

## Изучение структуры нанопористого углеродного волокна и нанесенных на его поверхность частиц палладия

Н. В. Чесноков, Б. Н. Кузнецов, Н. М. Микова, В. А. Дроздов, В. И. Зайковский

*НИКОЛАЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ЧЕСНОКОВ — кандидат химических наук, заведующий лабораторией процессов синтеза и превращения углеводородов Института химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН). Область научных интересов: химия углерода, пористые углеродные материалы, каталитический синтез и превращения углеводородов.*

*БОРИС НИКОЛАЕВИЧ КУЗНЕЦОВ — доктор химических наук, заместитель директора ИХХТ СО РАН. Область научных интересов: катализ, химия углерода, ископаемых углей, растительной биомассы.*

*НАДЕЖДА МИХАЙЛОВНА МИКОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории процессов синтеза и превращения углеводородов ИХХТ СО РАН. Область научных интересов: синтез пористых углеродных материалов и нанесенных катализаторов.*

*ВЛАДИМИР АНИСИМОВИЧ ДРОЗДОВ — кандидат химических наук, заведующий лабораторией аналитических и физико-химических методов исследования Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: исследование текстуры и свойств адсорбентов и катализаторов.*

*ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ ЗАЙКОВСКИЙ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования Института катализа СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, электронная микроскопия, структура кристаллов.*

660049 Красноярск, ул. К. Марса, д. 42, ИХХТ СО РАН, тел. (3912)49-48-94, факс (3912)43-93-42, E-mail [snv@icst.ru](mailto:snv@icst.ru)

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54, ИППУ СО РАН, тел. (3812)67-22-16, факс (3812)64-61-56, E-mail [drozdov@incat.okno.ru](mailto:drozdov@incat.okno.ru)

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, д. 5, ИК СО РАН, тел. (383)330-63-00, факс (383)330-80-56, E-mail [viz@catalysis.ru](mailto:viz@catalysis.ru)

Системы, содержащие дисперсные частицы палладия на пористых углеродных подложках, широко используются как катализаторы в различных процессах органического синтеза, а также представляют интерес в качестве электродных материалов топливных элементов. Исследованию данных систем посвящено большое число публикаций. К настоящему времени установлено, что размер, структура и характер распределения частиц палладия на углеродной поверхности во многом определяется природой и текстурными характеристиками используемой углеродной подложки [1, 2].

В настоящей работе исследованы текстурные характеристики пористого углеродного волокна, а также размер частиц нанесенного палладия и характер их распределения.

В качестве подложки для нанесения палладия использовалось нанопористое углеродное волокно, полученное термической обработкой целлюлозы при температуре 1273 К. Палладий наносили пропиткой углеродной подложки водно-спиртовым раствором  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ . Содержание палладия в образцах составляло 1,0% (масс.).

Данные о структурных и текстурных характеристиках образцов углеродного волокна получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и на основании анализа изотерм адсорбции  $\text{N}_2$  (77 К) и  $\text{CO}_2$  (273 К). Информация о размере частиц нанесенного палладия и их распределении в приготовленных

образцах получена методом ПЭМ высокого разрешения. Адсорбционные измерения проводили на объемных вакуумных статических установках ASAP-2020M ( $\text{N}_2$ ) и Sorptomatic-1900 ( $\text{CO}_2$ ). Электронномикроскопические исследования выполнены с использованием микроскопа JEM-2010.

Согласно данным ПЭМ, углеродное волокно имеет нанопористую структуру, образованную короткими изогнутыми слоями графитоподобного углерода (рис. 1). Расстояние между атомными слоями (002) графита в углеродном волокне составляет 0,35—0,40 нм. На поверхности также присутствуют замкнутые (типа колец) структуры, с характерными размерами ~1 нм, состоящие из графитоподобных слоев.

Информация о текстурных характеристиках углеродного волокна была получена из анализа изотерм адсорбции азота и диоксида углерода (рис. 2). Адсорбционными измерениями установлено, что углеродное волокно имеет развитую нанопористую структуру. Удельная поверхность БЭТ ( $\text{N}_2$ ) достигает  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Суммарный объем пор, определенный по адсорбции азота при 77 К, равен  $0,56 \text{ см}^3/\text{г}$ . Мезопористая структура представлена порами с размерами от 4,5 до 10,0 нм, объем которых достигает  $0,227 \text{ см}^3/\text{г}$ . Объем микропор с размером менее 1,0 нм, рассчитанный из данных по адсорбции азота, составляет  $0,297 \text{ см}^3/\text{г}$ , т.е. на их долю приходится более 50% от суммарного объема пор исследованного углеродного волокна.

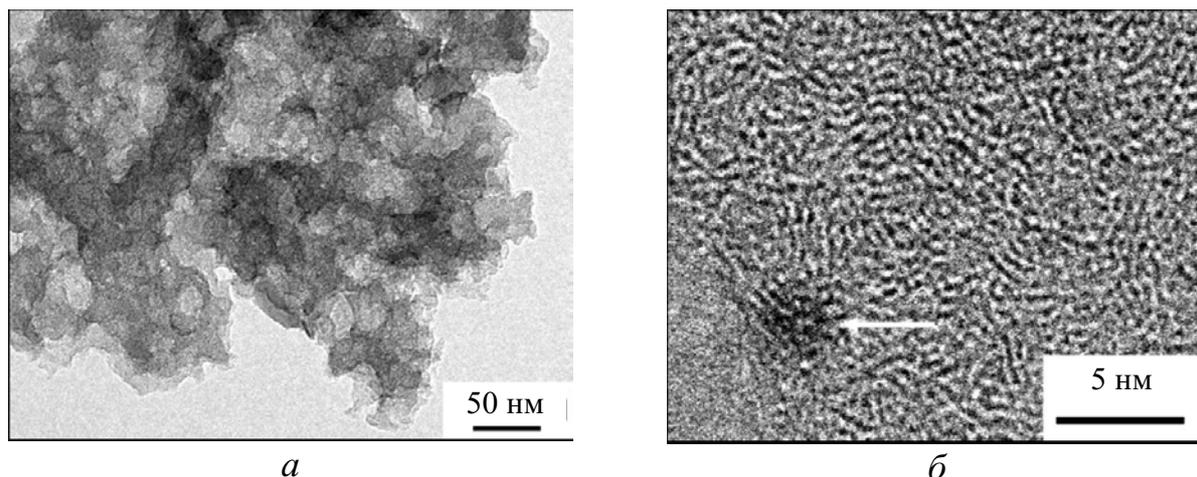


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки углеродного волокна.

*a* — мезопоры внутренней структуры углеродного нановолокна; *b* — снимок высокого разрешения турбостратной структуры углеродного волокна

Детальное исследование микропористой структуры углеродного волокна было выполнено с использованием адсорбции диоксида углерода при 273 К.

Известно, что применение адсорбции  $\text{CO}_2$  в области давлений ниже атмосферного при комнатных температурах (273–298 К) позволяет определить объем ультрамикропор размером меньше 0,7 нм, которые недоступны для адсорбции азота при 77 К из-за диффузионных ограничений. Кроме того, адсорбция диоксида углерода при 273 К и  $P/P_0 < 0,03$  ограничивается заполнением микропор с размерами менее 1,3 нм, то есть применение в качестве адсорбтива  $\text{CO}_2$  позволяет диагностировать самые тонкие микропоры [3].

Определенные из анализа изотерм адсорбции  $\text{CO}_2$  объем и поверхность микропор исследованного угле-

родного волокна составляют 0,245  $\text{см}^3/\text{г}$  и 345  $\text{м}^2/\text{г}$ , соответственно, при среднем эффективном размере (ширине) пор 0,7 нм. Сопоставление характеристик микропористой структуры, рассчитанных по адсорбции  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  с применением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) позволяет утверждать, что в образце преимущественно формируются микропоры, с размером менее 0,7 нм. В предельном случае, объем ультрамикропор с размерами менее 0,5 нм, которые доступны только для диоксида углерода, может достигать 0,20–0,25  $\text{см}^3/\text{г}$ , что составляет до 35% от общего объема микропор.

Таким образом, совокупность данных, полученных в результате электронномикроскопического и адсорбционных измерений, показывает, что углеродное волокно имеет развитую мезопористую структуру с достаточно однородными и равномерно распределенными по объему образца порами. Наличие такой мезопористой структуры дает хорошие возможности для приготовления систем с наночастицами нанесенного палладия.

Информация о размере частиц нанесенного палладия и их распределении на поверхности углеродного волокна получена методом ПЭМ высокого разрешения и в целом подтверждает высказанное выше предположение. Установлено, что благодаря наличию развитой нанопористой структуры, представленной практически однородными по размерам порами, при нанесении  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  достигается равномерное распределение палладия в пористой структуре углеродного волокна и происходит практически полное его восстановление. Преимущественный размер частиц нанесенного металла, которые в основном локализованы в мезопорах носителя, составляет 4–5 нм (рис. 3). Частицы металла большего размера присутствуют в незначительном количестве.

Восстановление нанесенного на углеродное волокно палладия в токе водорода при температуре 423 К не приводит к изменению размеров и характера распределения частиц нанесенного металла на поверхности

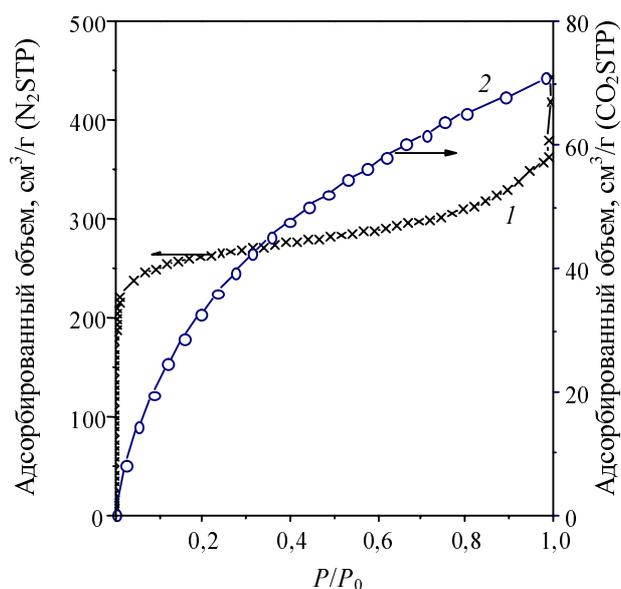


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на углеродном волокне при 77 К (1) и диоксида углерода при 273 К (2)

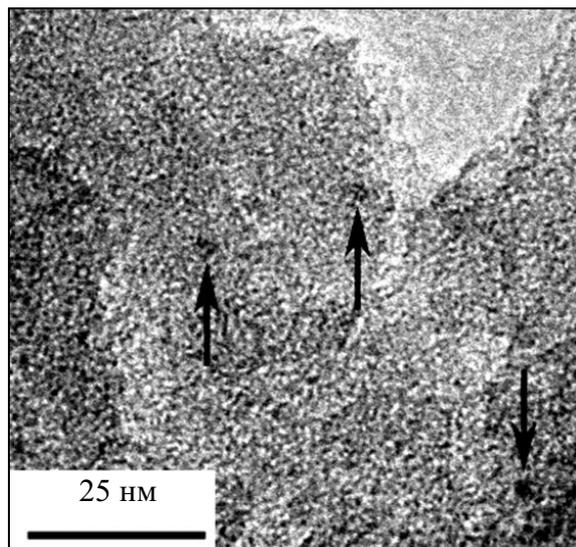


Рис. 3. Электронномикроскопический снимок палладия, нанесенного на нанопористое углеродное волокно.

Стрелками показаны частицы Pd с размерами 4–5 нм, расположенные в мезопорах носителя

носителя, что свидетельствует об устойчивости нанесенного металла к спеканию в этих условиях.

Сопоставление результатов с данными, полученными ранее при изучении структуры и свойств палла-

дия, нанесенного на углеродные подложки, приготовленные из терморасширенных графитов [4] и антрацитов [5], подтверждает, что структура и характер распределения частиц нанесенного палладия существенным образом определяются природой и текстурными характеристиками углеродного носителя.

Таким образом, на основании результатов электронномикроскопического исследования и адсорбционных измерений получены данные о текстурных характеристиках пористого углеродного волокна. Установлено, что благодаря наличию развитой нанопористой структуры, представленной практически однородными по размерам порами, достигается равномерное распределение палладия в порах носителя при его нанесении на углеродное волокно. Размер частиц нанесенного палладия составляет 4–5 нм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Auer E., Freund A., Pietsch J., Taske T. Appl. Catal. A, 1998, v. 173, p. 259–271.
2. Okhlopkova L.B., Lisitsyn S.A., Likholobov V.A. e. a. Appl. Catal. A, 2000, v. 204, p. 229–240.
3. Cazorla-Amoros D., Alcaniz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., Linares-Solano A. Langmuir, 1998, v. 14, p. 4589–4593.
4. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M. e. a. React. Kinet. Catal. Lett., 2003, v. 80, p. 345–350.
5. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M. e. a. Ibid., 2004, v. 83, p. 361–368.

#### УДК

## Влияние диаметра углеродной нанотрубки на характер С—F-связи

Л. Г. Булушева, А. В. Окотруб, П. Н. Гевко, Н. Ф. Юданов

*ЛЮБОВЬ ГЕННАДЬЕВНА БУЛУШЕВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории эпитаксиальных слоев Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН). Область научных интересов: электронное строение углеродных структур, квантово-химические расчеты. E-mail bul@che.nsk.su*

*АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ ОКОТРУБ — доктор физико-математических наук, заместитель директора ИНХ СО РАН. Область научных интересов: синтез и структура наноуглерода, рентгеновская спектроскопия. E-mail spectrum@che.nsk.su*

*ПАВЕЛ НИКОЛАЕВИЧ ГЕВКО — инженер-программист отдела химии функциональных материалов ИНХ СО РАН. Область научных интересов: оптические спектры углеродных нанотрубок, атомно-силовая микроскопия. E-mail paul@che.nsk.su*

*НИКОЛАЙ ФЕДОРОВИЧ ЮДАНОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии сверхпроводников ИНХ СО РАН. Область научных интересов: химическая модификация углеродных структур.*

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН, тел. 330-53-52, факс 330-94-89

#### Введение

Разработка методов получения углеродных нанотрубок (УНТ) инициировала развитие химии этих новых структур [1]. Фторирование является наиболее эффективным способом присоединения к поверхности на-

нотрубки большого числа аддендов. Для однослойных УНТ с закрытыми концами предельный состав продукта фторирования составляет  $\sim C_2F$  [2]. По сравнению с исходными частицами, фторированные УНТ имеют другие оптические и проводящие свойства, растворяются в спиртах [3], проявляют активность в