

Композитные материалы металл-углерод с наночастицами золота и серебра

**Д. А. Жеребцов, Д. М. Галимов, А. В. Лашкул, В. В. Дьячук,
Э. Ляхдеранта, Г. Г. Михайлов, И. Ойала, Р. Лайхо**

Предложен новый способ синтеза композиционных наноматериалов. Получены композиционные материалы стеклоуглерод – металл (Au, Ag), в которых углеродная матрица содержит мезопоры, а металл находится в виде наночастиц, распределенных в теле матрицы. Размеры наночастиц составляют 10 и 23 нм (для Au и Ag, соответственно), а удельная площадь поверхности пор материалов находится в пределах 25 – 300 м²/г. Обнаружена необычно высокая магнитная восприимчивость композитов с Au и Ag.

Ключевые слова: стеклоуглерод, мезопоры, наночастицы.

New method of composite nanomaterials synthesis proposed. Obtained materials have glassy carbon mesoporous matrix and metal (Au, Ag) nanoparticles, distributed over it. Size of the particles are 10 nm for Au and 23 nm for Ag, specific area of mesopores is 25 – 300 m²/g. Magnetic susceptibility of composite nanomaterials is surprisingly high, having both ferro- and paramagnetic components..

Keywords: glassy carbon, mesopores, nanoparticles.

Введение

Высокодисперсный углерод является перспективным материалом для применения в качестве адсорбентов [1 – 3], молекулярных сит [2], мембран [4], катализаторов и носителей для частиц катализаторов [2, 5], а также в электронных и электрохимических устройствах различного типа — литий-ионных батареях, конденсаторах высокой емкости и топливных ячейках [6 – 9]. Такому применению способствует его развитая поверхность, высокая химическая стойкость и электропроводность. В топливных ячейках прямого окисления метанола первостепенное значение имеют размер частиц катализатора (обычно благородного металла), равномерность его распределения на углеродном носителе и удельная площадь поверхности носителя.

В данной работе предложен и успешно осуществлен новый способ синтеза высокопористых углеродных материалов с равномерно распределенными в его матрице частицами золота или серебра нанометрового размера.

В основе предлагаемого метода лежит: а) способность поливинилового спирта (ПВС) при прокаливании в инертной атмосфере превращаться с высоким выходом (до 60 масс. %) в стеклоуглерод [10], и б) возможность синтеза наночастиц благородных металлов восстановлением в водном растворе. Для увеличения пористости получаемого материала на стадии приготовления раствора в него были введены поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной концентрации, способные образовывать в растворе устойчивые мицеллы.

Методика эксперимента

В работе использовали реактивы квалификации ХЧ, а также коммерчески доступные неионогенные поверхностно-активные вещества: “Lutensol GD-70” (n-децилполиглюкозид в виде 70 масс. % водного раствора, далее GD-70) и “Duksan-K”.

К 8 порциям по 20 мл 7 масс. % раствора ПВС, тщательно перемешивая, при температуре 45 – 50°C добавляли ПАВ: “GD-70” в количестве 0,2, 0,4, 0,7, 1,0,

2,0, 4,0 мл и “Duksan” в количестве 2,0 и 4,0 мл, соответственно. Отдельно были приготовлены образцы сравнения без ПАВ. После растворения ПАВ, к растворам с 0,2, 0,7, 2 мл “GD-70” и 2 мл “Duksan” было добавлено по 1 мл золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 (3,85 г Au на литр), а к растворам с 0,4, 1,0, 4 мл “GD-70” и 4 мл “Duksan” — по 1 мл раствора нитрата серебра AgNO_3 (16,2 г нитрата серебра или 10,3 г Ag на литр).

Для восстановления благородных металлов к полученным растворам было добавлено по 1 мл 5 масс. % раствора аскорбиновой кислоты. Восстановление происходило при комнатной температуре в течение 20 – 30 минут, при этом прозрачные растворы, содержащие золотохлористоводородную кислоту, приобрели характерную для наночастиц золота винно-красную окраску, а растворы с нитратом серебра — желто-коричневую.

После того, как образцы были высушены на воздухе в течение 7 дней, их подвергли сушке в сушильном шкафу при 150 °С в течение 3-х часов. Затем образцы нагревали в муфельной печи (в тигле с засыпкой из сажи и лабиринтным затвором) со скоростью 50 град./ч до температуры 970 °С и прокаляли при этой температуре в течение часа в восстановительной атмосфере.

Исследование образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 6460 LV с энергодисперсионным анализатором Oxford INCA, атомно-силового микроскопа, установки для фотолюминесцентного анализа, прибора синхронного термического анализа Netzsch 449C “Jupiter”, магнетометра Стюгенис, а также методами определения адсорбционной емкости образцов по величине адсорбции бензола [10].

Результаты

Для характеристики оптических свойств полимерных нанокомпозитов на промежуточной стадии синтеза был использован метод фотолюминесценции. При облучении высушенных пленок ПВС с наночастицами Au и Ag монохроматическим излучением азотного лазера (длина волны 337,1 нм) были получены спектры люминесценции в видимом диапазоне (рис. 1). В левой части графика видна ниспадающая ветвь от линии лазера. Широкие пики фотолюминесценции обнаружены для наночастиц золота с максимумом около 420 нм и около 540 нм в случае наночастиц серебра. Сведения о фотолюминесценции таких частиц в литературе отсутствуют, однако известно, что для спектров поглощения наночастиц этих металлов также характерны широ-

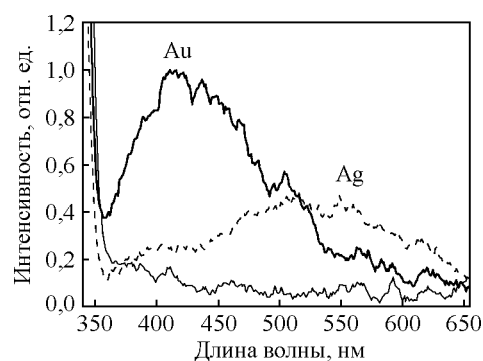


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок ПВС с наночастицами золота и серебра. В нижней части приведена кривая держателя образцов.

кие максимумы, причем частицы золота диаметром 5 – 40 нм имеют максимум поглощения около 515 – 540 нм [11 – 14], а частицы серебра диаметром 10 – 30 нм — около 370 – 510 [15], 420 – 430 нм [16, 17].

После превращения ПВС в стеклоуглерод с выходом 60%, содержание благородных металлов в образцах составило соответственно 0,46 масс. % Au и 1,23 масс. % Ag. Полученные прокаленные образцы представляли собой стекловидные углеродные материалы черного цвета.

Для микроскопического исследования от каждого образца на подложку были наклеены небольшие фрагменты, свежим сколом вверх (рис. 2).

На приведенных фотографиях видны частицы золота и серебра размером менее 100 нм, включенные в углеродную матрицу. Можно отметить наряду с индивидуальными частицами наличие также агломератов из множества наночастиц.

Часть высушенной полимерной пленки ПВС с наночастицами золота была подвешена в центре стакана с дистиллированной водой, подкисленной уксусной кислотой (3 масс. %). На дно стакана с раствором, непосредственно под куском подвешенной пленки, была помещена полированная пластина монокристаллического кремния. Через несколько дней пленка набухла, частично растворялась и из нее выпадали на кремниевую подложку частицы золота. После этого пластина была извлечена, высушена и исследована с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Сканирование позволило подтвердить размеры отдельных наночастиц (8 – 12 нм), а также наличие агломератов наночастиц (рис. 3).

Порошковая рентгеновская дифрактограмма стеклоуглеродных образцов с золотом и серебром (излучение $\text{Cu } K_\alpha$) обнаруживает единственную кристаллическую фазу металла. Рассчитанные по уширению пиков согласно уравнению Шеррера

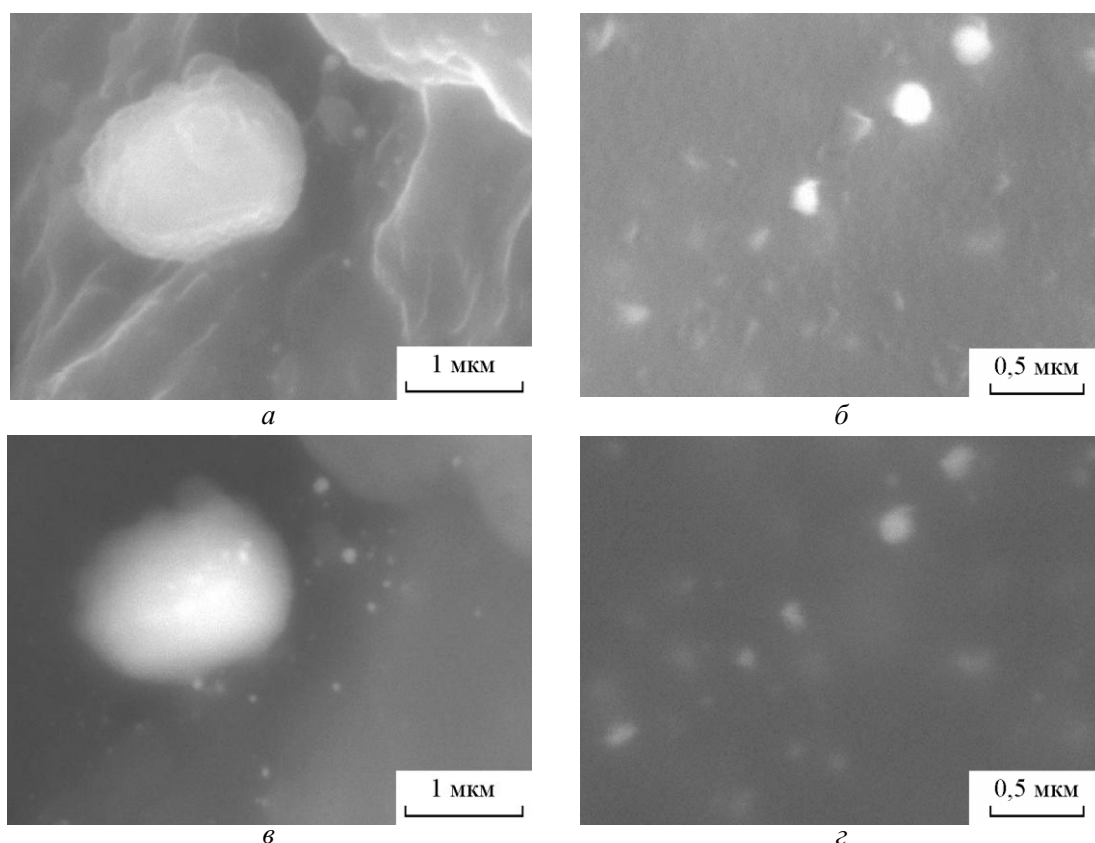


Рис. 2. Наночастицы золота (а, в) и серебра (б, г), в матрице из высокопористого стеклоглуглерида: а, б – изображение во вторичных электронах, в, г – в обратно рассеянных.

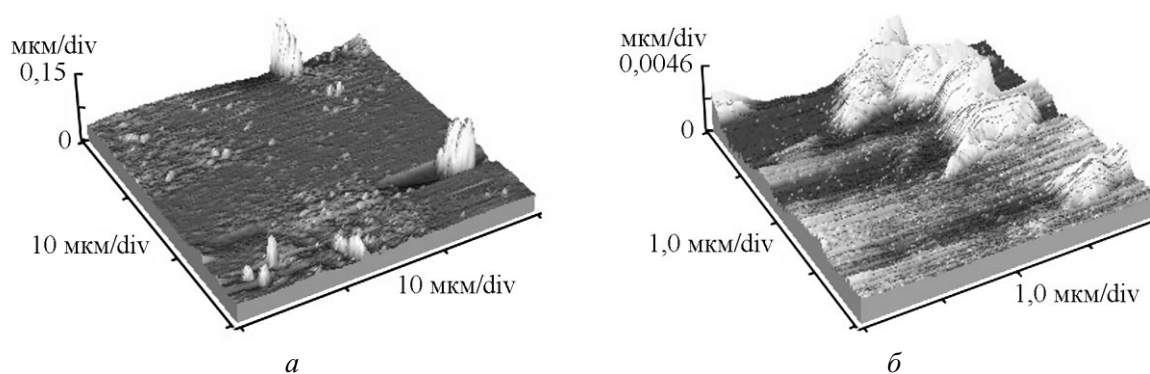


Рис. 3. Наночастицы золота на поверхности кремния.

области когерентного рассеяния золота и серебра составляют, соответственно, 10,3 и 23 нм, что хорошо согласуется с данными электронной и атомно-силовой микроскопии.

Адсорбционная емкость стеклоглуглеродных материалов, определенная по массе бензола, адсорбированного из паровой фазы при относительном давлении паров бензола 0,79 от насыщенного, находится в пределах 1 – 11 г/100 г адсорбента. Данная

величина приблизительно соответствует площади поверхности 25 – 300 м²/г, принимая во внимание эмпирическую зависимость между площадью поверхности и адсорбцией бензола [18, 19]. Такая величина удельной площади поверхности позволяет отнести полученные образцы к мезопористым материалам.

Термогравиметрический анализ окисления материалов, проведенный при нагревании на воздухе

со скоростью 20 °С/мин позволил выявить влияние образования высокой пористости и наличия частиц металлов на более раннее окисление углерода. Так, образцы с ПАВ и наночастицами металлов имели температуру окисления 50 % материала, равную 690 °С, а образцы, не содержащие ПАВ и наночастицы металлов, соответственно 710 °С.

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. Поскольку стеклогуглерод и золото в массивных образцах известны как диамагнетики, для объяснения данных зависимостей требуется гипотеза о наличии в образце следов ферромагнитных примесей, например, цементита Fe₃C, образующегося при прокаливании в ходе синтеза из углерода и следовых количеств железа, присутствующих в реактивах [20]. Парамагнитная составляющая, вероятно, обусловлена наночастицами того же 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. Полученные данные магнитных измерений проходят проверку, результаты будут опубликованы дополнительно.

Выводы

Восстановление солей золота и серебра в растворе ПВС позволяет получить наночастицы этих металлов, распределенные в матрице полимера. Обжиг полимерного нанокомпозита приводит к получению соответствующих композиционных наноматериалов стеклогуглерод – 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). Такие материалы перспективны как электродные материалы для топливных ячеек.

Литература

1. Almazan-Almazan M.C., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Fernandez-Morales I., del Rey-Bueno F., Garcia-Rodriguez A., Lopez-Garzon F.J. The role of the porosity and oxygen groups on the adsorption of n-alkanes, benzene, trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on active

- carbons at zero surface coverage. *Carbon*, 2007, v. 45, p. 1777 – 1785.
2. Kyotani T. Control of pore structure in carbon. *Carbon*, 2000, v. 38, p. 269 – 286.
3. Laszlo K., Bota A., Nagy L.G. Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors. *Carbon*, 2000, v. 38, p. 1965 – 1976.
4. Strano M.S., Zydney A.L., Barth H., Wooller G., Agarwal H., Foley H.C. Ultrafiltration membrane synthesis by nanoscale templating of porous carbon. *J. of Membrane Science*, 2002, v. 198, p. 173 – 186.
5. Gomes H.T., Machado B.F., Ribeiro A., Moreira I., Rosario M., Silva A.M., Figueiredo J.L., Faria J.L. Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline. *J. Hazard. Mater.*, 2008, v. 159, no. 2, p. 420 – 426.
6. Zhang D.-Y., Ma Z.-F., Wang G., Chen J., Wallace G.C., Liu H.-K. Preparation of Low Loading Pt/C Catalyst by Carbon Xerogel Method for Ethanol Electrooxidation. *Catal. Lett.*, 2008, v. 122, p. 111 – 114.
7. Samant P.V., Fernandes J.B., Rangel C.M., Figueiredo J.L. Carbon xerogel supported Pt and Pt–Ni catalysts for carbon-oxidation of methanol in basic medium. *Catalysis Today*, 2005, v. 102 – 103, p. 173 – 176.
8. Chung D.D.L. Electrical applications of carbon materials. *J. Materials Science*, 2004, v. 39, p. 2645 – 2661.
9. Zanto E.J., Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A. Sol-Gel-Derived Carbon Aerogels and Xerogels: Design of Experiments Approach to Materials Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, v. 41, p. 3151 – 3162.
10. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Пер. с нем. Л.: Химия, 1984, 216 с.
11. Whyman R. Gold nanoparticles. A renaissance in gold chemistry. *Gold Bulletin*, 1996, v. 29, p. 11 – 15.
12. Turkevich J. Colloidal gold. Part II. Colour, coagulation, adhesion, alloying and catalytic properties. *Gold Bulletin*, 1985, v. 18, no. 4, p. 125 – 131.
13. Huang C.-J., Chiu P.-H., Wang Y.-H., Chen W.-R., Meen T.-H., Yang C.-F. Preparation and characterization of gold nanodumbbells. *Nanotechnology*, 2006, v. 17, p. 5355 – 5362.
14. Спирин М.Г., С Бричкин.Б., Разумов В.Ф. Использование обратных мицелл для получения наночастиц золота ультрамалого размера. *Российские нанотехнологии*, 2006, т. 1, № 1 – 2, с. 121 – 126.
15. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбоновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, 2001, т. 42, № 5, с. 308 – 314.
16. Lei Z., Zhang L., Wei X. One-step synthesis of silver nanoparticles by sonication or heating using amphiphilic block copolymer as templates. *J. of Colloid and Interface Sci.*, 2008, v. 324, p. 216 – 219.
17. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, 2001, т. 42, № 5, с. 332 – 338.

18. Wu M., Zha Q., Qiu J., Guo Y., Shang H., Yuan A. Preparation and characterization of porous carbons from PAN-based preoxidized cloth by KOH activation. Carbon, 2004, v. 42, p. 205 – 210.
19. Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carrasco-Marin F., Lopez-Ramon M.V. On the Carbon Dioxide and Benzene Adsorption on Activated Carbons To Study Their Micro-pore Structure. Langmuir, 1997, v. 13, p. 5208 – 5210.
20. Talyzin A., Dzwilewski A., Dubrovinsky L., Setzer A., Esquinazi P. Structural and magnetic properties of polymerized C60 with Fe. Eur. Phys. J. B, 2007, v. 55, p. 57 – 62.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич — Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), кандидат химических наук, инженер. Специалист в области физической и неорганической химии, металлургии. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com.

Галимов Дамир Муратович — Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), аспирант. Специализируется в области физической и неорганической химии.

Лашкул Александр Васильевич — Технический университет (г. Лаппеенранта, Финляндия), профессор. Специалист в области физики полупроводников. E-mail: lashkul@utu.fi.

Дьячук Виталий Владимирович — Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), заведующий лабораторией. Специалист в области неорганической химии и металлургии.

Ляхдеранта Эрки — Технический университет (г. Лаппеенранта, Финляндия), профессор. Специалист в области физики полупроводников. E-mail: erkki.lahderanta@lut.fi.

Михайлов Геннадий Георгиевич — Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), доктор технических наук, профессор. Специалист в области неорганической химии и металлургии.

Ойала Илари — Лаборатория им. А.Вихури университета (г. Турку, Финляндия), аспирант. Специализируется в области полупроводников.

Лайхо Рейно — Лаборатория им. А.Вихури университета (г. Турку, Финляндия), профессор. Специалист в области физики полупроводников.