кемерит-2» выдерживали в растворе хлорида никеля более одного месяца. После образец промывался и высушивался в термошкафу. Полученные данным образом образцы носят условное название НМУК-3.

Рентгенографические исследования проводились с использованием дифрактометра «ДРОН-3» в медном излучении, малоугловой рентгеновской установки «КРМ-1» в медном излучении. Микрофотографии исследуемых НМУК и их элементный состав получены при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390 с приставкой jed 2300. Спектры электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) были получены с использованием

ем спектрометра Bruker EMX-6/1 micro.

Типичная рентгенограмма образцов полученных по типу образца-1 представлена на рис.1. Рефлекс, соответствующий металлическому никелю ($44,45^{\circ}$) существенно уширен и не проявляется на фоне углеродного рефлекса.

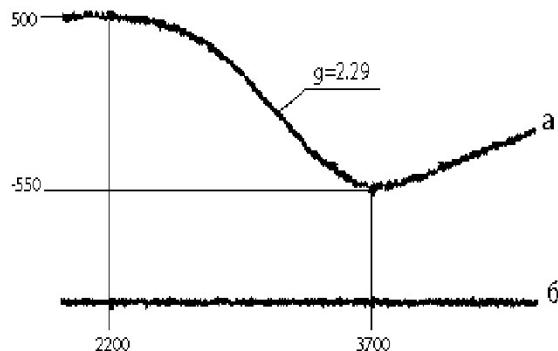


Рис.3. ЭПР спектры НМУК-1 (а) и углеродной матрицы (б)

Размеры кристаллитов определяются из массовой функции распределения неоднородностей по размерам (МФРНР) представленной на рис.2. изменение формы МФРНР НМУК-1 по сравнению с МФРНР «карбонизата» свидетельствует о наличии неоднородностей размерами 4-12 нм.

Состав композита определялся рентгенофлуоресцентным анализом, данные которого представлены в табл.2. Количество примесей в композите не превышает 0,2 wt.%.

ЭПР-спектр (рис.3) образца НМУК-1, по форме близок ЭПР-спектру наночастиц никеля в суперпарамагнитном состоянии с размерами соизмеримыми с размерами единичного магнитного домена. Следовательно, можно предположить о том, что наночастицы никеля в НМУК-1 находятся в суперпарамагнитном состоянии. Это характерно для наночастиц никеля с размерами 4-12 нм, что следует из изменения формы кривой МФРНР (рис. 2). На рис.3 представлен ЭПР-спектр мат-

рицы («карбонизат»), где характерный для НМУК-1 ФМР отсутствует.

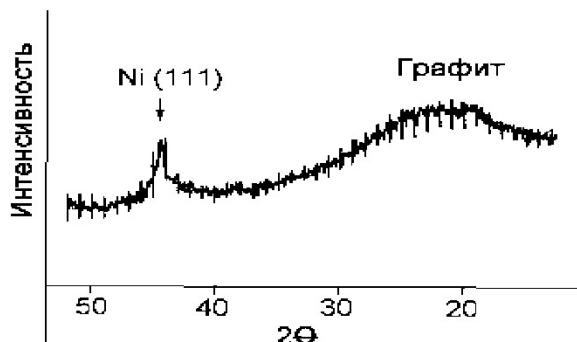


Рис.4. Рентгенограмма образца НМУК-2

Так же наличие отклика на ЭПР-спектрах в образцах, полученных по типу образца-1, свидетельствует о том, что наночастицы присутствуют в образце в виде металлических, т.к. ни одно другое возможное для данного метода получения НМУК соединение никеля не является парамагнитным. Таким образом, получен композит, содержащий наночастицы металла分散ные в матрице углерода с размерами 4-12 нм и находящимися в суперпарамагнитном состоянии. Типичная рентгенограмма образцов НМУК-2, представлена на рис.4.

В отличие от образцов НМУК-1, данный образец содержит выраженный рефлекс металлического никеля, обусловленный наличием в нем более крупных кристаллитов. Образование таких кристаллитов невозможно внутри пор матрицы (т.к. основная часть пор имеет размер менее 2 нм), следовательно, данный композит должен содержать наночастицы металла, как внутри пор, так и на поверхности гранул углеродной матрицы. Для подтверждения этого предположения были сделаны микрофотографии образца типа НМУК-2 (рис.5).

На рис.5 отчетливо видны характерные для металлического никеля контрастные вкрапления сферической формы. Никель покрывает поверхность матрицы в виде агломератов. Наибольшее

Таблица 1. Характеристики ПУМ

Образец	Общий объем пор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Площадь поверхности по БЭТ, м ² /г
«Кемерит-1»	1,24	0,16	1,08	2450
«Кемерит-2»	1,36	0,3	1,06	2100
«Карбонизат»	0,83	0,72	0,11	1080

T

Таблица 2. Данные рентгенофлуоресцентного анализа для образца НМУК-1

Элемент	wt,% (1)	wt,% (2)	wt,% (3)	wt,% (4)	<wt,%>
C	84.10	85.83	82.83	87.06	84.96
Ni	1.25	2.17	2.27	2.77	2.12

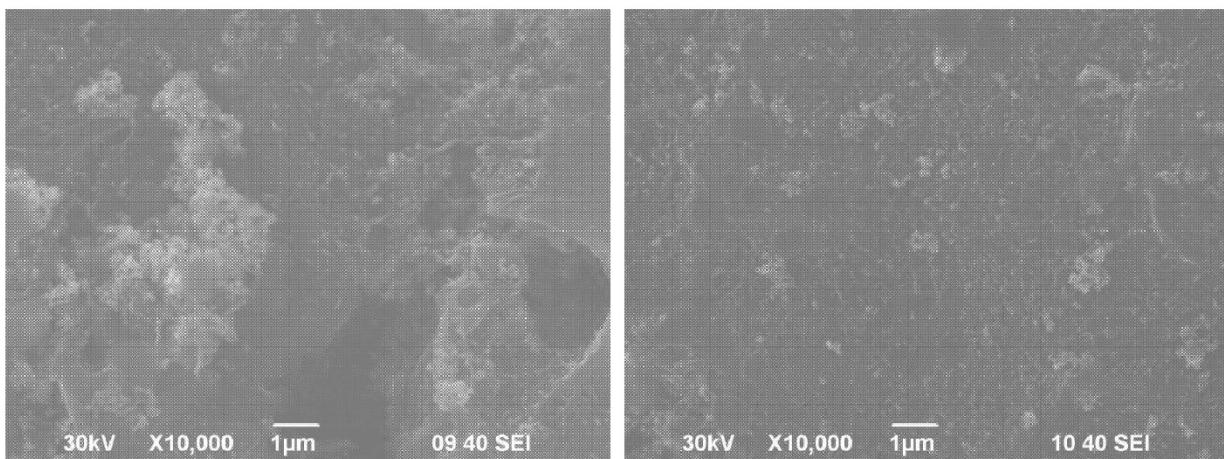


Рис.5. Микрофотографии образца НМУК-2. Увеличение х10000

Таблица 3. Данные рентгенофлуоресцентного анализа для образца НМУК-2

Элемент	wt,% (1)	wt,% (2)	wt,% (3)	wt,% (4)	$\langle \text{wt},\% \rangle$
C	58.24	70.31	65.63	68.11	65.57
O	20.94	13.06	18.56	8.62	15.30
Ni	18.58	15.92	13.60	21.52	17.41
Na	1.12	0.71	1.48	0.73	1.01

количество и размеры, которых наблюдаются вблизи углублений (транспортных пор). Определение состава таких композитов показывает высокое содержание металла в сравнении с композитами, полученными по типу образца-1. Данные рентгенофлуоресцентного анализа представлены в табл.3.

Содержание остальных элементов в образце не превышает 1,2 wt,%. Высокое содержание кислорода местами, скорее всего, связано с запечатанной в порах водой.

Образцы, полученные по типу образца-3, исследовались на ЭПР-спектрометре.

Типичный ЭПР-спектр такого образца представлен на рис.6.

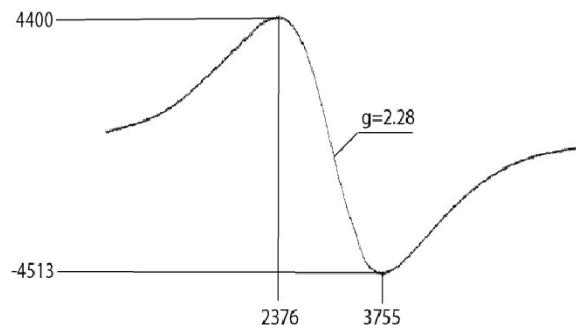


Рис.6. ЭПР-спектр образца НМУК-3

Значение g-фактора свидетельствует о том, что данный композит содержит никель. Об образовании металлических наночастиц свидетельствует многократное увеличение интенсивности ЭПР-спектра НМУК-3 по сравнению с ЭПР-

спектром матрицы. Ширина ЭПР-спектра НМУК-3 меньше чем ширина ЭПР-спектра образца НМУК-1, это свидетельствует об образовании наночастиц более мелких размеров, находящихся в суперпарамагнитном состоянии. Это показывает возможность автовосстановления ионов Ni^{2+} из раствора самим ПУМ.

Таким образом, разработаны способы получения никель-углеродных композитов различной морфологии.

1. Получение НМУК по типу образца-1 приводит к образованию композита с размерами наночастиц никеля, осажденных внутри пор ПУМ, 4-12 нм (определенено из МФРНР по методу МУР), находящихся в суперпарамагнитном состоянии. На поверхности гранул таких композитов наночастиц никеля не обнаруживается.

2. Получение НМУК по типу образца-2 дает возможность получать никель-углеродные композиты с высоким содержанием наночастиц никеля (100-300 нм) на поверхности гранул ПУМ, сосредоточенных вблизи транспортных пор.

3. Показана возможность автовосстановления ионов никеля из раствора хлорида никеля углеродной матрицей.

Авторы благодарят д.х.н., чл.-корр. РАН, зав. лаб. ННМ Захарова Ю.А., к.х.н. Пугачева В.М., к.ф-м.н. Додонова В.Г., к.х.н. Лырщикова С.Ю.,

к.х.н. Ефимовой О.С. за помощь в исследовании и обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котов, Л. Н. Магнитная переориентация в ансамблях наночастиц и их спектры./ Л. Н. Котов, Л. С. Носов. - Монография. Сыктывкар, 2008.- 104с.
2. Wang, H. Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials / Hailiang Wang , Hernan Sanchez Casalongue , Yongye Liang and Hongjie Dai. J. Am. Chem. Soc., 2010. - V.132 (21), - P. 7472–7477.
3. Dzidziguri, E. L. Formation of Co Nanoparticles in Metal–Carbon Composites / E. L. Dzidziguri, E. N. Sidorova, K. A. Bagdasarova. Crystallography Reports. 2008. – V. 53 – P. 316–319.
4. Dzidziguri, E. L. Preparation and Structure of Metal–Carbon Nanocomposites Cu–C / E. L. Dzidziguri, L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva. Nanotechnologies in Russia, 2010 – V.5 – P. 665–668
5. Sano, N. Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen / Noriaki Sano, Hiroshi Akazawa, Takeyuki Kikuchi Carbon. 2003 – V.41 – P. 2159–2179.
6. Багдасарова, К.А. Металл-углеродные магнитные нанокомпозиты на основе ИК-пиролизованного поликарбонитрила: дис. к.ф.-м.н. – ИФХЭ РАН, Москва, 2008.
7. Yu, M. Nanostructure and magnetic properties of composite CoPt:C films for extremely high-density recording / M. Yu, Yi Liu, David J. Sellmyer. Journal Of Applied Physics. 2000 – V. 87 – P. 6959-6961.
8. Yahachi Saito. Nanoparticles and filled nanocapsule / Carbon. 1995 – V. 33 – P. 979-988.
9. Konno, T.J. Structure and magnetic properties of co-sputtered Co/C thin films / T.J. Konno, K. Shoji, K. Sumiyama, K. Suzuki. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999 – V.195 – P. 9-18.
10. Podsiadly, M. Preparation of carbon encapsulated cobalt nanoparticles by catalytic ethane decomposition / M. Podsiadly , U. Narkiewicz , W. Arabczyk. Materials Science-Poland. 2008 – V. 26 – P. 357- 364.
11. Junping Huo. Preparation of carbon-encapsulated iron nanoparticles by co-carbonization of aromatic heavy oil and ferrocene / Junping Huo, Huaihe Song, Xiaohong Chen. Carbon. 2004 – V.42 – P. 3177–3182.
12. Wang, Z.H. Characterization and magnetic properties of carbon-coated cobalt nanocapsules synthesized by the chemical vapor-condensation process / Z.H. Wang , C.J. Choi , B.K. Kim. Carbon. 2003 – V. 4 – P. 1751–1758.
13. Колмыков, Р.П. Получение и изучение свойств нанопорошков никеля, кобальта и взаимной системы: дис. раб. к.х.н. Кемерово 2011 – С. 62 – 64.
14. Патент RU 2206394 C1, МПК⁷, B01J20/20, C01B31/12. Способ полученияnanostructuredированного углеродного материала / Барнаков Ч.Н., Сеит-Аблаева С.К., Козлов А.П., Рокосов Ю.В., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. Опубл. 20.06.2003.
15. Манина, Т.С. Переработка низкосортных окисленных углей с получением высокоэффективных углеродных сорбентов./ Т.С. Манина, Н.И. Федорова, С.А. Семенова, З. Р. Исмагилов. Кокс и химия. 2012 – Т.3 – 43-46с.
16. Козлов, А.П. Синтез азотсодержащего микропористого углеродного материала с помощью меха-ноактивации / А.П. Козлов, Ч.Н. Барнаков. //Вестник КузГТУ. 2007 - № 3. - С. 94-96.

□ Авторы статьи:

Воропай
Александр Николаевич
аспирант Института углехимии и
химического материаловедения
СО РАН,
e-mail: aleksvorop@mail.ru

Колмыков
Роман Павлович
канд.хим.наук, зав. лаб. КемГУ,
инженер КемЦКП КемНЦ
СО РАН,
e-mail:
kolmykoff.roman@yandex.ru

Иванов
Алексей Владимирович
инженер, КемГУ, инженер
КемЦКП КемНЦ СО РАН,
e-mail: alecs2004@inbox.ru

Манина
Татьяна Сергеевна,
аспирант Института углехимии и
химического материаловедения
СО РАН,
e-mail: kuklesh@mail.ru

Самаров
Александр Витальевич
инженер Института углехимии и
химического материаловедения
СО РАН,
e-mail: sav335@yandex.ru