

УДК 541.128:541:182

**СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ «МЕТАЛЛ – УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ»**

**<sup>1</sup>Коботаева Н.С., <sup>1</sup>Скорородова Т.С., <sup>2</sup>Раздьяконова Г.И., <sup>3</sup>Полещук О.Х.**

<sup>1</sup>*ФГБУН «Институт химии нефти» Сибирского отделения  
Российской академии наук, Томск, e-mail: nat@ipc.tsc.ru;*

<sup>2</sup>*ФГБУН «Институт проблем переработки углеводородов» Сибирского отделения  
Российской академии наук, Омск, e-mail: grazdyakonova@mail.ru;*

<sup>3</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, e-mail: poleshch@tspu.edu.ru*

Созданы композиционные материалы «металл-углерод» на основе различных видов углерода (многослойные углеродные нанотрубки, технический углерод, углерод-углеродный материал Сибунит) и металлов (Ag, Ni, Co). Методом РФА и ПЭМВР показано, что серебро находится на поверхности углеродных носителей в кристаллическом состоянии и имеет размеры 10–20 нм, никель в виде аморфизированной пластинчатой структуры. Использование активированных металлами углеродных наноматериалов в качестве катализаторов процесса окисления кумола позволяет существенно снизить температуру и повысить селективность. Окисление кумола проходит достаточно активно в присутствии всех исследованных катализаторов, но с более постоянной скоростью – при температуре 40 °С на катализаторе ТУ – Ag. Таким образом, композиционные материалы на основе активированных металлами углеродных носителей, обладают высоким потенциалом для применения их в качестве гетерогенных катализаторов процесса окисления кумола.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, технический углерод, Сибунит, углеродные нанотрубки, каталитическая активность

**MANUFACTURING AND INVESTIGATION OF PHYSICAL-CHEMICAL  
PROPERTIES OF METAL – CARBON CARRIER COMPOSITE MATERIALS**

**<sup>1</sup>Kobotaeva N.S., <sup>1</sup>Skorokhodova T.S., <sup>2</sup>Razdyakonova G.I., <sup>3</sup>Poleschuk O.Kh.**

<sup>1</sup>*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, e-mail: nat@ipc.tsc.ru;*

<sup>2</sup>*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk, e-mail: grazdyakonova@mail.ru;*

<sup>3</sup>*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: poleshch@tspu.edu.ru*

Metal-carbon composite materials on the basis of various kinds of carbon (multiwall carbon nanotubes, carbon black, and Sibunit carbon-carbon material) and metals (Ag, Ni, and Co) are manufactured. The results of XRD and HRTEM methods show that 10–20 nm sized silver is present on the surface of carbon carriers in the crystalline state, while nickel has a form of amorphized lamellar structure. The use of metal-activated carbon nanomaterials as catalysts for cumene oxidation allows one to achieve a significant decrease in temperature and increase in selectivity. Oxidation of cumene takes quite active in the presence of all the catalysts examined, but with a constant velocity – at a temperature on the catalyst 40 °C TU Ag. Thus, the composite material based on activated carbon supports metals, have high potential for their use as heterogeneous catalysts in the oxidation of cumene.

**Keywords:** composite materials, carbon black, SIBUNIT, carbon nanotubes, catalytic activity

Пористые углеродные материалы нашли широкое применение в процессах сорбции и катализа [4], что обусловлено рядом их специфических физико-химических свойств (высокие удельная поверхность, механическая прочность, химическая и термическая стабильность, низкие электрическое сопротивление и теплопроводность) [2, 8] и доступностью. По каталитическим свойствам катализаторы на углеродных носителях часто превосходят катализаторы на оксидных носителях. На основе углеродных носителей получают широкий набор катализаторов для крупнотоннажных химических процессов [4].

Темой данного исследования является создание композиционных материалов

«металл – углеродный носитель» на основе различных видов углерода (многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), технический углерод (ТУ) и композиционный углерод-углеродный материал «Сибунит») и металлов (Ag, Ni, Co), исследование их физико-химических свойств и возможности использования в качестве катализаторов низкотемпературного процесса окисления кумола.

**Материалы и методы исследования**

В качестве углеродных носителей в работе использовали: многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) «BaytubesC 150 P» (*Bayer MaterialScience AG*) с числом слоёв 3–15, диаметром 13–16 нм, длиной 1–10 мкм (НТ (Б)); технический углерод (ТУ) марки П354; углерод-углеродный композиционный

материал «Сибунит» (Сибунит). ТУ и Сибунит получены в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск). Поверхность Сибунита представлена пиролитическим углеродом [5]. ТУ содержит С 96,4 %, О 2,5 %, S 0,5 %, N и H по 0,3 % [6].

Рентгено-фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре *Shimadzu XRD 7000*.

ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700 в матрице KBr в области частот 400–4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и количеством сканов 32.

Исследование размера и формы частиц наноструктур проводили с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-100 CX II JEOL в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН).

Изотерма адсорбции молекулярного азота при температуре 77,4 К получена на анализаторе поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020. Расчет удельной поверхности проводился по методу БЭТ.

Процесс низкотемпературного окисления кумола проводили в стеклянном реакторе барботажного типа на газометрической установке при 60 °С и атмосферном давлении. После реакции смесь анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе *Agilent 7890A*.

### Результаты исследования и их обсуждение

При создании композиционных материалов использовали 3 вида углеродных носителей – многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), технический углерод (ТУ) и углерод-углеродный композиционный материал «Сибунит» (Сибунит).

Есть определенные черты, которые роднят все испытываемые углеродные носители. Они построены из полиароматических слоёв атомов углерода и являются разновидностями семейства углеродных материалов, в которых пространственная ориентация и гибридизация атомов углерода различна. Атомы углерода в углеродных нанотрубках находятся в sp<sup>2</sup>-гибридизации и имеют 3D размерную пространственную конфигурацию. ТУ также относится к 3D структурам, но атомы углерода в них находятся в sp<sup>1</sup>- и sp<sup>2</sup>-гибридных состояниях. Пиролитический углерод находится в sp<sup>2</sup>-гибридном состоянии и имеет 2D размерную пространственную конфигурацию [7]. Можно отметить и некоторые особенности каждого из углеродных носителей.

К преимуществам углеродных нанотрубок можно отнести необычную электронную структуру их графеновых стенок – при скручивании графеновой плоскости двойные связи -C=C- приобретают повышенную

реакционную способность, приближаясь по характеру к двойным связям фуллеренов, и поэтому УНТ могут образовывать поверхностные π-комплексы с металлами.

Характерной особенностью Сибунитов является тип пористой структуры. Они являются преимущественно мезопористыми материалами.

ТУ получен путём термоокислительного пиролиза углеводородов с последующим окислением 20 % раствором пероксида водорода при 100 °С. Особенностью ТУ является наличие на его поверхности протоногенных функциональных групп – центров ионной адсорбции [5]. Методом РФЭС показано, что кислород в составе технического углерода находится в гидроксильных, карбонильных, эфирных и карбоксильных группах.

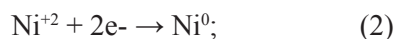
Для создания композиционного материала «металл-углерод» на поверхность углеродного материала наносили наночастицы металлов (Ag, Ni и Ni совместно с Co). Наночастицы серебра наносили методом ионной адсорбции или пропитки (ИМР) материала солью металла (Ag(NO<sub>3</sub>)) в различных растворителях с последующим выделением, сушкой и прокаливанием при температуре 300–310 °С (Ag-МУНТ, Ag-ТУ, Ag-Сибунит). Для нанесения наночастиц переходных металлов (никеля и никеля совместно с кобальтом) на поверхность углеродных носителей использовали метод химического восстановления металлов из растворов их солей гипофосфитом натрия (Ni-Co-МУНТ, Ni-Co-ТУ). Данный метод используется достаточно широко в гальванотехнике для нанесения никеля (химическое никелирование) на компактные изделия (металлы и сплавы) [1]. К преимуществам метода можно отнести получение дисперсного покрытия и равномерность нанесения металла на подложку. Работ, посвященных нанесению металлов на неметаллы, полимерные и дисперсные покрытия методом химического восстановления на неметаллы, значительно меньше.

Процесс химического никелирования по своему механизму является электрохимическим (хотя и осуществляется без протекания электрического тока в системе). В основе способа лежит окислительно-восстановительная реакция восстановления иона никеля до металла с помощью восстановителя:



Происходит восстановление ионов никеля ( $Ni^{2+}$ ) до металлического никеля и ионов  $H^+$  до газообразного водорода, а также окисление гипофосфит иона ( $H_2PO_2^-$ ) до фосфит-иона ( $H_2PO_3^-$ ) (степень окисления фосфора возрастает от +1 до +3). Таким образом, в системе протекают параллельные электрохимические реакции:

1) катодное восстановление ионов никеля и водорода:



2) анодное окисление гипофосфит-иона:



Следует отметить, что нанести никель и кобальт на поверхность Сибунита методом химического восстановления не удалось, что, вероятно, может быть связано с почти полным отсутствием функциональных групп на поверхности Сибунита. Полученный композиционный материал имеет развитую поверхность, сравнимую по своим параметрам с поверхностью исходных углеродных материалов (таблица).

ИК-спектры композиционных материалов на примере композиций «ТУ-металл» представлены на рис. 1.

Удельная поверхность и размер пор композиционных материалов

	НТ	ТУ	Сибунит	Ni-Co-НТ	Ni-Co-ТУ	Ag-ТУ	Ag-НТ	Ag-Сибунит
$S_{уд}, м^2/г$	170	110	319	168,2	107,4	108,3	169,1	310,5
$V_{пор}, см^3/г$	0,043	0,034	0,068	0,04	0,031	0,038	0,041	0,065
$d, нм$	1,95	1,9	1,8	1,75	1,8	1,87	1,75	1,79

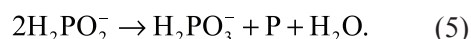
Наблюдается небольшое смещение полос, отнесенных к колебаниям  $-C-C-$  связей на частотах  $1057$  и  $1126\text{ см}^{-1}$  и увеличивается интенсивность полос на частотах  $563$  и  $580\text{ см}^{-1}$  (колебания связи  $-M-C-$ ). Следует отметить, что полосы на частотах  $563$  и  $580\text{ см}^{-1}$  наблюдались и ранее при нанесении наночастиц никеля, кобальта и серебра на поверхность углеродных нанотрубок [9, 3]. Квантово-химический расчет модельного соединения  $AgC_2$  методом V3LYP/DGDZVP дает валентные колебания  $Ag-C$  в области  $480-500\text{ см}^{-1}$ , деформационные – в области  $580\text{ см}^{-1}$ .

Рентгенограммы композиционных материалов представлены на рис. 2.

На рентгенограмме композиционного материала ТУ-Ni-Co (рис. 2, а) просматри-

ваются уширенные, размытые пики никеля ( $38,42; 44,555; 58,462; 71,074$ ) и кобальта ( $43,838; 51,731$ ). Уширение пиков может свидетельствовать об аморфном характере нанесенного покрытия.

Ранее показано, что при восстановлении металлов из растворов их солей гипофосфитом натрия совместно с осаждением никеля соосаждается фосфор по реакции (5), который входит в кристаллическую решетку никеля, образуя аморфное никель-фосфорное покрытие.

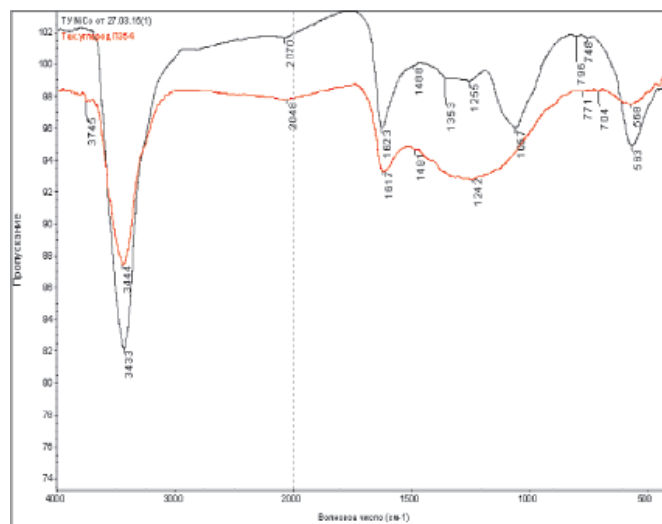


На рентгенограмме композиционного материала ТУ-Ag (рис. 2, б) четко просматриваются пики кристаллического серебра ( $38,087; 44,27; 64,42; 77,39; 81,551$ ) и углерода ( $25,414$ ).

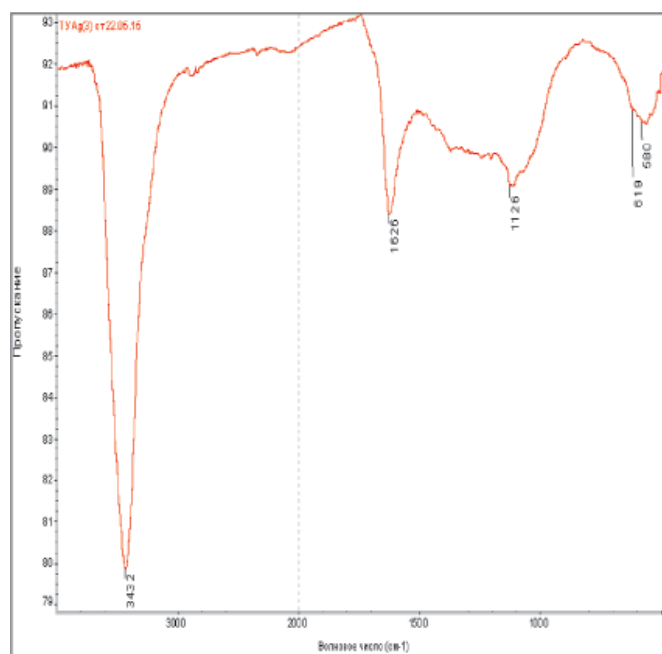
Микрофотографии композиционных материалов на примере углеродных нанотрубок представлены на рис. 3.

Каталитическую активность композиционных материалов изучали в реакции окисления кумола молекулярным кислородом при температуре  $40-60^\circ\text{C}$  кинетическим методом. Скорость процесса окисления оценивали по скорости поглощения кислорода системой кумол – катализатор. Окисление кумола в гидропероксид

кумола (ГПК) является одной из стадий в «кумольной» технологии крупнотоннажного производства фенола и ацетона, реализованного в промышленности. Это типичный свободнорадикальный процесс, осуществляемый при температуре  $100-130^\circ\text{C}$  с конверсией  $20-30\%$ . Процесс требует повышенного потребления электроэнергии, кроме этого, уже при температуре  $90-100^\circ\text{C}$  начинается термическое разложение ГПК. Использование в качестве катализатора полученного композиционного материала позволило провести процесс при температуре  $60^\circ\text{C}$  без инициатора и с увеличенной скоростью. Следует отметить, что при температуре  $60^\circ\text{C}$  без инициатора и катализатора процесс окисления кумола фактически не идет.

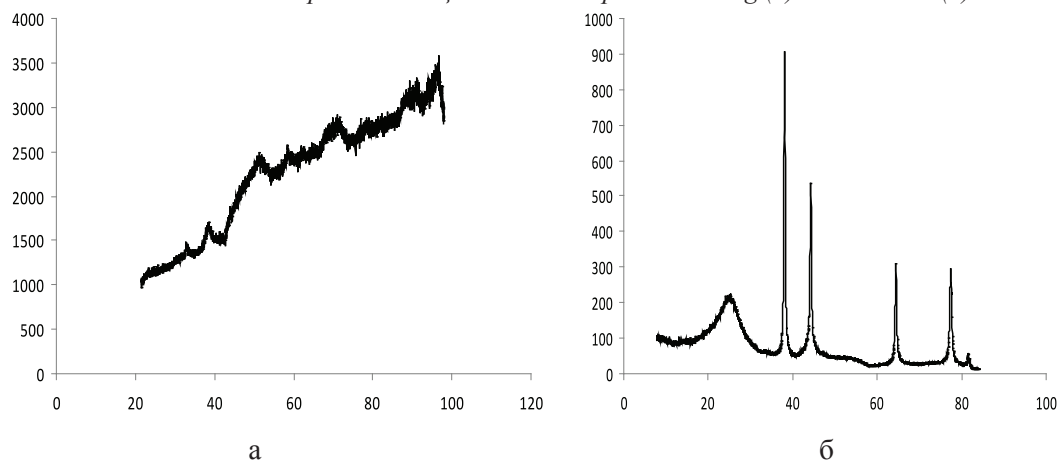


а



б

Рис. 1. ИК-спектры композиционных материалов TY-Ag (а) и TY-Ni-Co (б)



а

б

Рис. 2. Рентгенограмма композиционного материала TY-Ag (а) и TY-Ni-Co (б)



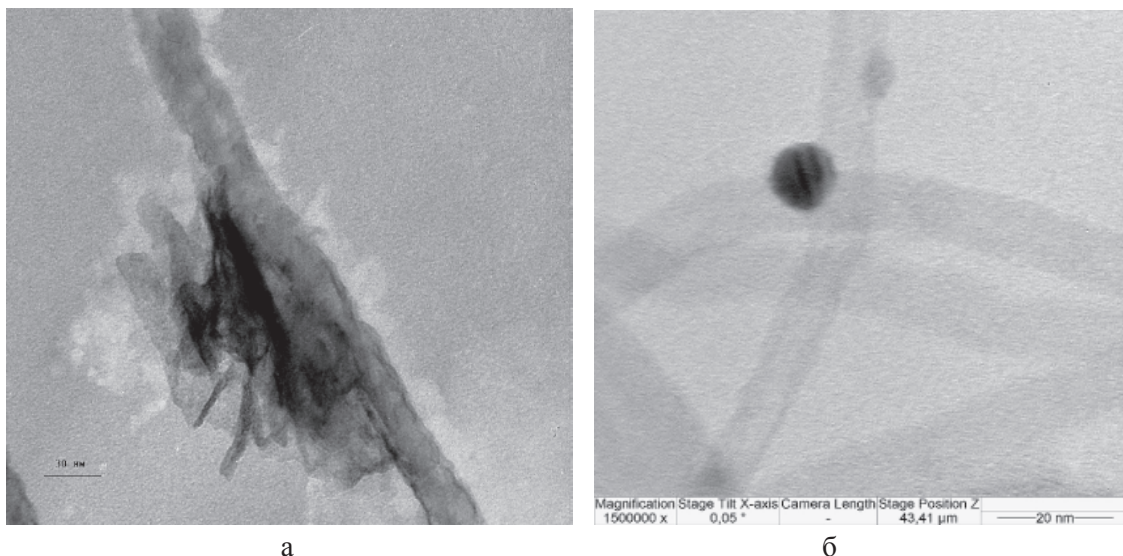


Рис. 3. Микрофотографии композиционных материалов: МУНТ-Ni-Co (а); МУНТ-Ag (б)

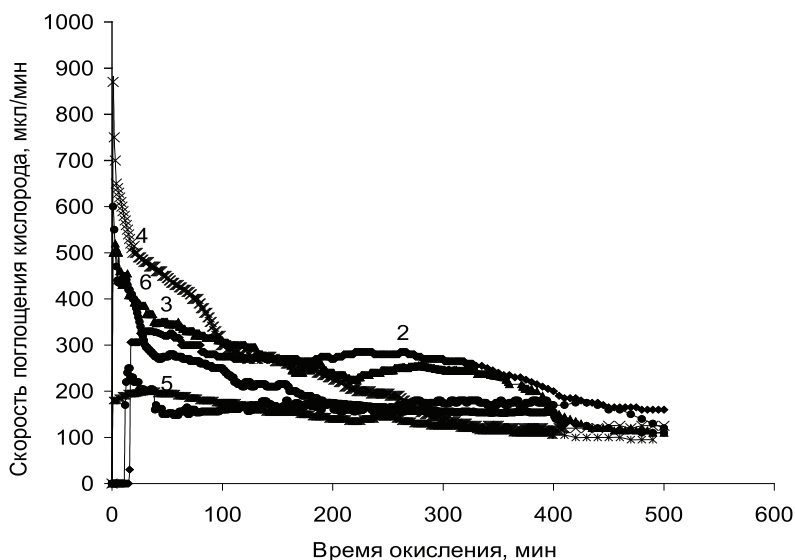


Рис. 4. Зависимость изменения скорости поглощения кислорода от времени при окислении кумола в присутствии композиционных материалов «металл – углеродный носитель»:  
1 – Ag-HT; 2 – Ag-Сибунит; 3 – Ag-TV; 4 – Ni-Co-TV; 5 – Ni-Co-TV (катализатор после восстановления); 6 – Ni-Co-HT

Согласно изображению на микрофотографиях никель находится на поверхности углеродных нанотрубок в виде очень тонких пластин (рис. 3, а), а серебро имеет кристаллическую структуру ( $d_{кр} = 1-20$  нм) (рис. 3, б).

На рис. 4 представлена зависимость изменения скорости поглощения кислорода от времени при окислении кумола в присутствии композиционных материалов «металл – углеродный носитель».

Согласно рисунку окисление кумола проходит достаточно активно в присутствии всех исследованных катализаторов, но с более постоянной скоростью – при температуре 40°C на катализаторе TV-Ag (рис. 4, кривая 2). Таким образом, композиционные материалы на основе активированных металлами углеродных носителей обладают высоким потенциалом для применения их в качестве гетерогенных катализаторов процесса окисления кумола.

### Выводы

1. Созданы композиционные материалы «металл-углерод» на основе различных видов углерода (многослойные углеродные нанотрубки, технический углерод, углерод-углеродный материал Сибунит) и металлов (Ag, Ni, Co) и изучены их физико-химические свойства.

2. Методом РФА и ПЭМВР показано, что серебро находится на поверхности углеродных носителей в кристаллическом состоянии и имеет размеры 10–20 нм, никель в виде аморфизированной пластинчатой структуры.

3. Использование активированных металлами углеродных наноматериалов в качестве катализаторов процесса окисления кумола позволяет существенно снизить температуру и повысить селективность.

### Список литературы

1. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. – М.: Машиностроение, 1975. – 312 с.

2. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Ушаков А.Е. Углеродные наноструктуры. Способы получения упорядоченных углеродных наноструктур методом химического осаждения из пара // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – № 10(42). – С. 45–51.

3. Коботаева Н.С., Скороходова Т.С. Исследование возможности применения многослойных углеродных нанотрубок активированных никелем в создании катализаторов // Каучук и резина. – 2014. – № 5. – С. 22–25.

4. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 609–620.

5. Раздьяконова Г.И., Пьянова Л.Г., Сурувикин Ю.В., Лихолобов В.А. Свойства и методы анализа углеродных материалов: монография. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014. – 176 с. – С. 10–11.

6. Раздьяконова Г.И., Лихолобов В.А., Моисеевская Г.В., Петин А.А., Караваев М.Ю. Инновационный дисперсный углерод. От идеи до технологии: монография. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014. – 312 с. – С. 244–245.

7. Раздьяконова Г.И. Получение и свойства дисперсного углерода: монография. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014. – 236 с. – С. 19.

8. Раков Э.Г. Пиролитический синтез нанотрубок и нановолокон // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. 48. – № 5. – С. 12–29.

9. Kobotaeva N.S., Skorokhodova T.S., Ryabova N.V. Catalytic Systems of Cumol Oxidation Based on Multiwalled Carbon Nanotubes // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Vol. 89, № 3. – P. 462–468.