

І.Г. Сидоренко, Г.М. Загоровський, В.В. Лобанов

НАНОКОМПОЗИТНІ КАТАЛІЗАТОРИ СИСТЕМИ ТЕРМОРОЗШИРЕНИЙ ГРАФІТ—КОБАЛЬТ ДЛЯ СИНТЕЗУ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Досліджено стійкість до термоокиснення зразків розширеного графіту з електроосадженим на поверхню його частинок кобальтом. Інтенсивне окиснення покриття при 350 °С вказує на нанокристалічну структуру металу. Одержаний композит використано як каталізатор для синтезу вуглецевих нанотрубок з продуктів піролізу бензолу при 700 °С. Порівняння будови вуглецевих наноструктур, одержаних в ідентичних умовах при використанні нікель- і кобальтвмісних каталізаторів, дозволило виявити деякі особливості перебігу цієї реакції.

В останні десятиліття проводяться інтенсивні дослідження в області технології одержання наноконкомпозитів, що викликане необхідністю задоволення потреб у нових матеріалах з властивостями, яких не мають традиційні. На прикладі багатьох нанорозмірних систем встановлено, що їх властивості залежать як від розміру наночастинок, так і від способу їх організації і самоорганізації, що визначається методом і параметрами синтезу матеріалу. В першу чергу це стосується нових каталізаторів, які є наноконкомпозитами типу кольоровий метал—інертна матриця. Багато металів, особливо елементи восьмої групи, проявляють каталітичні властивості і широко використовуються в якості гетерогенних каталізаторів. Метали підгрупи заліза, нанесені на інертні носії, є ефективними каталізаторами детоксикації випускних газів автомобілів, вони активні в реакціях гідрогенізації і дегідрогенізації вуглеводнів [1, 2].

Каталітичні властивості нанесених частинок значно відрізняються від властивостей масивних металів, тому не виключена можливість виникнення нових маршрутів каталітичних процесів. У зв'язку з цим можна припустити, що потенційні переваги наноструктур, одержаних стандартними методами, як високоселективних каталізаторів часто виявляються нереалізованими. Це може бути обумовлене укрупненням наночастинок металу в процесі синтезу каталізатора. В нанесених металевих каталізаторах, отриманих шляхом просочування гранул носія розчином сполуки активного металу та наступного прокалювання і відновлення, як правило, немає сильної взаємодії між частинками металу і поверхнею носія, що приводить до статистичного розподілу їх за розмірами. Відсутність сильної взаємодії сприяє також спіканню наночастинок металу.

Існує декілька шляхів вирішення даної проблеми, наприклад модифікування поверхні носія з метою створення достатньої кількості доступних

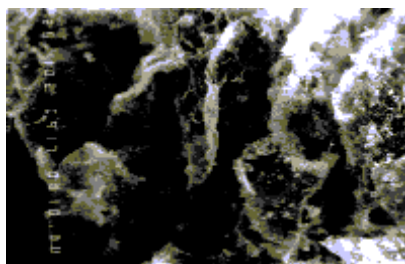
центрів для утворення зародків металевих частинок, підбір матеріалів (носія і активного компонента), щоб забезпечити епітаксійний ріст наночастинок завдяки структурній відповідності параметрів кристалічних ґраток, використання нових носіїв з належною конфігурацією пор. Значні перспективи відкриває застосування електрохімічних методик, які дають можливість контролю і управління процесами одержання наночастинок, що забезпечується перебігом їх при фіксованому потенціалі, тобто при постійному відхиленні від стану рівноваги, чого практично неможливо досягнути в інших технологіях. Для застосування електрохімічних методів матриця повинна мати достатню електронну провідність і розвинену поверхню. Цим умовам відповідають вуглецеві волокна і терморозширений графіт, який утворюється при швидкому нагріванні сполук інтеркалювання графіту, тобто при хімічному диспергуванні графіту до частинок нанометрових розмірів. У роботі [3] показана каталітична активність електроосадженого з водних розчинів на поверхню частинок терморозширеного графіту нікелю в реакції піролізу бензолу з одержанням вуглецевих нанотрубок. У даній роботі приведено результати досліджень каталітичної активності в цій реакції наноконкомпозитів системи терморозширений графіт—кобальт.

Електроосадження кобальту на поверхню частинок терморозширеного графіту відбувалося в електрохімічному реакторі проточного типу, детально описаному в роботі [4]. Для одержання нанокристалічного осаду електроліз вели в розчині сульфату кобальту з вмістом кобальту 1 г·дм⁻³. Циркуляцію електроліту в системі здійснювали перистальтичним насосом РР1-05 при швидкості прокачування 1 см³·хв⁻¹. Живлення електрохімічного реактора струмом забезпечували від стабілізованого джерела постійного струму Б5-49 при напрузі 30 В.

Термічний аналіз зразків проводили на де-



а



б

Рис. 1. Мікрофотографії частинок терморозширеного графіту з електроосадженими кластерами кобальту при збільшенні в 100 (а) і в 5000 (б) разів.

риватографі Q-1500D (Угорщина) при швидкості нагрівання $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$ з використанням алунових тиглів. Структуру і морфологію зразків терморозширеного графіту та вуглецевих нановолокнистих структур, одержаних при каталітичному піролізі бензолу, визначали за допомогою електронного мікроскопа Super Prober 733 JEOL при прискорюючій напрузі 40 кВ.

В реактор, який представляв собою кварцеву трубку діаметром 30 мм і довжиною 1000 мм, закриту з кінців пробками з трубками для вводу і виводу газу, розміщували молібденовий човник з каталізатором. У всіх дослідах наважка каталізатора дорівнювала 100 мг. У реакторі створювали інертну атмосферу шляхом продування його гелієм. Після досягнення в печі температури $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ потік гелію направляли через скляну посудину місткістю 10 мл, наполовину заповнену гранульованим силікагелем, в якій знаходилося 5 мл бензолу. Силікагель використовувався для покращення умов насичення гелію парами бензолу. Швидкість потоку гелію дорівнювала 100 мл/хв. Після випаровування всього бензолу (~4 год) нагрівання припиняли, потік гелію направляли, обминаючи посудину з бензолом, реактор не реміщали таким чином, щоб човник з каталізатором вийшов з печі, і охолоджували до кімнатної температури.

Електрохімічна реакція може відбуватися лише при адсорбції електроактивної частинки на

поверхні електрода. Адсорбція відбувається не на всій поверхні твердого тіла, а лише на її активних центрах. У вуглецевих матеріалів такими центрами є поверхневі кисеньвмісні групи, здатні до хемосорбції йонів кольорових металів. Якщо у природного графіту концентрація поверхневих кисеньвмісних груп невисока, то в терморозширеному графіті вміст кисню може досягати 10 % мас. [5]. Тому цей матеріал не потребує ніякої попередньої обробки для ефективного осадження на його поверхню кольорових металів, оскільки активні центри на його поверхні утворюються в процесі синтезу матеріалу.

На рис. 1 представлені мікрофотографії частинки терморозширеного графіту з електроосадженим кобальтом. З приведених мікрофотографій видно, що на відміну від осаду металу, одержаного термічним розкладом солей [6], його електрохімічне відкладення відбувається тільки по краях лусочок і дислокаціях. Цим експериментально підтверджуються припущення, висловлені в роботах ряду авторів [7], що при обробці природного графіту з метою одержання сполук інтеркалювання графіту окисненню піддаються лише граничні атоми вуглецю.

Електроосаджені на поверхню вуглецевих і металевих полікристалічних електродів метали VIII групи представляють собою нанокристалічні структури [8]. При проведенні електрокристалізації на поверхні електродів з скловуглецю було встановлено, що при збільшенні поляризації електрода, часу електролізу, зменшенні концентрації розчину зростає кількість зародків металу при зменшенні їх розмірів [9, 10]. Тому, зважаючи на вели-

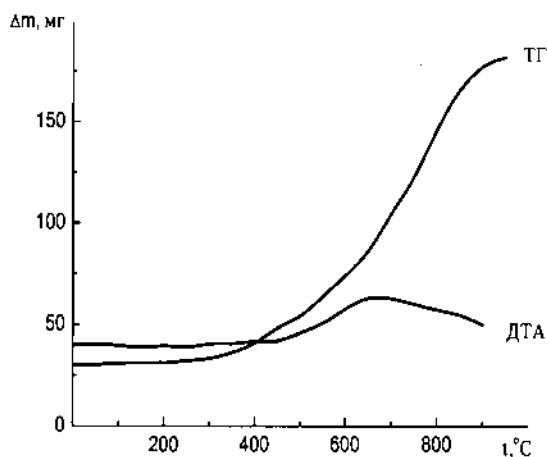


Рис. 2. Термограма зразка терморозширеного графіту з електроосадженим кобальтом: ТГ — крива зміни маси, ДТА — диференціального термічного аналізу.

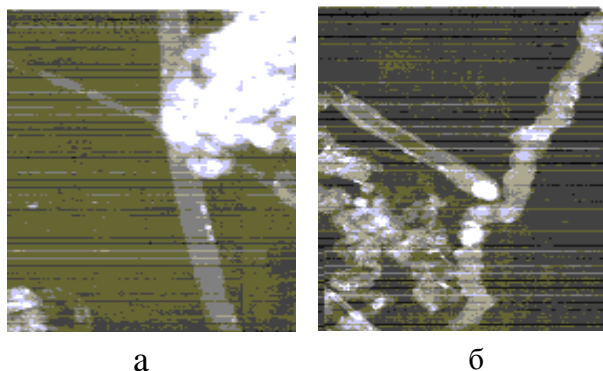


Рис. 3. Електронні мікрофотографії вуглецевого матеріалу, одержаного з продуктів піролізу бензолу на нікелевому каталізаторі: *а* — протягом 4 год, *б* — 40 год.

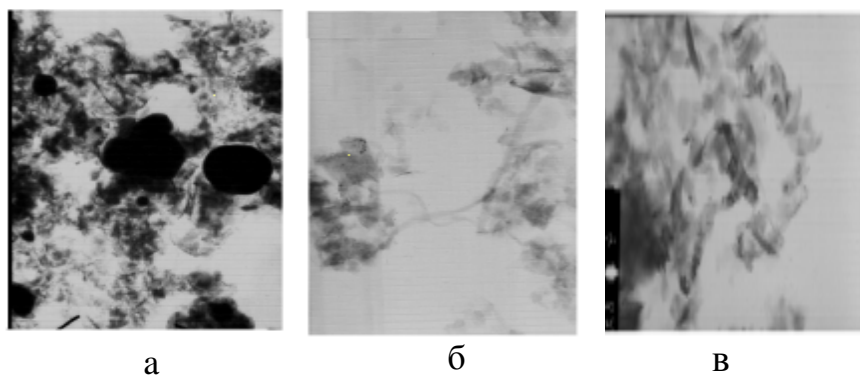


Рис. 4. Електронні мікрофотографії вуглецевого матеріалу, одержаного при піролізі бензолу на кобальтовому каталізаторі ($\times 50000$): *а* — сплавлені частинки кобальту; *б* — час синтезу 4 год, *в* — 40 год.

ку істинну поверхню електрода з терморозширеного графіту, яка унеможливує досягнення великих значень густини катодного струму, електроосадження кобальту слід вести в низькоконцентрованому електроліті, що приводить до нанокристалічного стану металу і підтверджується результатами термогравіметричних досліджень одержаних зразків (рис. 2).

Як і для електроосадженого на поверхню частинок терморозширеного графіту нікелю, для зразків, що містять кобальт, спостерігається окиснення металу при порівняно невисоких температурах, тоді як для компактного кобальту характерна висока стійкість до окиснення при нагріванні. Нанокристалічний кобальт починає окиснюватись вже при температурі $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакція супроводжується екзотермічним ефектом і збільшенням маси зразка за рахунок поглинання кисню з повітря. Незначні втрати маси в інтервалі температур $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ пов'язані з видаленням адсорбованої води.

Як показано в роботі [11], для наноструктурних матеріалів окиснення починається при температурах, нижчих в 4–5 разів, ніж для масивних зразків. Це пов'язане з тим, що нанокристалічні матеріали порівняно зі звичайними полікристалічними (масивними) об'єктами характеризуються більш високою дифузійною проникністю і відповідно більш низькою корозійною стійкістю, що є наслідком наявності великої кількості поверхонь розділу.

Нанокристалічна структура електроосадженого на поверхню частинок терморозширеного графіту кобальту дає можливість використання його в якості каталізатора для одержання вуглецевих нановолокнистих матеріалів шляхом піролізу вуглеводнів.

З порівняння морфології вуглецевих матеріалів, одержаних при піролізі бензолу на каталізаторах з терморозширеного графіту з електроосадженим нікелем (рис. 3) і кобальтом (рис. 4), видно, що кобальтовий каталізатор має більшу схильність до агрегування нанокристалів внаслідок їх плавлення (рис. 4, *а*).

Це закономірно приводить до втрати активності каталізатора в реакції піролізу вуглеводню з одержанням вуглецевих нанотрубок, оскільки на крупнокристалічних металах нанотрубки практично не утворюються. Тому формування тонких нанотрубок з діаметром $1\text{--}2\text{ нм}$ спостерігається

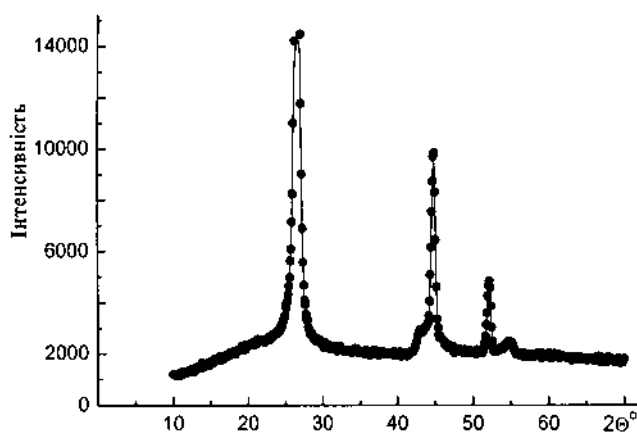


Рис. 5. Спектр дифракції рентгенівських променів вуглецевого матеріалу, одержаного при піролізі бензолу на кобальтовому каталізаторі.

лише на початкових стадіях процесу піролізу (рис. 4, б). При збільшенні часу реакції в результаті відкладення вуглецю на поверхні нанотрубок утворюються нанолусочки графіту і вихід нановолокон незначний (рис. 4, в).

Як і при синтезі з використанням нікелевого каталізатора, на кобальтовому каталізаторі утворюється вуглець із структурою графіту (рис. 5).

Таким чином, при електроосажденні кобальту з водних розчинів з вмістом металу $1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ на поверхню частинок терморозширеного графіту утворюється нанокристалічне покриття острівкового типу. Нанокласти цієї системи проявляють каталітичну активність в реакції піролізу бензолу, продуктами якої є нановолокнисті вуглецеві матеріали, структура яких визначається природою металу-каталізатора.

РЕЗЮМЕ. Исследована устійчивость к термоокислению образцов расширенного графита с электроосажденным на поверхность его частиц кобальтом. Интенсивное окисление покрытия при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ указывает на нанокристаллическую структуру металла. Полученный композит использован в качестве катализатора для синтеза углеродных нанотрубок из продуктов пиролиза бензола при $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Сравнение строения углеродных наноструктур, полученных в идентичных условиях с использованием никель- и кобальтсодержащих катализаторов, позволило выявить некоторые особенности протекания этой реакции.

SUMMARY. The stability of exfoliated graphite with cobalt species electrodeposited onto particle surfaces against thermal oxidation has been studied. An intensive oxidation

of plating at $350 \text{ }^\circ\text{C}$ indicates a nanocrystalline structure of the metal. The composite prepared was used as a catalyst for synthesis of carbon nanotubes by pyrolysis of benzene at $700 \text{ }^\circ\text{C}$. A comparison of carbon nanostructures prepared in the same conditions with use of nickel- and cobalt-containing catalysts allowed us to elucidate some peculiarities occurring in this reaction.

1. Яцимирський В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 8. -С. 94—99.
2. Михаленко И.И., Катре А.М., Ягдовский В.Д. // Кинетика и катализ. -2000. -**41**, № 2. -С. 233—238.
3. Загоровский Г.М., Сидоренко И.Г., Чуйко А.А. // Наносистемы, нанотехнологии, наноматериалы: 36. наук. праць. -Т. 1, вип. 1. -Київ: Академперіодика, 2003. -С. 165—171.
4. Загоровский Г.М., Приходько Г.П., Огенько В.М., Сидоренко И.Г. // Журн. прикл. химии. -2001. -**74**. -Вып. 3. -С. 416—418.
5. Огенько В.М., Сидоренко И.Г., Приходько Г.П., Загоровский Г.М. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 9. -С. 36—39.
6. Ovsienko I.V., Thurule M.F., Brusilovetz A.I., Kharkov E.I. // Abstr. and Progr. Poster Presentation EU-ROCARBON'2000. -1st World Conf. on Carbon. - Vol. II. 9—13 July 2000. -Berlin. -P. 311, 312.
7. Ярошенко А.П., Попов А.Ф., Шапранов В.В. // Журн. прикл. химии. -1994. -**67**, № 2. -С. 204—211.
8. Плясова Л.М., Молина И.Ю., Савинова Е.Р. и др. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 10. -С. 1236—1252.
9. Аржанова Т.А., Голиков А.П. // Там же. -2002. -**38**, № 10. -С. 1206—1211.
10. Reginald M. Penner. // J. Phys. Chem. B. -2001. -**105**, № 37. -P. 8672—8678.
11. Андриевский Р.А., Лавренко В.А., Демизон Ж. и др. // Докл. НАН Украины. -2000. -**373**, № 1. -С. 60—62.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшла 07.07.2005