

УДК 546.26-162, 546.05

УГЛЕРОД-ГРАФЕНОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

А.А. Арбузов, А.А. Володин, Б.П. Тарасов

*Институт проблем химической физики Российской
академии наук,
г. Черноголовка, Россия
E-mail: arbuzov@icp.ac.ru.*

Обобщены результаты работ по получению композитов, содержащих графеноподобные материалы (ГПМ) и протяженные углеродные структуры: углеродные нанотрубки (УНТ) или нановолокна (УНВ). Определены оптимальные условия приготовления, структура, особенности формирования и функциональные характеристики полученных материалов.

Введение УНТ и УНВ, способных связывать между собой отдельные графеновые слои, может значительно усилить функциональные свойства материалов. Такой подход позволяет создавать композиты УНТ(УНВ)/графен, перспективные как добавки к полимерным материалам и керамике [1,2], для различных энергетических приложений [3,4], как носители катализаторов химических и электрохимических процессов [5,6] и др.

Углерод-графеновые материалы получены (I) синтезом УНВ разложением этилена на наночастицах никеля на поверхности ГПМ (композит I); (II) синтезом одностенных УНТ (ОУНТ) разложением метана на наночастицах железа на поверхности ГПМ (композит II); (III) диспергированием окисленных ОУНТ (о-ОУНТ) в водной суспензии оксида графита (ОГ) (композит III) с последующим кипячением смеси с гидразином (композит IV) или этилендиамином (композит V).

Синтез УНВ на поверхности ГПМ проводили в 2

стадии. На первой стадии был получен композит ОГ с $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, содержащий 5 мас. % Ni, обработкой водной суспензии ОГ и соли в ультразвуковой (УЗ) ванне с последующим замораживанием и лиофильной сушкой. При нагревании в токе водорода при 700°C полученный композит $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$ не подвергается взрывообразному выделению газов, свойственному пленкам ОГ, что позволяет проводить эффективное восстановление как ОГ, так и Ni^{2+} . Структура композита УНВ/ГПМ зависит от равномерности распределения и размера частиц катализатора. Восстановлением композита $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$ при 700°C в потоке смеси $\text{H}_2\text{-Ar}$ получены композиты Ni/ГПМ, содержащие 5 мас. % никеля с равномерным распределением (рис. 1). По результатам анализа полученных микрофотографий было определено, что в композите Ni/ГПМ более 90% наночастиц Ni имеют размер в пределах 5-15 нм.

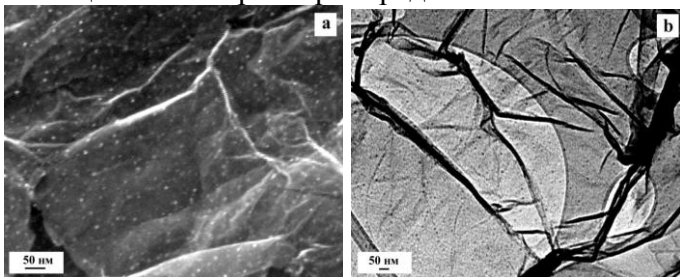


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ (a) и ПЭМ (b) композита Ni/ГПМ.

На второй стадии проводили каталитический синтез в токе смеси газов $\text{Ar-C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$ при температуре 700°C . На рис. 2 представлены микрофотографии композитов УНВ/Ni/ГПМ при разной длительности синтеза. На листах ГПМ видны равномерно распределенные наночастицы Ni с размером до 15 нм, а также выращенные УНВ с диаметром 5-20 нм, длина которых увеличивается от 20 до 300 нм с возрастанием времени синтеза от 1 до 60 мин.

Частицы Ni-катализатора расположены на торцах УНВ, диаметр которых совпадает с размером частиц никеля, что свидетельствует о торцевом механизме роста волокон: каталитическая частица слабо закреплена на поверхности подложки и в процессе роста волокна она выносится на его свободный торец. Во время синтеза УНВ/Ni/ГПМ композитов одновременно протекают 3 процесса: восстановление ОГ и Ni^{2+} , пиролиз C_2H_4 на образовавшемся Ni-катализаторе и формирование УНВ.

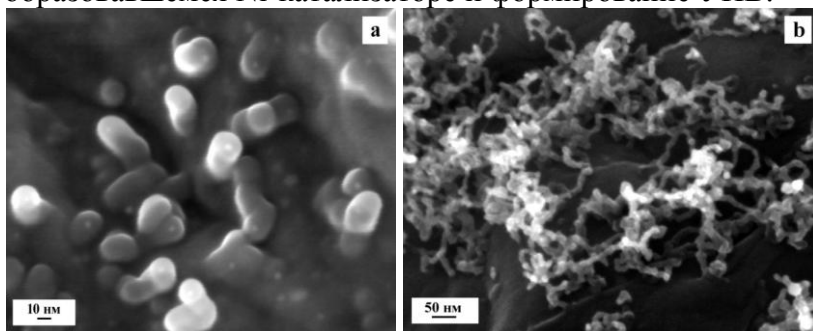


Рис. 2. СЭМ изображения композитов, полученных по методу I, при длительности синтеза 1 (a) и 60 мин (b).

Анализ структуры полученных материалов также проведен с помощью построения изотермы адсорбции-десорбции азота (рис. 3). Форма кривой изотермы (рис. 3a) соответствует I–V типу с гистерезисом в области средних и высоких парциальных давлений. Материалы имеют иерархическую структуру, содержащую макро- и мезопоры (рис. 3b). Макропоры, по-видимому, сформированы изогнутыми листами ГПМ, тогда как мезопоры, объем которых составляет более 80%, связаны с выращенными на поверхности ГПМ нановолокнами. Удельная поверхность композита, полученного при длительности синтеза 60 мин, измеренная методами БЭТ и STSA, составила 790 и 840 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно.

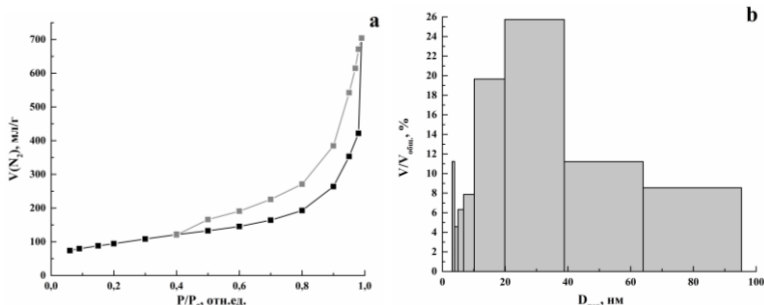


Рис. 3. Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) и гистограмма распределения пор (b) для композита I.

Синтез ОУНТ на поверхности ГПМ проводили аналогично методу I. На первой стадии получен композит ОГ с $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ с соотношением $\text{ОГ}:\text{Fe}:\text{Mo} = 94:5:1$. Прогреванием в потоке смеси $\text{Ar}-\text{H}_2$ при 700°C сформирован композит $\text{Fe}/\text{Mo}/\text{ГПМ}$, в котором содержится 76.7% С, 13.4% О, 8.3% Fe и 1.6% Мо (рис. 4а). На второй стадии каталитическим синтезом в токе смеси газов $\text{Ar}-\text{CH}_4-\text{H}_2$ при 900°C в течение 30 мин приготовлены композиты ОУНТ/ $\text{Fe}/\text{Mo}/\text{ГПМ}$ (рис. 4б).

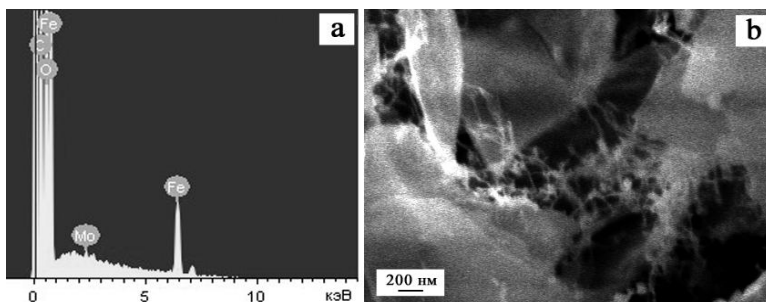


Рис. 4. EDX-спектр (а) композита $\text{Fe}/\text{Mo}/\text{ГПМ}$ и СЭМ микрофотография (b) композита II.

о-ОУНТ получены УЗ обработкой ОУНТ (марка Tuball, рис. 5а) в 40%-ном растворе HNO_3 при 70°C в течение 3 ч. Синтезированные о-ОУНТ при помощи УЗ обработки диспергировались в водной суспензии ОГ.

Кипячением приготовленной смеси с гидразином или этилендиамином получены композиты III или IV.

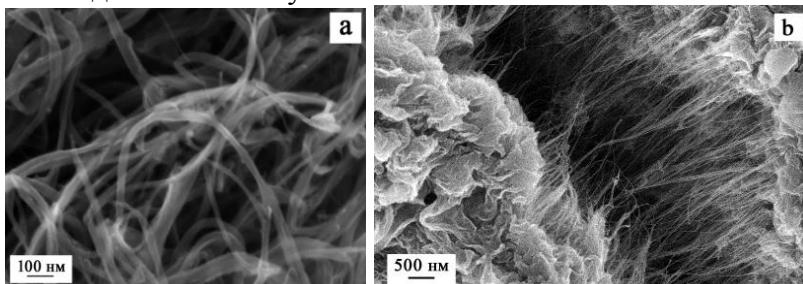


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ исходных ОУНТ (а) и композита (b), полученного по методу IV.

В композите, полученном методами III и IV, ОУНТ химически связаны и расположены между графеновыми слоями с ГПМ за счет $C-N-C$ связей (рис. 5b).

Анализ структуры полученных материалов также проведен с помощью построения изотермы адсорбции-десорбции азота, форма которой значительно отличается от изотермы для композитов I и II. Гистограмма распределения пор по размерам для композитов, полученных по методу III и IV, представлена на рис. 6.

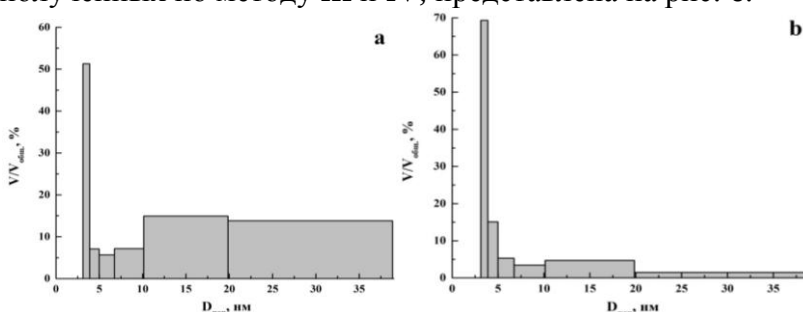


Рис. 6. Гистограмма распределения пор по размерам для композитов, полученных по методу III (a) и IV(b).

Видно, что композиты III, IV и V, в отличие от композита I, в основном, содержат мезопоры. Большая

часть пор имеет диаметр 3–5 нм. Удельная поверхность, измеренная методами БЭТ и STSA, составила 540 и 560 м²/г для композита III и 770 и 810 м²/г для композита IV.

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2019-0007 и при поддержке гранта РФФИ № 19-13-01069_а.

Список литературы

1. Chen J., Jia Ch., Wan Zh. Novel hybrid nanocomposite based on poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwall carbon nanotubes/graphene as electrode material for supercapacitor. // Synth. Met. 2014. V. 189. P. 69-76.

2. Liu Z., Qian Zh., Song J., Zhang Y. et al. Conducting and stretchable composites using sandwiched graphene-carbon nanotube hybrids and styrene-butadiene rubber. // Carbon. 2019. V. 149. P. 181-189.

3. Feng J., Dong L., Li X. et al. Hierarchically stacked reduced graphene oxide/carbon nanotubes for as high performance anode for sodium-ion batteries. // Electrochim. Acta. 2019. V. 302. P. 65-70.

4. Li J., Tang J., Yuan J. et al. Porous carbon nanotube/graphene composites for high-performance supercapacitors. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 693. P. 60-65.

5. Pham K.-C., McPhail D.S., Mattevi C. et al. Graphene-carbon nanotube hybrids as robust catalyst supports in proton exchange membrane fuel cells. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. F255-F263.

6. Kumar D.K., Swami S.K., Dutta V. et al. Scalable screen-printing manufacturing process for graphene oxide platinum free alternative counter electrodes in efficient dye sensitized solar cells. // FlatChem. 2019. V. 15. P. 100105.