

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНЕСЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА.

Дунаев А.В., Архангельский И.В., Чикин А.И., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В.
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра химической технологии и новых материалов
E-mail: dunaev@highp.chem.msu.ru

Как известно, частицы нанометрового размера обладают рядом уникальных свойств. В частности, катализаторы на их основе намного эффективнее массивных. Наиболее активными и стабильными являются катализаторы на основе благородных металлов, однако высокая стоимость и дефицитность металлов требуют снижения их количества при максимальной эффективности их использования. Это обеспечивается применением катализаторов на углеродных носителях. Одной из главных функций носителя является создание высокоразвитой поверхности с малыми частицами металла. За счет малого размера частиц обеспечивается большая площадь поверхности катализатора и, следовательно, большее число активных центров. Носитель должен быть относительно дешев, обладать электропроводностью и достаточной химической и электрохимической стабильностью. Наконец, его пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства должны изменяться в широких пределах для обеспечения необходимых макрокинетических параметров. Перечисленным выше требованиям удовлетворяют углеродные материалы.

В настоящее время разработан и успешно используется целый ряд подобных материалов. Основной областью их применения является катализ процессов гидрирования, например, восстановление нитросоединений до аминов, насыщение двойных и тройных связей, насыщение связи углерод-гетероатом. Однако, несмотря на это, все еще остаются инновационные области, в которых ведутся бурные исследования по разработке катализаторов на углеродном носителе, таковыми являются: создание каталитических слоев топливных элементов, снижение выбросов двигателей внутреннего сгорания, синтез углеводородов в процессе Фишера-Тропша.

Как уже было замечено выше, основной задачей исследователей является получение частиц металла наименьшего размера (обычно 2-5 нм). При этом наночастицы должны иметь равномерное распределение по поверхности, узкое распределение по размеру и являться достаточно стойкими к химическому и термическому воздействию. Наиболее распространенным способом, позволяющим получать осадки с высокой дисперсностью, является метод осаждения солей металлов или их оксидов на поверхности углеродного носителя с последующим восстановлением. В представленной работе предложен принципиально новый подход, основанный на способности графита образовывать метастабильные соединения внедрения графита (ИСГ). Графит является достаточно удобной матрицей для внедрения различных веществ. При внедрении интеркалята в графитовую матрицу происходит увеличение расстояния между соседними графитовыми слоями сопровождающееся перераспределением электронной плотности и последующим внедрением в расширенное межплоскостное пространство молекул внедряемого вещества, которые образуют мономолекулярные слои. Таким образом, в жесткой графитовой матрице образуются "островки" вещества, размер которых зависит от условий получения, степени дефектности графита, степени заполнения матрицы, температуры и т.д. Данный подход позволяет провести стабилизацию молекул уже на новом уровне, а именно по

внутренней поверхности графита, составляющей $\sim 2200\text{ м}^2/\text{г}$, что в свою очередь позволяет получить материалы с улучшенными характеристиками.

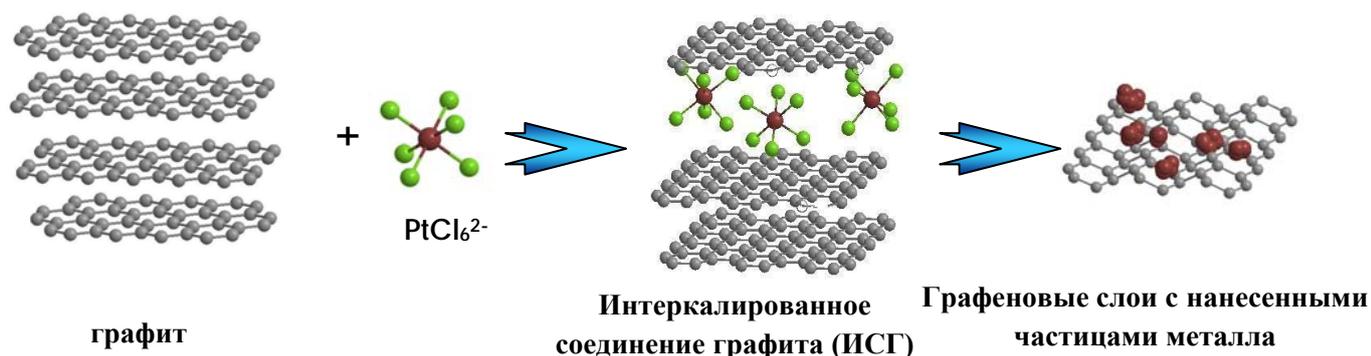
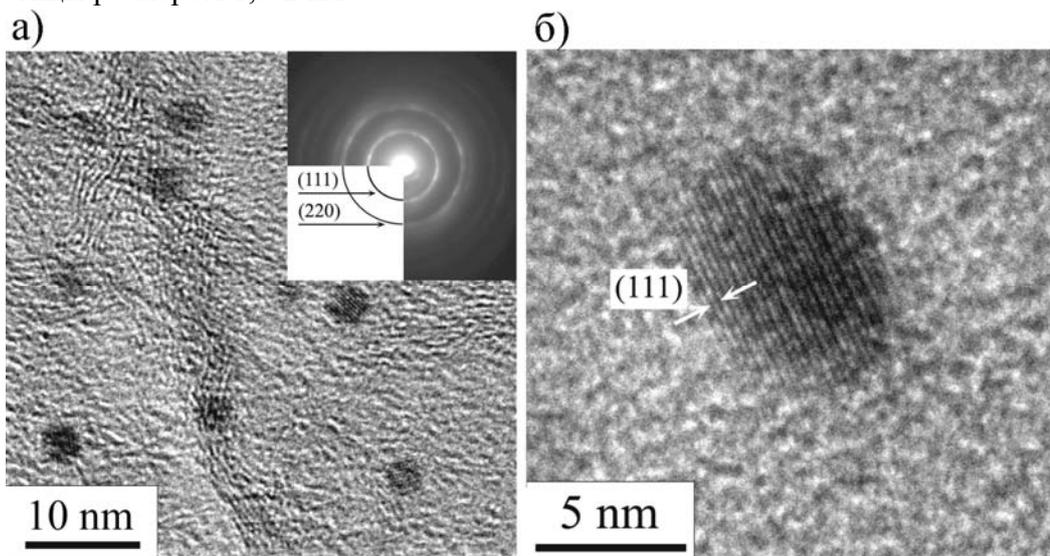


Схема получения наночастиц металла.

Восстановление данных соединений приводит к образованию высокопористой углеродной структуры, состоящей из деформированных графеновых слоев местами соединенных между собой. За счет стабилизации комплекса металла по внутренней поверхности графита (составляющей $\sim 2200\text{ м}^2/\text{г}$) в ходе процесса восстановления не происходит агломерации образующихся частиц металла, в результате чего образуются наночастицы размером 1,5-2 нм.



Данные ПЭМ и РФА, доказывающие образование наночастиц.

Описанный выше подход был успешно реализован и исследован на примере систем $\text{C} - \text{H}_2\text{PtCl}_6$, $\text{C} - \text{H}_2\text{PtCl}_6 - \text{HNO}_3$, $\text{C} - \text{H}_2\text{PtCl}_6 - \text{FeCl}_3$, $\text{C} - \text{H}_2\text{PtCl}_6 - \text{RuCl}_3$. Установлено, что в результате процесса восстановления в восстановительной среде или термического разложения в среде аргона происходит образование углеродных материалов обладающих пористостью до $700\text{ м}^2/\text{г}$ с нанесенными наночастицами платины размером 1,5-5 нм. Процесс восстановления образцов исследовался методами ДСК и ТГ-ДТГ. Методами РФА, РЭМ, совмещенной с ЛРСА, ПЭМ, БЭТ контролировался размер кристаллитов и микроструктура восстановленных образцов.

Замечательно, то, что описанный подход позволяет достаточно просто синтезировать также биметаллические частицы путем введения соли второго металла. В работе было показано, что восстановление соединения $\text{C} - \text{H}_2\text{PtCl}_6 - \text{FeCl}_3$ приводит к образованию наночастиц PtFe. Таким образом, исследованный в работе подход, несомненно, открывает перспективы для создания нового класса материалов.