

Мезопористый композитный углеродный материал на основе фурфуроливого спирта и металлических/оксидных частиц

Д. М. Галимов, Д. А. Жеребцов, В. В. Дьячук, Г. Г. Михайлов

Методом матричного синтеза на основе раствора полимера фурфуроливого спирта (ФС) и поверхностно-активного вещества (ПАВ) получены мезопористые стеклистые углеродные материалы, а также стеклоглерод, допированный наночастицами металлов (золото, серебро, соединения железа). Эти материалы исследованы методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеноструктурного анализа, а также методами измерения адсорбционных свойств.

Ключевые слова: углеродный материал, матричный синтез, композит.

Presented mesoporous glassy carbon materials (carbon foam) in a form of blank (glassy carbon) materials, and glassy carbon with noble metal nanoparticles (Au and Ag) as well as with magnetic nanoparticles (Fe and Fe_3C) were synthesized using polymer solutions with surfactant as template. These materials characterized by scanning and transmission electron microscopy, energy dispersion X-ray fluorescence, benzene adsorption capacity.

Keywords: carbon foam, template synthesis, composite.

Введение

Предложено применять матричный метод синтеза при создании углеродных материалов,

закрывающийся в использовании органических мономеров, способных давать при полимеризации и последующей карбонизации углеродный материал, вместо фазы, предшествующей оксидным наноматериалам.

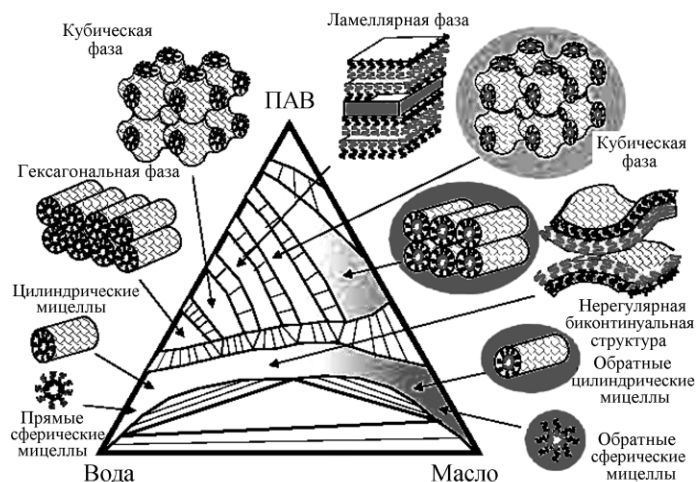


Рис. 1. Схема изотермического сечения системы вода – масло – ПАВ в общем виде. “Вода” — растворитель, “Масло” — мономер.

териалам. Моделируя тройную систему “Мономер – несмешивающийся с ним растворитель – ПАВ”, подвергая её полимеризации и последующей карбонизации возможно получить углеродный материал, наследующий структуры соответствующие структурам тройной системы, определяющимся соотношением компонентов (рис. 1).

Используя при таком матричном синтезе ФС, который является мономером при производстве стеклистого углерода, задавая нужные концентрации компонентов тройной системы, после карбонизации возможно получить мезопористый углеродный материал, обладающий такими важными характеристиками стеклистого углерода, как электропроводность, химическая инертность и механическая прочность, при достаточно развитой площади поверхности для стеклоуглерода, нехарактерной и обусловленной мезопористостью.

Цель работы – применить метод матричного синтеза на основе системы ФС – ПАВ – растворитель, для получения структурированных мезопористых углеродных материалов, а также композитных наноматериалов на основе углерода.

Задачи работы — синтез и физико-химическое исследование углеродных материалов с развитой поверхностью пор, а также углеродных материалов, допированных наночастицами неуглеродных включений (золото, серебро, соединения железа) при матричном методе синтеза на основе тройной системы ФС – ОП-10 – ДБФ.

Синтез и методы исследования стеклоуглеродных материалов

Объектом исследования были выбраны мезопористые стеклоуглеродные материалы, синтезированные темплатным способом на основе системы

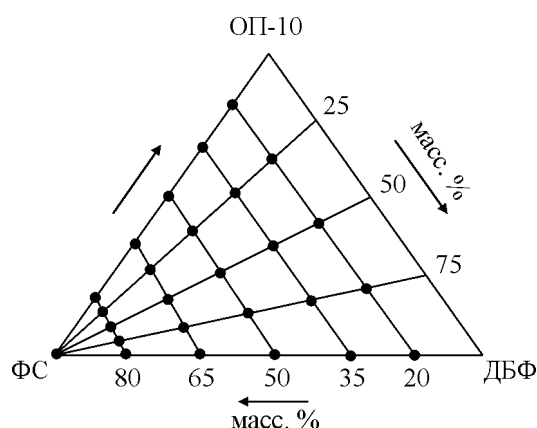


Рис. 2. Схема сетки составов образцов, масс. %.

“полиэтилен-10-гликолевый эфир изооктилфенола ($C_8H_{17}C_6H_4O[C_2H_4O]_{10}H$) (далее ОП-10 — широко применяемое в промышленности ПАВ) – дибутилфталат (ДБФ) – ФС” и системы “ФС – ПАВ – ДБФ”, как наиболее перспективные для получения стеклоуглеродных наноматериалов, а также стеклоуглеродных материалов, легированные частицами металлов.

Все три компонента — ароматические жидкости и смешиваются друг с другом в любых соотношениях с образованием прозрачных растворов.

Для исследования на треугольнике составов ФС – ОП – ДБФ были избраны 26 составов (рис. 2, составы отмечены точками). Такой выбор составов позволил равномерно и достаточно плотно покрыть все поле тройной диаграммы, исследовав составы от чистого ФС до весьма разбавленных его растворов, содержащих лишь 20 масс. % ФС.

После приготовления смесей к ним добавляли 2 – 15 капель раствора пара-толуолсульфокислоты (ТСК) в бутаноле (36,9 масс. %) для катализа реакции поликонденсации ФС. Количество добавки ТСК в колбу зависело от степени разбавления ФС и возрастало от 2 капель для чистого ФС до 15 капель для раствора с 20 масс. % ФС. Применение таких условий приводило к практически одновременному превращению ФС в полимер с окрашиванием образцов в темные цвета. Готовые образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 20 – 30 дней в замкнутом объеме для завершения полимеризации.

Составы образцов стеклоуглеродного материала, легированного частицами металлов, указаны в таблице. В тройную систему ФС – ПАВ – ДБФ добавляли растворы солей Co, Au, Fe: ацетат кобальта, $HAuCl_4$ и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в количестве 0,1 мл в каждую

Таблица

Состав исследованных образцов стеклоуглеродного материала, легированного частицами металлов

№ образца	ФС, %	ОП-10, %	ДБФ, %	Металл*	C_{Me} , масс. %
10	20	40	40	—	—
15	20	60	20	—	—
19	35	0	65	—	—
25	20	80	0	—	—
32	80	15	5	Co	0,117
30	80	5	15	Co	0,117
35	80	5	15	Au	0,004
42	80	15	5	Fe	0,060
40	80	5	15	Fe	0,060
45	80	5	15	Au	0,004
55	80	20	0	Au	0,010

*Металл соль которого вводили в систему;

** C_{Me} , масс. % — содержание легирующей добавки в пересчете на металл, масс. %

серию образцов. После чего в большинстве экспериментов вливали по 8 капель разбавленной соляной кислоты HCl (25%) для катализа реакции поликонденсации ФС. В серию образцов вместе с раствором HAuCl_4 было добавлено по 8 капель соляной кислоты. Далее образцы подвергали интенсивному перемешиванию, с целью усреднения состава во всем объеме образца. В результате через 5 – 10 мин они приобретали темно-коричневый с зеленоватым отливом цвет и быстро густели. После этого образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 2 – 3 дней в закрытых сосудах для завершения полимеризации.

После полимеризации при комнатной температуре, образцы подвергали постепенному нагреву в сушильном шкафу, сначала при 50°C в течение 24 ч, затем при 100°C в течение 24 ч и при 150°C в течение 24 ч. В результате были получены образцы черного цвета с матовой шероховатой поверхностью.

Затем образцы нагревали в печи в стальном контейнере, наполненном высокоуглеродистым порошком (сажевая засыпка), для создания вокруг поверхности исследуемого материала безокислительной газовой атмосферы со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 970°C и прокаливали при этой температуре в течении 1 ч. Прокаленные образцы визуально заметно по-

теряли в объеме и представляли собой стекловидные углеродные материалы.

Для исследования структуры стеклоуглеродных материалов с помощью СЭМ — микроскоп Jeol JSM 6460LV (РЭМ) образцы раскалывали в агатовой ступе, после чего на электропроводную подложку наклеивали их фрагменты размером до 5 мм, свежим сколом вверх. Для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Jeol JEM 2100F, Jeol JEM 7600F) образцы измельчали в агатовой ступе до порошкообразного состояния, после чего в виде спиртовой суспензии наносили на углеродную подложку.

Удельную площадь поверхности материалов оценивали методом Брунауэра – Эммета – Тейлора (метод БЭТ) по адсорбции азота при температуре кипения жидкого азота (исследования проводили с помощью прибора для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов Мета “Сорби-М”), а также по данным адсорбции бензола при комнатной температуре. Адсорбцию бензола определяли весовым методом. Для активированного угля коэффициент, связывающий удельную площадь поверхности с массой адсорбированного бензола, составляет 25,5 [10]: $S_{\text{БЭТ}} = 25,5 \cdot \omega_{\text{БЗЛ}}$, где $\omega_{\text{БЗЛ}}$ — масса адсорбированного бензола по отношению к массе угля, %.

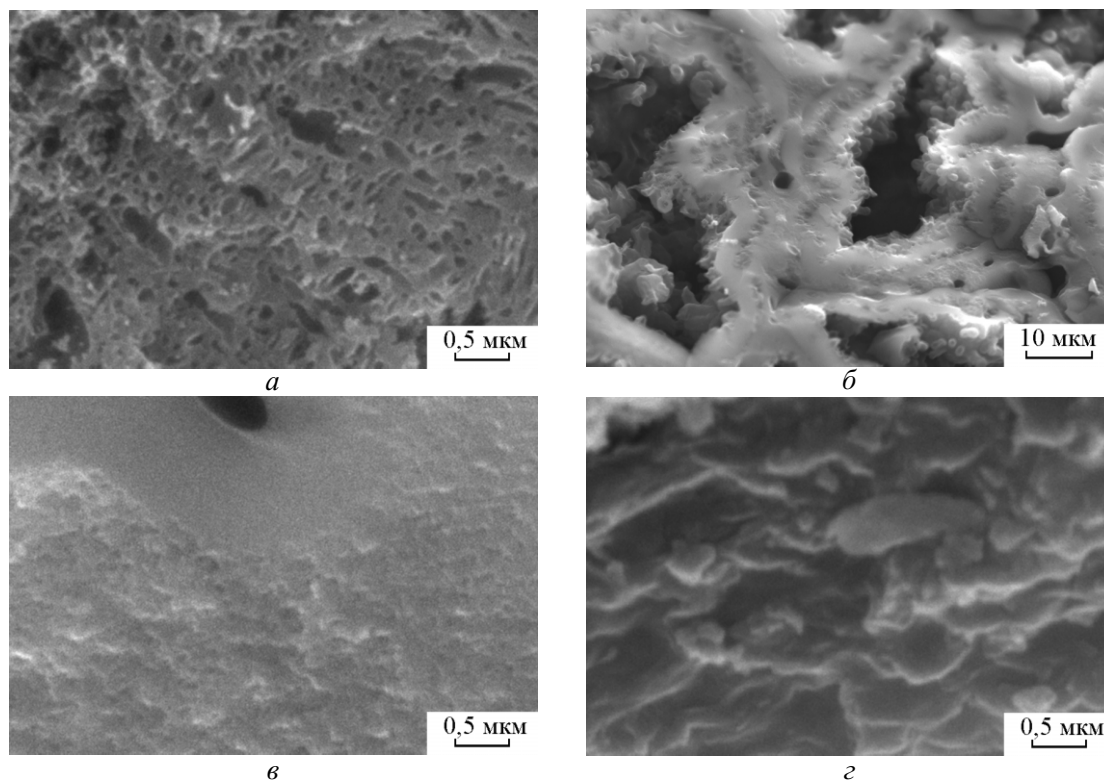


Рис. 3. СЭМ структуры образцов углеродного материала: а — образец 12, б — образец 19, в — образец 18, г — образец 14.

Обсуждение результатов

Синтезированные образцы исследовали методами СЭМ. На изображениях поверхности сколов с образцов (рис. 3) можно наблюдать самые различные стеклоглеродные структуры: микросферы, микропористые губки, монолитные образцы и полые микросферы. Минимальный размер наблюдаемых структурных образований в полученных образцах составляет 50 нм. Разрешение использованного сканирующего микроскопа не позволяет рассмотреть более мелкие объекты.

При сравнении структуры поверхности образцов пористого стеклоглерода (рис. 3) и активированного угля (рис. 4), обладающего площадью удельной поверхности порядка $600 \text{ м}^2/\text{г}$, можно заключить, что некоторые образцы стеклоглерода, имеющие регулярную пористость и возможно имеют большее значение удельной площади поверхности.

ПЭМ образцов №10, №15, №25 подтверждает наличие пор диаметром от 5 до 20 нм (возможно наличие пор и меньшего размера, не различимых с помощью данного микроскопа). На изображении в сканирующем режиме (рис. 5а) структура выглядит

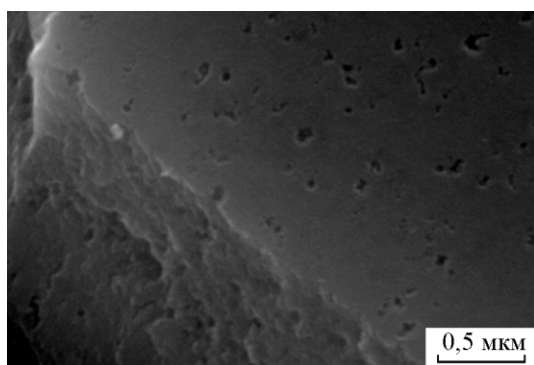
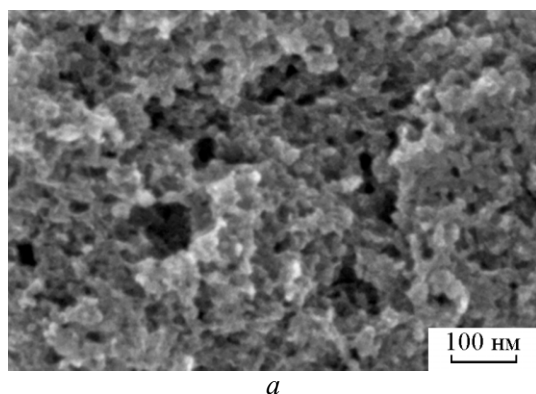
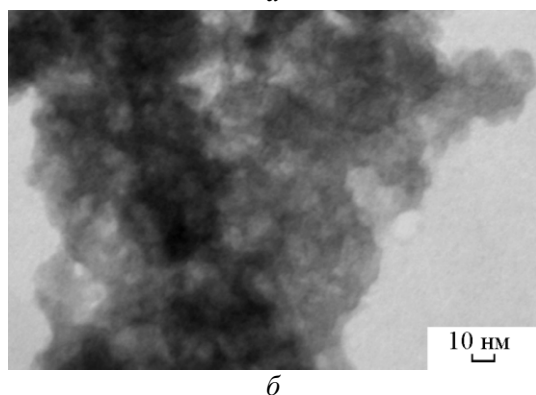


Рис. 4. СЭМ березового активированного угля.

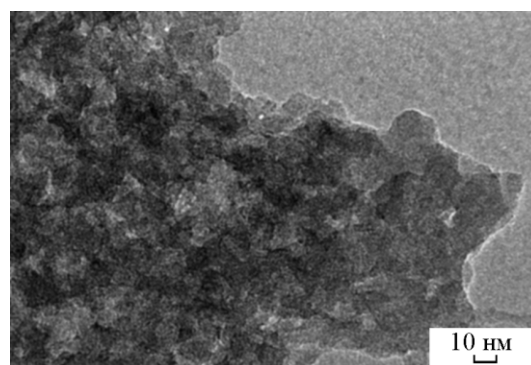


а

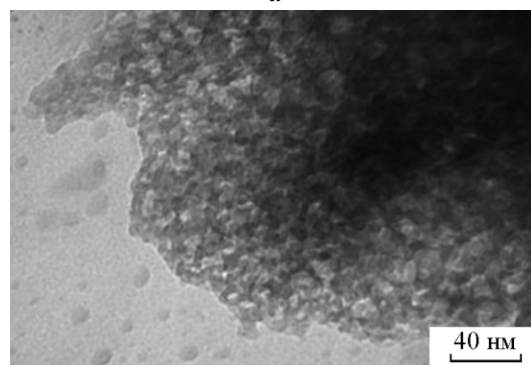


б

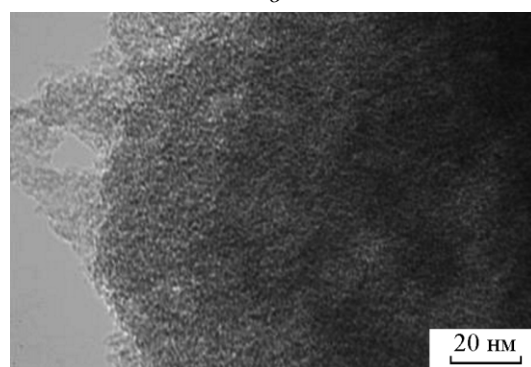
Рис. 5. ПЭМ образца №25 (20% ФС – 80% ОП-10), полученные в сканирующем режиме (а) и в просвечивающем режиме (б).



а

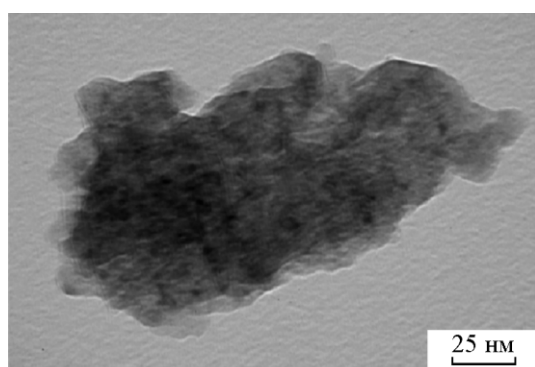


б

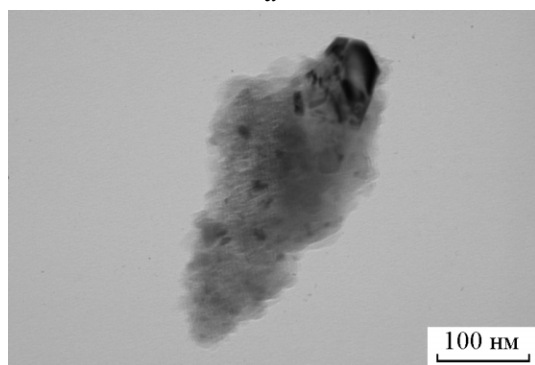


в

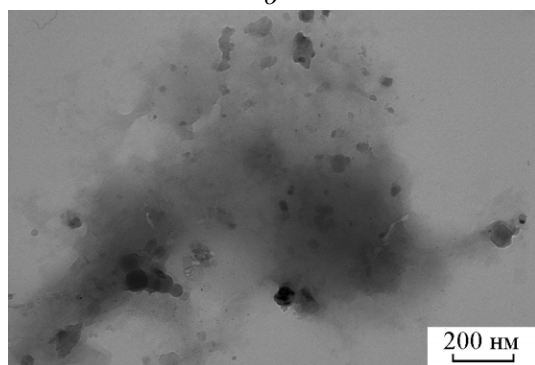
Рис. 6. ПЭМ: а – образец №5; б – образец №10; в – образца №15.



а



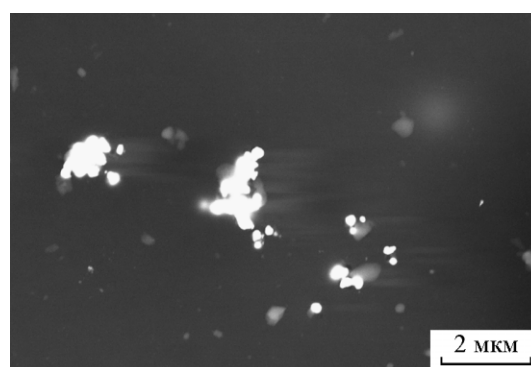
б



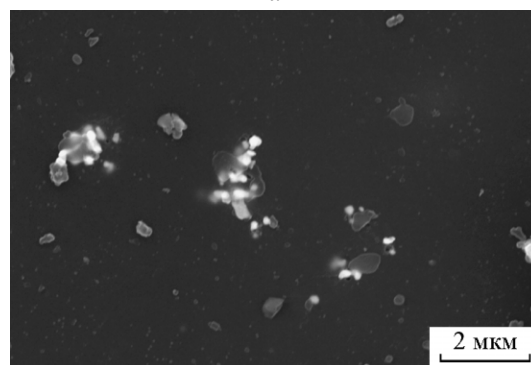
в

Рис. 7. ПЭМ: а — образца №30, содержащего частицы кобальта; б — образца №40, содержащего частицы железа; в — образца №35, содержащего частицы золота.

как пористая губка или спеченный порошок, в то время как в просвечивающем режиме (рис. 5б, 6) материал имеет сходство с пеной или коллективом тонкостенных пузырьков. Измерение площади поверхности образца №25 наиболее точным методом адсорбции азота подтвердило оценки площади по величине адсорбции бензола — $1043 \pm 16 \text{ м}^2/\text{г}$. Образцы №05, №10, №15, №19 показали следующие значения: 870, 820, 600 и $850 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно, что косвенно подтверждает данные электронной микроскопии о мезопористой структуре полученных образцов углеродного материала.



а



б

Рис. 8. СЭМ образца №55 в режиме вторично-рассеянных (а) и отражённых электронов (б).

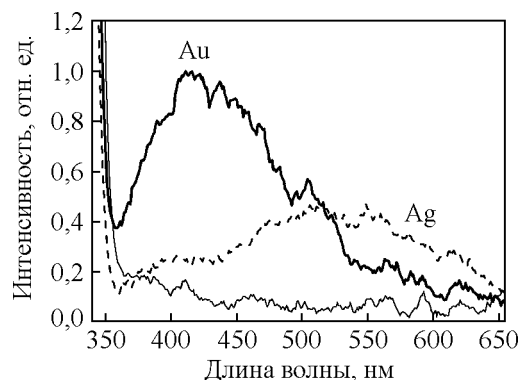


Рис. 9. Спектры фотолюминесценции пленок поливинилового спирта с наночастицами золота и серебра. В нижней части приведена кривая держателя образцов.

Таким образом, именно ПЭМ в большей мере отражает истинный оболочечный характер материала, в то время как по изображению в сканирующем режиме внутреннюю область “пузырьков” можно было ошибочно считать монолитной. Толщина стенок оболочек не превышает 5 нм.

Образцы №30 и №32 содержат в стеклоглеродной матрице частицы соединений кобальта с кристаллической структурой и размерами 5 – 10 нм

(рис. 7а). Размеры частиц соединений железа в образцах №40 и №42 составили 10–20 нм (рис. 7б), также обнаружены отдельные крупные агломераты частиц соединений железа размером до 200 нм, которые отделились из углеродной основы при помоле.

Для золота, распределённого в стеклоуглероде (образцы №35 и №45, рис. 7в) характерные размеры частиц составили 10 нм, при том, что эти наночастицы агломерированы в агрегаты размерами до 200 нм, что также видно на РЭМ рис. 8.

Для характеристики оптических свойств полимерных нанокомпозитов на промежуточной стадии синтеза был использован метод фотолюминесценции. При облучении высушенных пленок нанокомпозита с наночастицами Au и Ag монохроматическим излучением азотного лазера (длина волны 337,1 нм) были получены их спектры люминесценции в видимом диапазоне (рис. 9).

В левой части графика (рис. 9) видна ниспадающая ветвь от линии лазера. Широкие пики фотолюминесценции обнаружены для наночастиц золота с максимумом около 420 нм и в случае наночастиц серебра — около 540 нм. Сведения о фотолюминесценции таких частиц в литературе отсутствуют, однако известно, что для спектров поглощения наночастиц этих металлов также характерны широкие максимумы, причем частицы золота диаметром 5–40 нм имеют максимум поглощения около 515–540 нм, а частицы серебра диаметром 10–30 нм — около 370–510, 420–430 нм.

Восстановление солей золота и серебра в тройной системе типа “растворитель – мономер – ПАВ” позволяет получить наночастицы этих металлов, распределенные в матрице полимера. Обжиг полимерного нанокомпозита приводит к получению соответствующих композиционных наноматериалов стеклоуглерод-металл (Au, Ag), в которых углеродная матрица содержит мезопоры (удельная площадь поверхности 25–300 м²/г), а металл находится в виде наночастиц размером 10 и 23 нм (для Au и Ag, соответственно).

Заключение

1. Определена наиболее перспективная область составов для синтеза стеклоуглеродных наноматериалов, которая лежит приблизительно в центре треугольника составов, а именно: 20–80% ОП-10, 20–50% вода и 20–80% ФС.

2. По прямым электронномикроскопическим измерениям и по данным измерений удельной

площади поверхности полученные стеклоуглеродные материалы соответствуют активированным углям, имеющим размер микропор и мезопор 0,5–10 нм, поэтому они могут быть отнесены к мезопористым материалам.

3. ПЭМ изучено распределение оксидных и металлических включений в мезопористой углеродной матрице. Определены области когерентного рассеяния частиц металлов, что подтверждает данные о размерах включений, полученные методами ПЭМ и СЭМ. Результаты указывают на применимость метода матричного синтеза для получения композитного материала, содержащего равномерно распределенные в матрице частицы металлов.

4. Оценены величины удельных площадей поверхности образцов: углеродного материала без включений (достигает 1000 м²/г); стеклоуглерода, допированного наночастицами металлов (в зависимости от условий синтеза — 300 м²/г).

Создаваемые теории и методики синтеза мезопористых стеклистых углеродных материалов могут быть использованы для разработки технологии производства различных адсорбентов и каталитически активных материалов, в том числе электродов топливных ячеек, фильтрующих элементов для нужд электронной, химической, пищевой промышленности, поглотителей вредных веществ из воздуха и т.д.

Литература

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984, 216 с.
2. Pierson H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerene: Properties, Processing and Applications. New Jersey: Noyes Publications, 1994, 640 p.
3. Kresege C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartadi J.C., Beck J.S.. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature, 1992, v. 359, p. 710–712.
4. Linden M., Schacht S., Schuth F., Steel A., Unger K.K. Recent Advances in Nano- and Macroscale Control of Hexagonal, Mesoporous Materials. J. of Porous Materials, 1998, v. 5, p. 177–193.
5. Kyotani T. Control of pore structure in carbon. Carbon, 2000, v. 38, p. 269–286.
6. Zhang D.-Y., Ma Z.-F., Wang G., Chen J., Wallace G.C., Liu H.-K. Preparation of Low Loading Pt/C Catalyst by Carbon Xerogel Method for Ethanol Electrooxidation. Catal. Lett., 2008, v. 122, p. 111–114.
7. Samant P.V., Fernandes J.B., Rangel C.M., Figueiredo J.L. Carbon xerogel supported Pt and Pt – Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium. Catalysis Today, 2005, p. 173–176.
8. Bhatia G., Aggarwal R. K., Malik M., Bahl O. P. Conversion of phenol formaldehyde resin to glass-like

- carbon. Journal of Materials Science, 1984, v. 19, no. 3, p. 1022 – 1028.
9. Pautot S., Frisken B.J., Cheng J. Spontaneous Formation of Lipid Structures at Oil-Water-Lipid Interfaces. X.: et al. Langmuir, 2003, no.19, p. 10281 – 10287.
10. Wu M., Zha Q., Qiu J., Guo Y., Shang H., Yuan A. Preparation and characterization of porous carbons from PAN-based preoxidized cloth by KOH activation. Carbon 42, 2004, p. 205 – 210.

Галимов Дамир Муратович — Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), аспирант. Специалист в области химии полимеров. E-mail: dgalimov985@rambler.ru.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич — Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), кандидат химических наук, инженер. Специалист в области термодинамики расплавов, коллоидной химии. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.ru.

Дьячук Виталий Владимирович — Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), заведующий лабораторией. Специалист в области термодинамики расплавов, металлургии сталей, физической химии. E-mail: dg@fizchim.susu.ac.ru.

Михайлов Геннадий Георгиевич — Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), доктор технических наук, профессор. Специалист в области процессов рафинирования, раскисления и кристаллизации стали, проблем термодинамического анализа металлургических систем, физической химии. E-mail: mike@fizchim.susu.ac.ru.