

КОМПОЗИТНЫЙ СТЕКЛОУГЛЕРОД НА ОСНОВЕ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ/ОКСИДНЫХ ЧАСТИЦ

Д.М. Галимов

Введение

Предлагается применять матричный метод синтеза при создании углеродных материалов. 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.

Объектом исследования были выбраны стеклоуглеродные материалы, синтезированные темплатным способом на основе системы фурфуроловый спирт – поверхностно-активное вещество – дибутилфталат (ФС – ПАВ – ДБФ), как наиболее перспективные для получения стеклоуглеродных наноматериалов, а также стеклоуглеродных материалов, легированные частицами металлов.

Синтез и исследования стеклоуглеродных материалов

В тройную систему фурфуроловый спирт – поверхностно-активное вещество – дибутилфталат (ФС – ПАВ – ДБФ) добавлялись растворы солей Co, Au, Fe: ацетат кобальта, HAuCl_4 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0,1 мл в каждую серию образцов. Составы образцов стеклоуглеродного материала, легированного частицами металлов, указаны в таблице. Для катализа реакции поликонденсации ФС добавляли в большинстве экспериментов разбавленную соляную кислоту (25 %) по каплям, после образцы подвергали интенсивному перемешиванию. В результате через 5–10 минут они приобрели темно-коричневый с зеленоватым отливом цвет и быстро густели. После этого образцы выдерживались при комнатной температуре в течение 2–3 дней в закрытых сосудах для завершения полимеризации.

Состав исследованных образцов

№ образца	% ФС	% ОП	% ДБФ	Металл	% мас. добавки в пересчёте на металл
М32	80	15	5	Co	0,117
М30	80	5	15	Co	0,117
М35	80	5	15	Au	0,004
М42	80	15	5	Fe	0,060
М40	80	5	15	Fe	0,060
М45	80	5	15	Au	0,004

После того как образцы полимеризовались при комнатной температуре, их подвергали постепенному нагреву в сушильном шкафу, в течение 72 часов до температуры 150 °С. В результате были получены образцы черного цвета с матовой шероховатой поверхностью. Затем образцы нагревались в печи в закрытом состоянии в безокислительной газовой атмосфере со скоростью 50 °С/ч до $T = 970$ °С и прокаливались при вышеуказанной температуре в течении одного часа. Прокаленные образцы визуально заметно потеряли в объеме и представляли собой стекловидные углеродные материалы.

Для исследования структуры стеклоуглеродных материалов с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) образцы раскалывались в агатовой ступе, после чего на электропроводную подложку наклеивались их фрагменты размером до 5 мм, свежим сколом вверх. Для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образцы измельчались в агатовой ступе до порошкообразного состояния, после чего в виде спиртовой суспензии наносились на углеродную подложку.

Образцы М-30 и М-32 содержат в стеклоуглеродной матрице частицы соединений кобальта с кристаллической структурой и размерами 5–10 нм (рис. 1, а). Размеры частиц соединений железа в образцах М-40 и М-42 составили 10–20 нм (рис. 1, б), также на подложке обнаружены и отдельные крупные частицы размером до 200 нм, они высвободились из углерода, вероятно, при помоле.

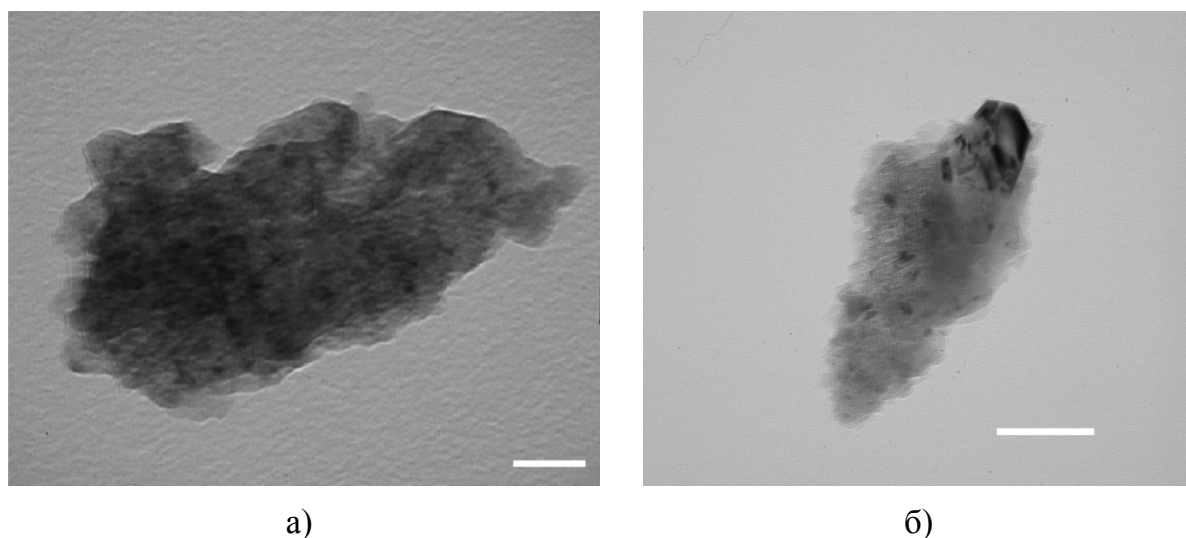


Рис. 1. Изображение ПЭМ: а – образца М-30, содержащего частицы кобальта, маркер – 25 нм; б – образца М-40, содержащего частицы железа, маркер – 100 нм

Для золота, распределённого в стеклоуглероде (образцы М-35 и М-45, рис. 2) характерные размеры частиц составили 10 нм, при том, что эти наночастицы агломерированы в агрегаты размерами до 200 нм, что также видно на изображении, полученном методом растровой электронной микроскопией, представленном на рис. 3.

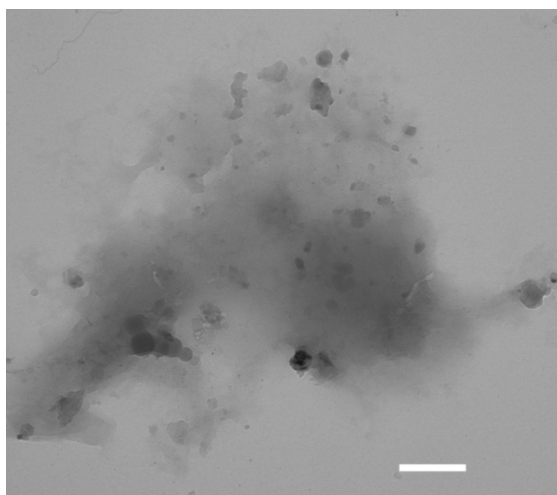
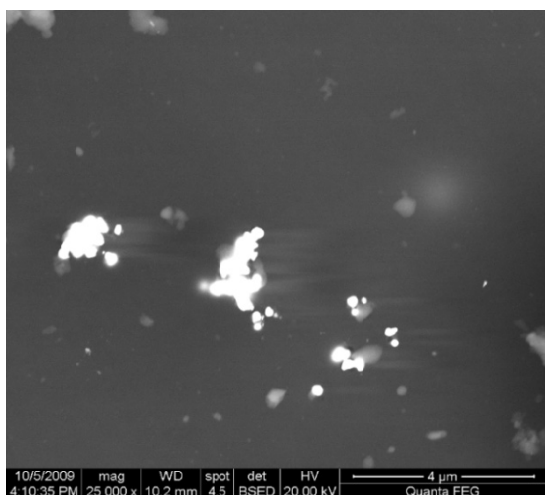
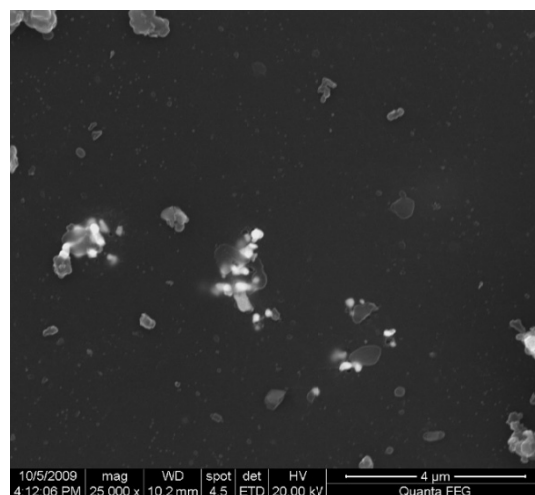


Рис. 2. Изображение ПЭМ образца М-35, содержащего частицы золота, маркер – 200 нм



а)



б)

Рис. 3. Изображение РЭМ образца s15 в режиме вторично-рассеянных (а) и отражённых (б) электронов

Измерение полевой зависимости магнитной восприимчивости образца, содержащего наночастицы золота, обнаружило ферромагнитный характер материала в диапазоне температур от 3 до 500 К при магнитной индукции до 5 Тл. При низких температурах на зависимостях заметен также значительный парамагнитный вклад. Парамагнитная составляющая, вероятно, обусловлена наночастицами цементита, либо наночастицами золота, обладающими нескомпенсированными магнитными моментами атомов на поверхности частиц. Аналогичные магнитные эффекты, выраженные в еще большей степени, обнаружены на образце, содержащем серебро.

Заключение

Восстановление солей золота и серебра в тройной системе типа «растворитель – мономер – ПАВ» позволяет получить наночастицы этих ме-

таллов, распределенные в матрице полимера. Обжиг полимерного нанокompозита 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).

Оценена величина удельной площади поверхности образцов стеклоуглерода, допированного наночастицами металлов, как достигающая, в зависимости от условий синтеза, 300 м²/г.

Результаты указывают на применимость метода матричного синтеза для получения композитного материала, содержащего равномерно распределенные в матрице частицы металлов.

Создаваемая теория и методики синтеза мезопористых стеклостых 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.

Библиографический список

1. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение: пер. с нем. / Х. Кинле, Э. Бадер / Л.: Химия, 1984. – 216 с.
2. Pierson, H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing, and Applications / H.O. Pierson. – New Jersey: Noyes Publications, 1994. – 640 p.
3. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / C.T. Kreszege, M.E. Leonowicz, W.J. Roth et al. // Nature. – 1992. – Vol. 359. – P. 710–712.
4. Kyotani, T. Control of pore structure in carbon / T. Kyotani // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 269–286.
5. Preparation of Low Loading Pt/C Catalyst by Carbon Xerogel Method for Ethanol Electrooxidation / D.-Y. Zhang, Z.-F. Ma, G. Wang et al. // Catal. Lett. – 2008. – Vol. 122. – P.111–114.
6. Carbon xerogel supported Pt and Pt–Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium / P.V. Samant, J.B. Fernandes, C.M. Rangel, J.L. Figueiredo // Catalysis Today. – 2005. – P. 173–176.
7. Conversion of phenol formaldehyde resin to glass-like carbon / G. Bhatia, R.K. Aggarwal, M. Malik, O.P. Bahl // Journal of Materials Science. – 1984. – Vol. 19, no. 3. – P. 1022–1028.