

УДК 538.911:54.057

Семенко М.П.<sup>1</sup>, д. ф.-м. н., проф.,  
Захаренко М.І.<sup>1</sup>, д. ф.-м. н., проф.,  
Калниш Т.В.<sup>1</sup>, аспірант.

### Метод синтезу наноконпозиційних матеріалів ТРГ-перехідний метал

*Представлено новий метод синтезу наноконпозиційних матеріалів на основі терморозширеного графіту, що дозволяє отримати в структурі композиту наночастинки перехідного металу (а саме, Ni, Co, Cu), уникаючи процедуру відновлення в потоці водню.*

Ключові слова: *терморозширений графіт, наноконкомпозит, наночастинки металу.*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова, 4д, e-mail: [smp@univ.kiev.ua](mailto:smp@univ.kiev.ua)

M.P. Semen'ko<sup>1</sup>, Dr. Sci., Prof.,  
M.I. Zakharenko<sup>1</sup>, Dr. Sci., Prof.,  
T.V. Kalnysh<sup>1</sup>, PhD stud.

### Method of synthesis of nanocomposite materials TEG-transition metal

*A new method of synthesis of nanocomposite materials (NCM) based on the thermoexfoliated graphite (TEG) is described. It allows to obtain pure metallic nanoparticles (Ni, Co, Cu) in the structure of the composite without an additional reduction in a hydrogen flow.*

Key Words: *thermoexfoliated graphite, nanocomposite, metal nanoparticles.*

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: [smp@univ.kiev.ua](mailto:smp@univ.kiev.ua)

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Останнім часом науковий напрям, що пов'язаний із створенням наноконпозиційних матеріалів (НКМ), які включають металеві наночастинки (МНЧ), набув великої популярності. Це пов'язано в першу чергу з тим, що введення МНЧ надає матеріалам нових властивостей. НКМ з МНЧ широко використовуються як каталітичні системи, а також як засіб здешевлення виробництва пристроїв, в яких раніше застосовувались чисті метали. Для таких матеріалів використовують полімерні [1,2], керамічні, різні вуглецеві [3] матриці.

Для виробництва каталітичних матеріалів найчастіше використовують активовані вуглець, сажу, однак останнім часом активно ведеться пошук альтернативних вуглецевих носіїв для використання, як в класичному каталізі [4], так і в нових сферах (створення функціональних матеріалів з прогнозованими електро-магнітними властивостями [5,6]; виробництво паливних елементів, літій-йонних батарей). Перспективним матеріалом, що в останні роки використовується для цих цілей, є терморозширений графіт (ТРГ) [7], який завдяки своїй великій питомій поверхні представляє собою винятковий носій, що дає змогу отримувати НКМ з досить великим вмістом МНЧ.

Досить актуальним питанням залишається отримання на поверхні ТРГ наночастинок чистого металу. Найбільш поширеним методом для вирішення цієї проблеми є відновлення оксидів, що утворились в ході термічної обробки, в потоці водню [8, 9].

Нами розроблено альтернативний метод синтезу НКМ ТРГ-Ме (Ме=Ni, Co, Cu), що полягає в прямому відновленні металу з його нітрату або ацетату шляхом додаткового просочування шихти спиртовим розчином каніфолі та його термообробкою. Це дозволяє уникнути процедуру відновлення в потоці водню. Розглянемо цей метод більш детально.

Структуру та фазовий склад зразків досліджували методом рентгенівської дифракції за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4,0 з використанням  $\text{CoK}_\alpha$  випромінювання. Морфологію зразків досліджували на скануючому електронному мікроскопі JEOL JCM-5000.

Зазвичай стандартна процедура синтезу НКМ на першому етапі включає просочування ТРГ водним розчином солей та термообробку при  $T=800-900^\circ\text{C}$ . В такому випадку утворюються оксиди відповідних металів. Так, для прикладу, на рис.1 наведено дифракційну картину, одержану від зразка після термічної обробки

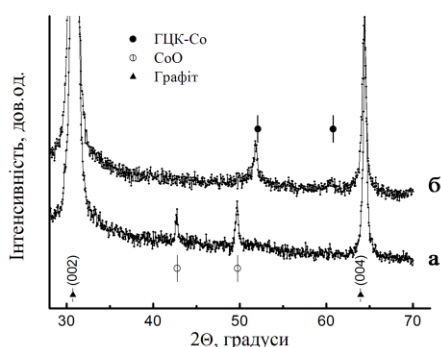


Рис. 1. Дифрактограми зразків ТРГ, просоченого  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , після термоудару при  $800^\circ\text{C}$  протягом 3 хв: а – без додаткової обробки спиртовим розчином каніфолі; б – приготований за описаним методом

ТРГ, просоченого  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , при температурі  $T=800^\circ\text{C}$  протягом 3 хв (дифрактограма а). Як видно, на цій дифракційній картині присутні лише дифракційні максимуми від графіту та оксиду  $\text{CoO}$ .

З метою структуризації ТРГ нами були апробовані різні органічні сполуки. Очікувалось, що термічна обробка просоченого ними ТРГ при їх швидкому вигоранні або розкладі призведе до додаткового диспергування частинок ТРГ. Серед органічних сполук нами було використано і спиртовий розчин каніфолі. Просочення ним шихти ТРГ+ $\text{CoO}$  та його термообробка дала не лише очікуваний ефект, але й призвела до відновлення  $\text{CoO}$  до практично чистого металу. Це підтверджують результати рентгенівської дифракції (рис.1, дифрактограма б). Як видно, на дифрактограмі наявні лише дифракційні

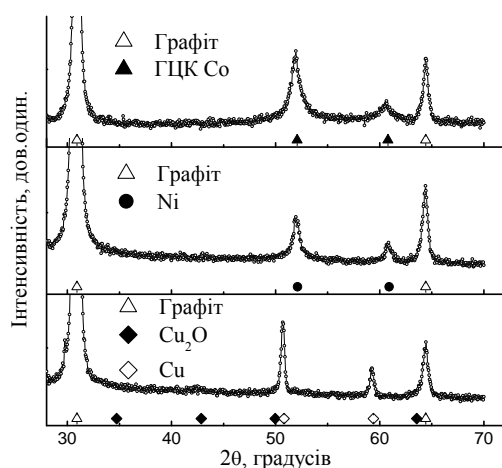


Рис. 2. Дифрактограми зразків на основі ТРГ після термоудару при  $800^\circ\text{C}$  протягом 3 хв: а – просочений  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ; б – просочений  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; в – просочений  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

максимуми від графіту та ГЦК- $\text{Co}$ . Крім цього, порошок набував феромагнітних властивостей, що свідчило про „металічність”  $\text{Co}$ .

Подальші дослідження показали, що процедуру попереднього одержання шихти ТРГ-оксид можна уникнути, якщо просочувати розчином каніфолі висушену шихту ТРГ-нітрат (ацетат). В результаті термообробки такого прекурсору утворюються також металічні включення. Такий метод був апробований і для інших металів. Крім системи ТРГ- $\text{Co}$ , було синтезовано і НКМ ТРГ- $\text{Ni}$  та ТРГ- $\text{Cu}$ .

На рис. 2 наведені дифракційні картини від НКМ ТРГ- $\text{Co}$ , ТРГ- $\text{Ni}$  та ТРГ- $\text{Cu}$ , одержаних такою процедурою при термообробці  $T=800^\circ\text{C}$  протягом 3 хв. Як видно, у всіх випадках формується структура, що складається з графіту та практично чистого металу. Оксид в такому випадку практично відсутній, або є в незначній кількості в сильно дисперсному стані. Виняток складає НКМ ТРГ- $\text{Cu}$ , синтез якого при високих температурах призводив завжди до утворення досить незначної кількості оксиду  $\text{CuO}$ . Оскільки мідь має високу схильність до окислення, то, скоріш за все, цей оксид утворюється при охолодженні обробленого матеріалу.

З використанням рівняння Селякова-Шеррера за шириною дифракційних максимумів (111) та (200) металу була зроблена оцінка розміру металічних включень. Для зразків, дифракційні картини яких зображені на рис. 2., розмір металічних включень становить 20, 36 та 70 нм для НКМ ТРГ- $\text{Co}$ , ТРГ- $\text{Ni}$  та ТРГ- $\text{Cu}$ , відповідно.

Кількість утворених металічних включень, як і слід було очікувати, визначається в першу чергу кількістю солі у шихті. Найбільш детально це питання було досліджено для НКМ ТРГ- $\text{Cu}$ . Так, на рис. 3 зображено залежність відношення інтенсивностей ліній (111)  $\text{Cu}$  до лінії (002) графіту від відношення мас солі та ТРГ в шихті. Як видно, має місце зростаюча, практично лінійна залежність, що досить легко пояснюється на основі загальних принципів рентгеноструктурного аналізу, оскільки кількість утвореного металу пропорційна масі осажденної солі. Подібними залежностями характеризуються і інші НКМ. Кількість металу в НКМ можна було б оцінити лише за масою безводного нітрату, або нітрату з відомою кількістю гідратних груп. Але, насправді, кількість металічної компоненти визначається досить наближено, оскільки, наприклад, для нітрату міді відомо декілька типів кристалогідратів [10]. В такому випадку максимальна кількість осажденної міді в НКМ,

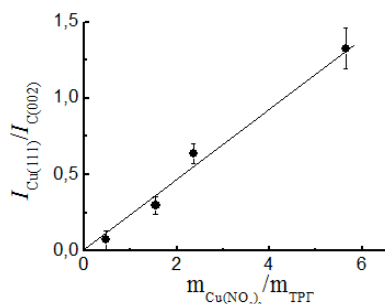
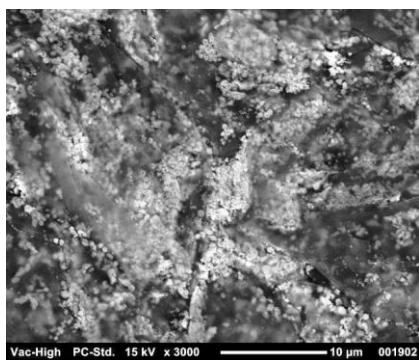
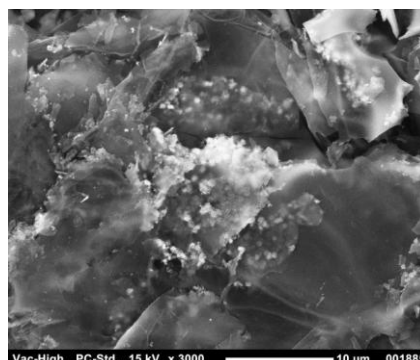


Рис. 3. Залежність відношення інтенсивностей лінії (111) Cu до лінії (002) графіту від відношення мас солі та ТРГ в вихідній шихті



а



б

Рис. 4. Електронно-мікроскопічні зображення поверхонь НКМ ТРГ-CoO (а) та ТРГ-Co (додатково просочений розчином каніфолі перед термоударом).

результати яких зображені на рис. 3, може бути оцінена в межах від 49 мас.% (якщо кристалогідратом є  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) до 66 мас.% (якщо використовується безводний  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ).

В процесі синтезу мають місце і структурно морфологічні зміни як модифікатора, так і частинок ТРГ. За даними електронної мікроскопії при термообробці шихти ТРГ-  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , що не піддавалась додатковому просоченню розчином каніфолі, на поверхні частинок ТРГ формуються частинки  $\text{CoO}$  майже сферичної форми з розміром менше ніж 100 нм (рис. 4, а). Додаткове просочення розчином каніфолі цієї ж шихти призводить до істотних змін розподілу часток  $\text{Co}$  по поверхні графіту (рис. 4, б). Можливо, що така різниця в розподілах часток по поверхні зумовлена не тільки подрібненням часток  $\text{Co}$  при відновленні, але й частковим їх зануренням в кристаліти ТРГ.

Крім цього відбувається зміна структури та морфології і часток ТРГ. Як свідчать результати електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції, має місце суттєва дефрагментація кристалітів графіту. Так, за даними рентгенівської дифракції, розмір кристалітів графіту в напрямі осі  $c$  у чистого ТРГ складає

150÷200 нм, а ТРГ, що був просочений розчином каніфолі та термооброблений при  $T=800^\circ\text{C}$ , має розмір кристалітів 60÷90 нм. В такому випадку спостерігається і суттєва зміна його властивостей. Наприклад, питомий електроопір збільшується в 6-8 разів.

Результати, розглянуті вище, були одержані для НКМ, синтезованих при  $T=800^\circ\text{C}$ . Але, як показали дослідження, температура відновлення металу може бути понижена аж до  $350^\circ\text{C}$ . Так, на рис. 5 наведено серію дифрактограм, одержаних від НКМ ТРГ-Cu, синтезованих з однієї й тієї ж шихти, але при різних температурах (мінімальна

450 $^\circ\text{C}$ , але подібний результат одержується і для 350 $^\circ\text{C}$ , але це вимагає більших часів термообробки). Як видно, на всіх дифрактограмах присутні чіткі відбиття графіту, міді та слабкі максимуми оксиду міді. Іntenсивність останніх знижується при пониженні температури синтезу. Подібні результати були одержані і для інших НКМ.

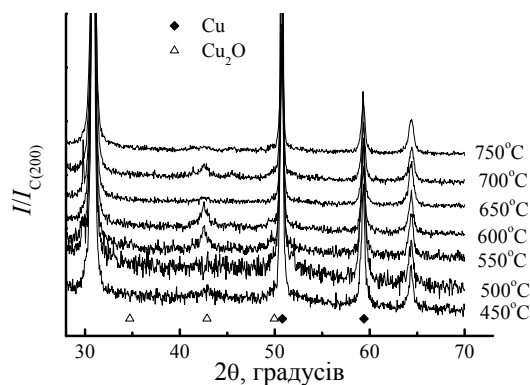


Рис. 5. Дифрактограми НКМ ТРГ-Cu, синтезованих при різних температурах (температура синтезу вказана біля дифрактограм)

Детально вплив температури синтезу на структуру в цій роботі аналізуватися не буде, але саме цей фактор досить важливий з технологічної точки зору, оскільки це дозволяє підвищити економічний аспект синтезу і суттєво розширити номенклатуру металічних компонент, що можуть бути осажені на ТРГ.

Реакція відновлення оксиду металу до чистого металу полягає у взаємодії оксиду металу з відновлювачем, в результаті чого утворюються термодинамічно стійкі речовини, такі як  $H_2O$  (відновлювач  $H_2$ ),  $CO_2$  (відновлювач  $CO$ ), тощо. Як правило, ці процеси протікають при досить високих температурах і проводяться в атмосфері відновлювача. В нашому випадку відновлювачем виступає каніфоль, основною складовою якої є абієтинова кислота ( $C_{19}H_{29}COOH$ ). На жаль, точно реакцію взаємодії цієї сполуки з оксидом металу невідомо. Але її склад, очевидно, обумовлює утворення при взаємодії з оксидом металу як  $CO_2$ , так і  $H_2O$ . Слід передбачити і каталітичний вплив цього відновлювача, про що

свідчить значне пониження температури синтезу НКМ. Детально ж механізм процесів, що відбуваються в такому випадку, вимагає проведення детальних хімічних досліджень.

### Висновки

Показано, що після термічної обробки шихти ТРГ+нітрат металу, додатково просоченої спиртовим розчином каніфолі, має місце відновлення металічної компоненти. Це дає змогу уникати процедуру відновлення у потоці водню. Показано, що температура відновлення може бути знижена аж до  $350^\circ C$ , що значно підвищує економічний ефект методу і дає принципову можливість розширити номенклатуру металічних складових, що можуть бути осажені на ТРГ.

Робота виконана при підтримці ДФФД України (проект № Ф53.2/041).

### Список використаних джерел

1. *Trakhtenberg L. I., Gerasimov G. N., Potapov V. K., Rostovshchikova T. N., Smirnov V. V., Zufman V. Yu.* Nanocomposite Metal-Containing Polymer Films: Sensory, Catalytic, and Electrophysical Properties // *Moscow University Chemistry Bulletin.* – 2001. – **42**, No. 5 – P. 325-331. (in Russian).
2. *Muzalev, P. A.; Kosobudskii, I. D.; Ushakov, N. M.; Panova, L. G.* Metal nanoparticles in acrylic polymer matrices // *Inorganic Materials: Applied Research.* – 2011. – **2**. – P. 528-530.
3. *Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Shaikhutdinov K.A., Mal'tsev V.K., Okotrub A.V., Kudashov A.G., Shubin U.V.* Magnetic properties of  $Ni_xCo_{1-x}$  nanoparticles in carbon nanotubes // *Physics of metals and metallography.* – 2006. – **102**. – P. S67-S70.
4. *Yatsimirsky V.K., Maksimov Yu.B., Suzdalev I.P., Ischenko E.V., Zakharenko N.I., Gayday S.V.* Physicochemical properties and catalytic activity in CO oxidation of Fe-Co-Cu oxide systems // *Abstracts of An the European Catalysis Forum, EuropaCat-VI., Innsbruck, Austria.* –2003. – P.A2.049.
5. *Matzui L.Yu., Vovchenko L.L., Kapitanchuk L.M., Zakharenko M.I., Babich N.G.* C-Co Nanocomposite Materials // *Inorganic Materials* – 2003. - **39**, No. 11 – P. 1147-1153.
6. *Matzui L.Yu., Vovchenko L.L., Stelmakh O. I., Kapitanchuk L.M.* – III International Conf. MEE-2004. – P. 338.
7. *Vovchenko L., Matzui L., Zakharenko M., Babich M., Brusilovetz A.* Thermoexfoliated graphite as support for production of metal-graphite nanocomposites // *Journ. Chem. Phys. Solids.* – 2004. – **65**. – P. 171-175.
8. *Vovchenko L.L., Matzui L.Yu., Brusilovets A.I.* Synthesis of graphite-metal composite materials by salt thermolysis // *Functional materials.* – 2003. – **10**, No. 4. – P.747-753.
9. *Tsurul' M.F., Kharkov E. I.M., Matzui L.Yu., Vovchenko L.L., Morozovs'ka N.O.* Method of synthesis of metallized thermoexfoliated graphite. // *Patent of Ukraine No. 40256, 02.011.2000.*
10. *Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L.* Reactivity of Inorganic Substances Handbook / ed. Lidin R.A.— 2nd ed., Rev. and add.— Moscow: Drofa, 2007. — P. 147. — 637 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 16.04.2013