

УДК 546.73 + 546.26-022.532 + 544.723

В. А. Литвин, Я. Д. Король, Л. П. Шепетун,  
Р. Л. Галаган, П. С. Яремов, В. Г. ІльїнПІРОЛІЗ СИНТЕТИЧНОГО КОБАЛЬТ(II) ФУЛЬВАТУ ЯК СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ  
КОБАЛЬТ-КАРБОНОВОГО НАНОКОМПОЗИТУ ТА ВИДІЛЕННЯ І  
ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЙОГО ГРАФІТОПОДІБНОЇ ФАЗИ

Методом твердофазного піролізу кобальт(II) фульвату у відновлюючій атмосфері  $H_2$  одержано кобальт-карбоний наноккомпозит, що містить феромагнітні наночастинки кобальту в карбоневій матриці. Використаний в роботі кобальт(II) фульват було добуто шляхом осадження з розчину синтетичного натрій фульвату іонами  $Co^{2+}$ . Іони перехідного металу за цих умов відновлюються до атомів металу, які формують наночастинки в оточенні просторової сітки хаотично поєднаних у жорстку структуру лінійних і циклічних карбоневих блоків. За температури понад  $900^\circ C$  аморфна карбонова матриця трансформується у графітоподібну фазу, яка за даними рентгено-дифрактометричного аналізу була ідентифікована як багатостінні карбоневі нанотрубки або карбоневі нанановолокна. Розмір наночастинок кобальту було оцінено за формулою Шерера. Їх середній діаметр складає 32 нм.

Пористу структуру наноккомпозиту та графітоподібної фази було досліджено з використанням методу об'ємної адсорбції азоту. За результатами вимірювань, значення об'єму і питомої поверхні мікропор становлять  $V_{mk} = 0.009$  і  $0.007$   $cm^3/g$ ,  $S_{mk} \approx 20$  і  $14$   $m^2/g$ , а мезопор –  $V_{mz} = 0.143$  і  $0.356$   $cm^3/g$ ,  $S_{mz} \approx 74$  і  $123$   $m^2/g$  для зразків кобальт-карбонного наноккомпозиту та графітоподібної фази, загальна питома поверхня, обчислена за методом БЕТ для цих зразків дорівнює відповідно 94 і 137  $m^2/g$ .

**Ключові слова:** синтетичні фульвати, кобальт, наноккомпозити, твердофазний піроліз, графітоподібна фаза, рентгенівська дифрактометрія.

### Вступ

Для одержання металічних наночастинок у карбоневих матрицях запропоновано ряд методів. Основними з них є хімічне газофазне осадження (CVD) і твердофазний піроліз (SPP). Останній метод характеризується відносною простотою та економічністю і в ряді випадків не потребує прокачування через реактор газоподібних компонентів [1,2].

**Метою роботи** була розробка способу SPP синтезу Co/C наноккомпозиту із використанням синтетичних фульвокислот, як джерела Карбону, вилучення та характеристика карбоненої складової наноккомпозиту і дослідження її пористої структури та адсорбційних властивостей.

### Матеріали та методика дослідження

Для синтезу кобальт-карбонного наноккомпозиту було використано розчин синтетичних фульвокислот, одержаних за методикою, описаною у [3]. Масова частка фульвокислоти у розчині встановлювалася гравіметрично, шляхом випаровування води з аліквоти 5 мл розчину і висушування сухого залишку при  $t = 115^\circ C$ . Певний об'єм розчину фульвокислоти нейтралізували лугом до  $pH = 11$  і до одержаного розчину натрій фульвату додавали надлишок розчину  $Co(NO_3)_2$ . Осад, що випав, промивали методом декантації і висушували при  $t = 120^\circ C$ . Одержаний порошок кобальт(II) фульвату аналізували на вміст Кобальту спектрофотометрично, проводячи мокре озолення у колбі К'ельдаля при розчиненні наважки у концентрованій нітратній кислоті. Розчин випарювали досуха і знову додавали 2  $cm^3$  нітратної кислоти і 100 мг калій нітрату. Суміш випарювали і знову додавали 2  $cm^3$  нітратної кислоти. Такі операції повторювали до повного зникнення чорного залишку і утворення у колбі прозорого

розчину рожевого кольору. Одержаний мінералізатор доводили дистильованою водою до об'єму 25 мл і вимірювали оптичну густину розчину при довжині хвилі 510 нм. Було знайдено 14.5 % Кобальту.

Піроліз висушеного при  $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  кобальт(II) фульвату проводили у трубчатій печі, нагрів якої до робочої температури ( $1000 \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), власне піроліз та охолодження до кімнатної температури проводили при постійному пропусканні водню. У кожному з дослідів визначалася втрата маси вихідного кобальт(II) фульвату шляхом зважування тигля з речовиною до та після піролізу. Оцінка розмірів наночастинок у композитах, проводилася за уширенням ліній на рентгенівських дифрактограмах, знятих за методом порошку у випромінюванні лінії  $\text{FeK}\alpha$ .

Вилучення металу з нанокompозиту проводили шляхом його кип'ятіння з нітратною кислотою ( $\rho = 1.39\text{ г/см}^3$ ). В процесі кип'ятіння суміші її тричі охолоджували до кімнатної температури та знову доводили до кипіння. Після цього суміш розводили водою і відфільтровували чорний осад графітоподібної фази (ГПФ).

### Результати та їх обговорення

Розклад нікель(II) фульвату при нагріванні у водневій атмосфері починається при температурі близько  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  і супроводжується виділенням ряду рідких і газоподібних продуктів. Зменшення маси становить близько 60 % від початкової при фіксованому часі витримки зразка (10 хв) при номінальній температурі. Вміст металу у композиті за даними аналізу склав 39.1 %.

Відповідна дифрактограма наведена на рис. 1. З неї видно, що кобальт у наночастинках ( $\text{Co НЧ}$ ) має звичайну для нього гранецентровану кубічну структуру. Знайдений за формулою Шерера середній розмір наночастинок кобальту дорівнює 31.7 нм.

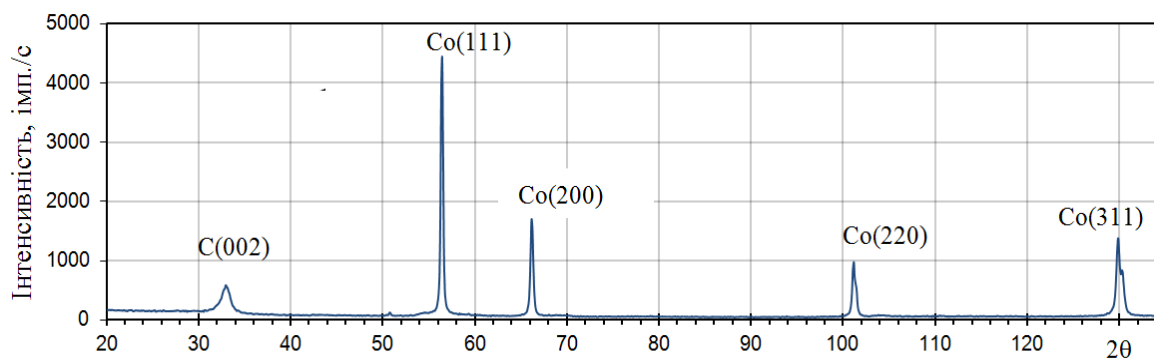


Рис. 1. Дифрактограма Co/C нанокompозиту

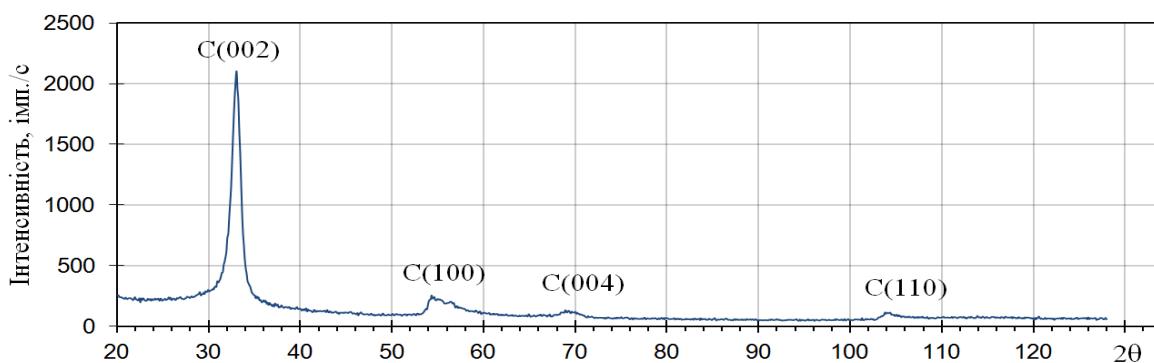


Рис. 2. Дифрактограма графітоподібної фази, вилученої з Co/C нанокompозиту при обробці концентрованою  $\text{HNO}_3$

Рефлекс при куті  $2\theta = 33.1^\circ$  відповідає міжполщинній відстані рівній  $3.398 \text{ \AA}$ , що типово для ГПФ, зокрема для графіту, карбонових нановолокон, багатостінних карбонових нанотрубок (БКНТ) тощо. Після видалення металу, при обробці нітратною кислотою, карбоновий залишок дає дифрактограму наведену на рис. 2. Розміщення і форма рефлексів на ній дає можливість ідентифікувати одержаний продукт як ГПФ з вмістом БКНТ або карбонових нанострижнів чи нановолокон [4]. Цей висновок підтверджується даними просвічуючої електронної мікроскопії. На рис. 4 наведено знімок зразка ГПФ, одержаний на мікроскопі SELMI TEM-125K за прискорюючої напруги 100 кВ. Доводиться також констатувати присутність у зразку значної кількості неструктурованого Карбону.

Суміщення двох попередніх дифрактограм (рис. 3), показує високий ступінь видалення Кобальту при кислотній обробці нанокompозиту. Вихід ГПФ складає 80–90 %, оскільки неструктуровані форми Карбону окиснюються швидше [5].

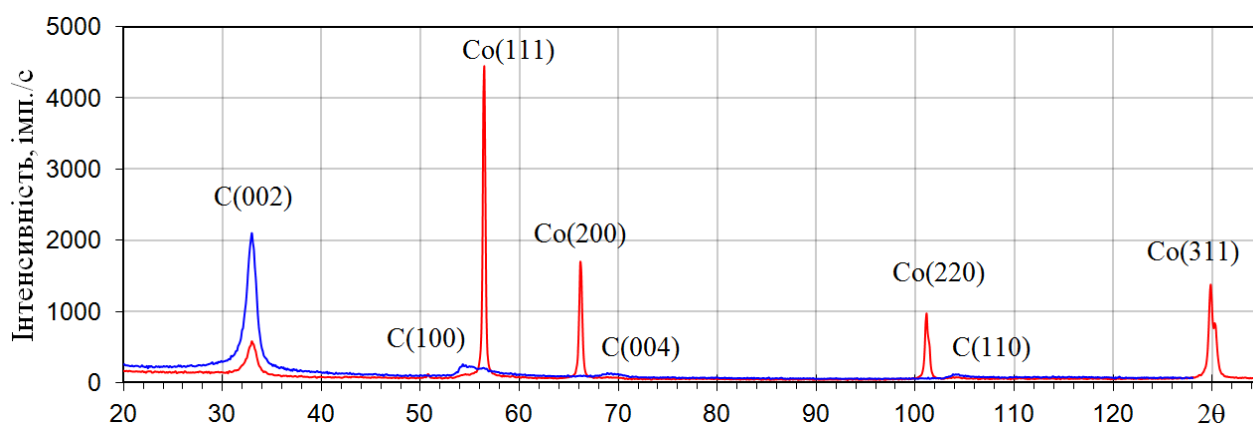


Рис. 3. Накладені дифрактограми ГПФ і Co/C нанокompозиту

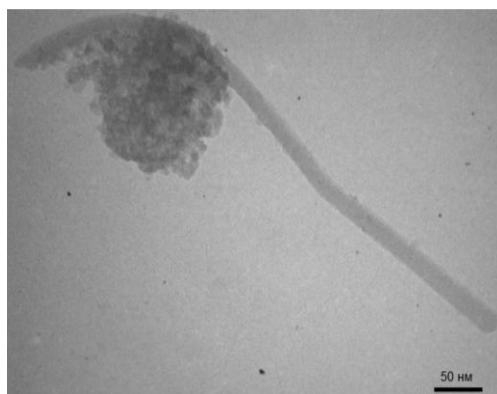


Рис. 4. ПЕМ-зображення ГПФ, екстрагованої із Co/C НК

Було проведено також дослідження пористої структури зразків Co/C нанокompозиту (зразок 1) та ГПФ з Co/C нанокompозиту (зразок 2) з використанням методу об'ємної адсорбції азоту. Ізотерми адсорбції азоту (з чистотою 99.999 % об., рис. 5) вимірювали при 77 К до атмосферного тиску ( $p \approx 1 \cdot 10^{-3} - 760 \text{ мм. рт. ст.}$ ) на приладі Sorptomatic 1990. Для мікрomezопористих матеріалів (*S*-подібні ізотерми) адсорбційні параметри визначено порівняльним методом *t*-plot [6, 7] з використанням стандартних ізотерм для непористих речовин (об'єм мікропор  $V_{\text{МК}}$ , питома поверхня мезопор  $S_{\text{МЗ}}$ ), розмір мікропор ( $D_{\text{МК}}$ ) – за рівнянням *Horvath-Kawazoe* [8]. Загальну питому поверхню  $S_{\text{ВЕТ}}$  оцінювали за методом *Brunauer, Emmet and Teller* (BET) [6]. Розмір мезопор

визначали за методом *Barrett, Joyner and Halenda* (ВЈН) [9]. Для ізотерм, в яких ад(де)сорбційний гістерезис закінчується при відносному тиску 0.45–0.50 і відповідає межі міцності рідинного меніску на розрив [10], розподіл об'єму мезопор за розмірами оцінювали із адсорбційних гілок ізотерм. Додатково визначено початковий адсорбційний потенціал  $|\Delta\mu_0|$ , який розраховано за методом надлишкової поверхневої роботи для визначення питомої поверхні [11].

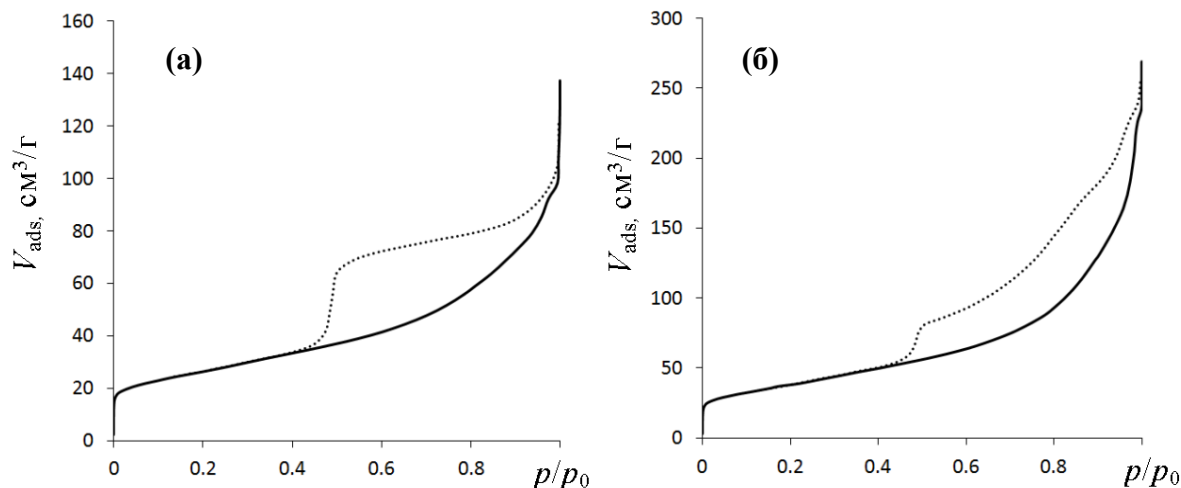


Рис. 5. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (77 К) на CoC НК (а)  
та на ГПФ, екстрагованої із Co/C НК (б)

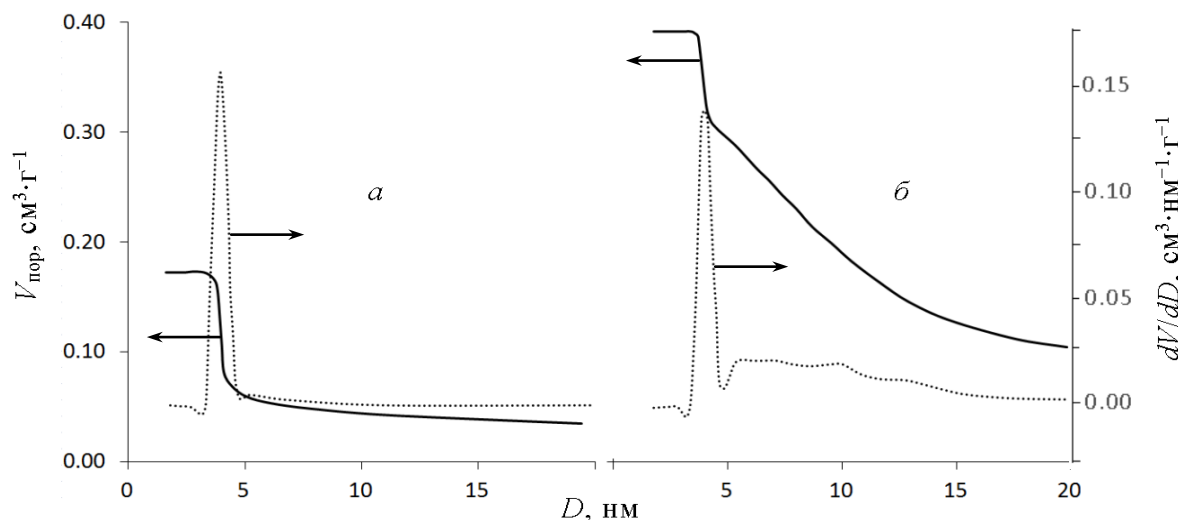


Рис. 6. Розподіл об'єму мезопор за розмірами з використання десорбційних гілок ізотерми (метод ВЈН):  
Co/C НК (а) та ГПФ, екстрагованої із Co/C НК (б)

Результати вимірювань свідчать, що досліджені зразки є переважно мезопористими, тобто значення об'єму і питомої поверхні мікропор ( $V_{MK}$ ,  $S_{MK}$ ) суттєво нижчі за відповідні показники для мезопор ( $V_{M3}$ ,  $S_{M3}$ ), відповідно для зразків 1 і 2:  $V_{MK} = 0.009$  і  $0.007$   $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $S_{MK} \approx 20$  і  $14$   $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $D_{MK} = 0.58$  нм і  $0.59$  нм;  $V_{M3} = 0.143$  і  $0.356$   $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $S_{M3} \approx 74$  і  $123$   $\text{m}^2/\text{g}$ . Загальна питома поверхня за методом BET ( $S_{BET}$ ) для зразків 1 і 2 дорівнює відповідно  $94$  і  $137$   $\text{m}^2/\text{g}$ . Форма адсорбційно-десорбційного гістерезису, а саме закінчення гістерезису при відносному тиску азоту в діапазоні  $p/p_0 \sim 0.45$ – $0.50$ , формально свідчить про наявність звужень в мезопорах зразків і використання

десорбційних гілок ізотерми в наведеному діапазоні  $p/p_0$  для розрахунку розміру мезопор ( $D_{мз} = 3.9$  нм, рис. 6) не коректне [10].

Реальний розподіл мезопор широкий і для зразка 1 його можна приблизно оцінити лише по адсорбційній гілці ізотерми (максимум на кривій розподілу відсутній, рис. 7).

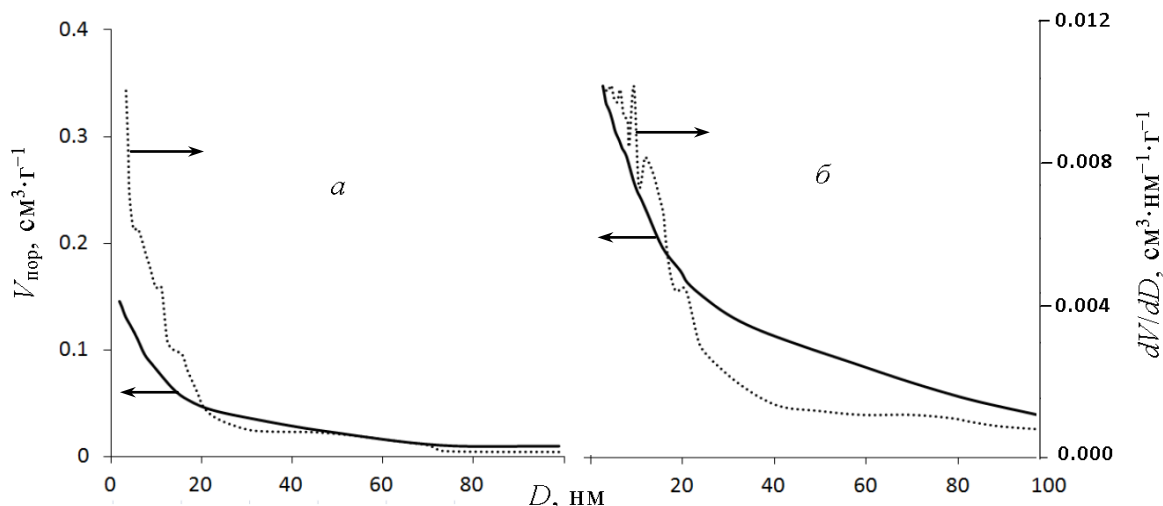


Рис. 7. Розподіл об'єму мезопор за розмірами з використанням адсорбційних гілок ізотерми (метод ВЈН): СоС НК (а) та ГПФ, екстрагованої із Со/С НК (б)

Порівняльний аналіз параметрів пористої структури досліджених зразків свідчить про суттєве підвищення об'єму і питомої поверхні мезопор для зразка 2 за рахунок утворення мезопор з широким розподілом за розмірами –  $D_{мп} = 5\text{--}17$  нм (рис. 5), що може бути зумовлено відповідним широким розподілом зовнішнього діаметру нановолокон (НВ) в результаті кислотної обробки. Однак при цьому на місці видалення металу, можливо, утворюються розширення, які зумовлені особливостями геометрії: відношенням розмірів частинок металу і нановолокон.

Зіставлення ізотерм ад(де)сорбції азоту хімічно чистим графітом і дослідженим зразком 1 дає вагому підставу також для іншого пояснення адсорбційних даних, а саме схожість форми їх гістерезису свідчить про можливість адсорбції азоту в міжшаровому просторі НВ, тобто наявність мікро- і мезопор в зразку 1 зумовлена поступовим проникненням молекул азоту при підвищенні відносного тиску в міжшаровий простір стінок НВ, яке супроводжується їх частковою деформацією і подальшою утрудненою десорбцією. Для зразка 2, окрім адсорбції в стінках НВ, можливо, спостерігається також заповнення молекулами азоту мезопор ( $D_{мз} = 15\text{--}27$  нм) внутрішнього простору порожнин, що утворилися після видалення металу в результаті кислотної обробки.

Аналіз адсорбції водню (прилад Sorptomatic 1990,  $T = 77$  К,  $p \leq 800$  мм. рт. ст., рис. 8), показує низьку адсорбційну здатність досліджених зразків НВ щодо водню – значення абсолютної адсорбції водню (відповідно для зразків 1 і 2 – 0.092 і 0.128 % ваг. при 760 мм. рт. ст.) знаходяться у відповідності до низького об'єму мікропор ( $V_{мк}$ ) і загальної питомої поверхні ( $S_{вет}$ ). Адсорбційна специфічність до водню поверхні нанотрубок, яка оцінена за розрахованими значеннями енергії (початковий потенціал адсорбції  $|\Delta\mu_0|$  [11]) і питомої адсорбції водню на поверхні ( $S_{вет}$ ) пор ( $\rho$ ), також невисока порівняно з іншими мезопористими вуглецевими матеріалами (ВМ, які одержано матричною карбонізацією органічних прекурсорів в мезопористих молекулярних ситах типу SBA-15, KIT-6 тощо [12]), відповідно для зразків 1 і 2:  $|\Delta\mu_0| = 3.8$  і  $3.5$  кДж/моль (для інших ВМ – до 5.5 кДж/моль),  $\rho = 9.7$  і  $9.4$  мкг/м<sup>2</sup> (при 760 тор, для інших ВМ – до 15 мкг/м<sup>2</sup>).

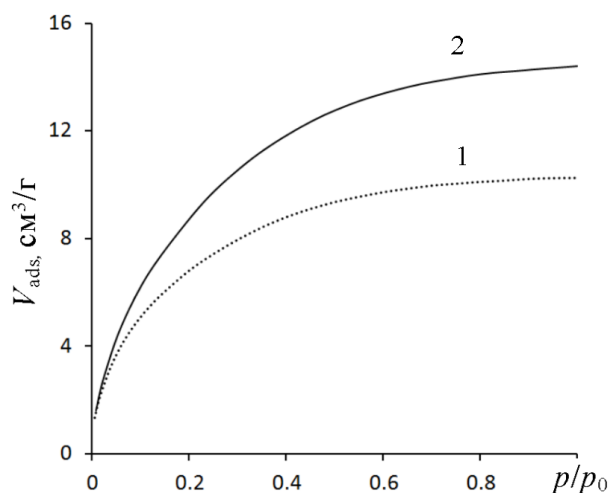


Рис. 8. Ізотерми адсорбції водню (77 К) зразками:  
1– Co/C НК і 2– ГПФ, екстрагованої з Co/C НК

Одержані результати загалом є очікуваними, оскільки пориста структура ГПФ представлена проміжками між стінками НВ і простором, що утворився після видалення наночастинок металу. Мікропори і мезопори виявляються також в результаті адсорбції адсорбату як проміжки в міжшаровому просторі НВ, їх об'єм визначається подальшою кислотною обробкою. В результаті переплетення та формування стопок з НВ різного розміру та орієнтації утворюються макропори, які за даними низькотемпературної адсорбції азоту не фіксуються.

### Висновки

Разроблено методику синтезу кобальт-карбонowego нанокompозиту з використанням синтетичних фульвокислот як джерела Карбону. В основу методики покладено піроліз кобальт(II) фульвату, що протікає у відновлюючій водневій атмосфері. За температури 1000 °C формується метал-карбонový нанокompозит, карбонова матриця якого складається переважно з карбонových нановолокон та неструктурованого карбонowego залишку. Середній розмір наночастинок Co складає 31.7 нм. За даними адсорбції азоту загальна питома поверхня, визначена за методом BET ( $S_{\text{BET}}$ ) для зразків нанокompозиту і його ГПФ дорівнює відповідно 94 і 137 м²/г. Для зразка ГПФ показано утворення мезопор з широким розподілом за розмірами –  $D_{\text{мп}} = 5\text{--}17$  нм, що може бути зумовлено відповідним широким розподілом зовнішнього діаметру самих нанотрубок і розкриттям їх внутрішнього простору в результаті кислотної обробки.

### Список використаної літератури

1. Zhu M. Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbon nanocomposites / M. Zhu, G. Diao // *Nanoscale*. – 2011. – № 3. – 2748–2767.
2. Pomogailo A. D. Thermolysis of metallopolymers and their precursors as a method for the preparation of nanocomposites / A. D. Pomogailo, A. S. Rozenberg, G. I. Dzhardimalieva // *Russian Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 80 (3). – P. 257-292.
3. Патент України № 78162, МПК<sup>6</sup> C07C 37/00 / Спосіб одержання синтетичних фульватів / Галаган Р. Л.; заявл. 02.12.2005, опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2.
4. Кузьмичева Г. М. Рентгенография наноразмерных объектов. Часть II / Г. М. Кузьмичева. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2010. – 80 с.
5. Сухно И. В. Углеродные нанотрубки. Часть 2. Высокотехнологичные приложения / И. В. Сухно, Ю. В. Бузько. – Краснодар, 2008. – 55 с.
6. Gregg S. G. Adsorption, Surface Area and Porosity / S. G. Gregg, K. S. W. Sing, Academic Press: New York, 1982. – P. 94.

7. Chen F. Microporosity of SBA-3 mesoporous molecular sieves / F. Chen, X-J. Xu, S. Shen, S. Kawi, K. Hidajat // Microporous and Mesoporous Materials. – 2004. – V. 75. – P. 231–235.
8. Horvath G. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon / G. Horvath, K. Kawazoe // J. Chem. Eng. Jap. – 1983. – V. 16, № 6. – P. 470.
9. Barrett E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – P. 373–380.
10. Kadlec O. Comments on the limits of applicability of the mechanism of capillary condensation / O. Kadlec, M. M. Dubinin // Journal of Colloid and Interface Science. – 1969. – V. 31, N 4. – P. 479–489.
11. Adolphs J. Excess surface work – A modelless way of getting surface energies and specific surface areas directly from sorption isotherms / J. Adolphs // Applied Surface Science. – 2007. – V. 253. – P. 5645–5649.
12. Лысенко Н. Д. Особенности матричной карбонизации углеродсодержащих прекурсоров различной природы в кремнеземных ММС типа SBA-15 и KIT-6. / Н. Д. Лысенко, М. В. Опанасенко, П. С. Яремов, А. В. Швець, В. Г. Ильин // Теор. и экспер. химия. – 2010. – Т. 46, № 1. – С. 51–57.

Одержано редакцією 04.02.2014

Прийнято до публікації 20.02.2014

**Аннотация.** Литвин В. А., Король Я. Д., Шепетун Л. П., Галаган Р. Л., Яремов П. С., Ильин В. Г. Пиролиз синтетического кобальт(II) фульвата как способ получения кобальт-углеродного нанокompозита, выделение и характеристика его графитоподобной фазы. Методом твердофазного пиролиза кобальт(II) фульвата в восстановительной атмосфере  $H_2$  получен кобальт-углеродный нанокompозит, содержащий ферромагнитные наночастицы кобальта в углеродной матрице. Исползованный в работе кобальт(II) фульват был получен путем осаждения из раствора синтетического натрий фульвата ионами  $Co^{2+}$ . Ионы переходного металла в этих условиях восстанавливаются до атомов металла, которые формируют наночастицы в окружении пространственной сетки хаотично объединенных в жесткую структуру линейных и циклических углеродных блоков. При температуре выше 900 °C аморфная углеродная матрица трансформируется в графитоподобную фазу, которая по данным рентгено-дифрактометрического анализа была идентифицирована как многостенные углеродные нанотрубки или углеродные нановолокна. Размер наночастиц кобальта был оценен по формуле Шерера. Их средний диаметр составляет 32 нм. Пористая структура нанокompозита и графитоподобной фазы была исследована с использованием метода объемной адсорбции азота. По результатам измерений, значение объема и удельной поверхности микропор составляют  $V_{MK} = 0.009$  и  $0.007 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $S_{MK} \approx 20$  и  $14 \text{ м}^2/\text{г}$ , а мезопор –  $V_{M3} = 0.143$  и  $0.356 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $S_{M3} \approx 74$  и  $123 \text{ м}^2/\text{г}$  для образцов кобальт-углеродного нанокompозита и графитоподобной фазы, общая удельная поверхность, вычислена по методу БЭТ для этих образцов равна соответственно 94 и  $137 \text{ м}^2/\text{г}$ .

**Ключевые слова:** синтетические фульваты, кобальт, нанокompозиты, твердофазный пиролиз, углеродные нановолокна, рентгеновская дифрактометрия.

**Summary.** Litvin V. A., Korol J. D., Shepetun L. P. Galagan R. L., Yaremov P. S., Ilyin V. G. Pyrolysis of synthetic cobalt(II) fulvate as a way of preparation of cobalt-carbon nanocomposite and the isolation and characterization its graphite-like phase. By the method of solid-phase pyrolysis of cobalt(II) fulvate in the reducing  $H_2$  atmosphere the cobalt-carbon nanocomposite is obtained containing ferromagnetic cobalt nanoparticles in the carbonic matrix. The cobalt(II) fulvat used in the experiment was obtained by precipitation from a solution of synthetic sodium fulvate by the  $Co^{2+}$  ions. Synthetic analogues of humic substances is used as the carbon containing precursors due to their light carbonization. At the same time the oxygen present in the structure is released as a part of  $CO_2$  as a result of decarboxylation of carboxy group. Oxygen of phenolic hydroxy groups

*under pyrolysis conditions in the hydrogen atmosphere gives the water, allowing almost completely remove it from the final product.*

*Transition metal ions under these conditions are reduced to metal atoms, which form nanoparticles surrounded by a spatial grid which is randomly combined in a rigid structure of linear and cyclic carbon blocks. For the temperatures above 900 °C the amorphous carbon matrix is transformed into a carbonic grafit-like phase, which has been identified as multiwalled carbon nanotube according to X-ray diffraction analysis. The size of the cobalt nanoparticles was evaluated by the Scherer formula. Their average diameter is equal to 32 nm.*

*After treatment of the obtained nanocomposite by the hot concentrated nitric acid a complete dissolution of the metal occurs and probably the end of carbon nanotubes undergo of corrosion, leading to the opening of the inner channels.*

*The porous structure of nanocomposite and grafit-like phase were investigated using the nitrogen volumetric adsorption. Based on results of the measurements of the samples of cobalt-carbon nanocomposite and of grafit-like phase the values of the volume and of the specific surface of the micropores are obtained to be equal to  $V_{mk} = 0.009$  and  $0.007 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $S_{mk} \approx 20$  and  $14 \text{ m}^2/\text{g}$  and for the mesopore they are equal to  $V_{mz} = 0.143$  and  $0.356 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $S_{mz} \approx 74$  and  $123 \text{ m}^2/\text{g}$ . The total specific surface area, calculated by the BET method for these samples is equal 94 and  $137 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively.*

**Keywords:** *synetic fulvate, cobalt, nanocomposites, solid phase pyrolysis, multiwalled carbon nanotubes, X-ray diffraction.*