**Шалагина Анастасия Евгеньевна. Каталитический синтез и исследование азотсодержащих углеродных нановолокон : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.15 / Шалагина Анастасия Евгеньевна; [Место защиты: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН]. - Новосибирск, 2008. - 134 с. : ил. РГБ ОД, 61:08-2/240**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Институт катализа им. Г.К. Борескова

На правах рукописи

04200851216

Шалагина Анастасия Евгеньевна

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН**

02.00.15. - Катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Исмагилов Зинфер Ришатович

кандидат химических наук, с.н.с. Подъячева Ольга Юрьевна

Новосибирск - 2008

**СОДЕРЖАНИЕ**

[СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 5](#bookmark0)

ВВЕДЕНИЕ 6

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9

1. Азотсодержащие углеродные наноструктурированные материалы. 9

Свойства азотсодержащих углеродных нановолокон (N-УНВ)

1. Методы синтеза углеродных нановолокон, допированных азотом 14
2. Физические методы синтеза N-УНВ 14
3. Методы, основанные на пиролизе 16
4. [Твердофазный и сольвотермальный синтез 20](#bookmark2)
5. [Постобработка УНВ 20](#bookmark3)
6. Структурные особенности N-УНВ и модели их роста 22
7. [Влияние азотсодержащей атмосферы на состояние катализатора 28](#bookmark4)
8. Влияние условий каталитического синтеза на содержание азота в 29

углеродных материалах

1. Предшественник 29
2. Катализатор 30
3. Т емпература 31
4. Химия поверхности и электронное состояние атомов азота и углерода в 33

N-УНВ

1. Влияние азота на функциональные свойства материала. Применение 36

азотсодержащих УНВ

1. Заключение по литературному обзору и постановка задачи 40

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 42

1. [Методика приготовления катализаторов синтеза УНВ и N-УНВ 42](#bookmark6)
2. Методика синтеза УНВ и N-УНВ 43
3. Методика приготовления платиновых катализаторов, нанесенных на УНВ 44

и N-УНВ

1. Методика измерения каталитической активности в реакции окисления 45

оксида углерода кислородом воздуха

1. [Физико-химические методы исследования катализаторов, УНВ и N-УНВ 46](#bookmark7)

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ 52 ФОРМИРОВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН

1. [Влияние химического состава катализатора 52](#bookmark12)
2. Влияние природы углеводорода 61
3. Кинетические закономерности реакции разложения смеси этилен/аммиак 64 на 65№-25Си-А12Оз катализаторе
4. [Структура и текстура N-УНВ 69](#bookmark16)
5. [Содержание азота в N-УНВ 77](#bookmark17)
6. [Электронное состояние азота в N-УНВ 80](#bookmark18)
7. Заключение к Главе 3: возможный механизм роста N-УНВ 86

Глава 4. ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА 88 ПРИ ФОРМИРОВАНИИ N-УНВ

1. Изменение фазового состава и структуры 65№-25Си-А12Оз катализатора в 88

процессе разложения C2H4/NH3 смеси

1. Рентгенофазовый анализ 88
2. Рентгеновская дифрактометрия с использованием эффекта 92

аномального рассеяния

1. EXAFS спектроскопия 95
2. [Влияние предшественника на фазовый состав и структуру 65Ni-25Cu- 97](#bookmark19)

AI2O3 катализатора при формировании УНВ и N-УНВ

1. [Влияние природы углеводорода 97](#bookmark20)
2. Влияние концентрации аммиака в C2H4/NH3 смеси 100
3. Влияние температуры реакции разложения СгЩ/ИНз смеси на фазовый 101

состав 65№-25Си-А12Оз катализатора

1. [Заключение к Главе 4: формирование активного состояния 106](#bookmark21)

металлического катализатора в процессе синтеза N-УНВ из C2H4/NH3 предшественника

Глава 5. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УНВ 109

1. [Электрофизические свойства УНВ и N-УНВ 109](#bookmark23)
2. [N-УНВ как носители платиновых катализаторов 10- 30% Pt/N-УНВ 114](#bookmark24)
3. [Влияние содержания азота в N-УНВ на дисперсность платины в 115](#bookmark25)

нанесенных катализаторах

1. Влияние содержания азота в N-УНВ на электронное состояние 117

платины в нанесенных катализаторах

1. Активность Pt/УНВ и Pt/N-УНВ катализаторов в реакции 118 низкотемпературного окисления СО

5.3 Заключение к Г лаве 5: перспективы применения N-УНВ 119

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 120

БЛАГОДАРНОСТИ 122

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 123

**Список сокращений**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| УНВ | - | Углеродные нановолокна |
| УНТ | - | Углеродные нанотрубки |
| ОУНТ |  | Одностенные углеродные нанотрубки |
| МУНТ |  | Многостенные углеродные нанотрубки |
| N-УНВ | — | Азотсодержащие углеродные нановолокна |
| N-УНТ | - | Азотсодержащие углеродные нанотрубки |
| N-ОУНТ | - | Азотсодержащие одностенные углеродные нанотрубки |
| N-МУНТ | - | Азотсодержащие многостенные углеродные нанотрубки |
| ГФХО | - | Газофазное химическое осаждение |
| пхо | - | Плазмохимическое осаждение |
| схпээ | - | Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами |
| РФА | - | Рентгенофазовый анализ |
| РФЭС | - | Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия |
| СЭМ | - | Сканирующая электронная микроскопия |
| ПЭМ | - | Просвечивающая электронная микроскопия |
| КР | — | Комбинационное рассеяние |
| EXAFS | — | Extended X-ray absorption fine structure |

**Введение**

Синтез углеродных нановолокон (УНВ) является интенсивно развивающимся направлением нанотехнологии, и к настоящему моменту накоплен большой объем знаний в этой области [1-16]. Повышенный интерес к данному типу углеродных материалов обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами и высоким потенциалом УНВ для практического применения в различных областях. УНВ представляют собой мезопористые материалы .с упорядоченной графитоподобной структурой волокон и обладают набором свойств, делающих их чрезвычайно перспективными для использования в наноэлектронике, катализе, создания новых композиционных материалов, газовых и биосенсоров, сорбентов и многих других приложений.

В последние годы пристальное внимание исследователей направлено на поиск возможностей точного регулирования электрофизических и адсорбционных свойств УНВ посредством модифицирования структуры УНВ атомами азота для целенаправленного синтеза функциональных материалов с заданными характеристиками. Стимулом для этих исследований послужили теоретические расчеты, показавшие, что встраивание атомов азота в графитоподобную решетку УНВ приводит к проводимости и-типа и позволяет регулировать электропроводящие свойства УНВ [17-20].

Функционализация поверхности УНВ атомами азота значительно улучшает свойства УНВ как композитных наполнителей, так как повышает адгезию нановолокон с полимерной матрицей и, таким образом, увеличивает прочность и долговечность композита [21]. Присутствие азотсодержащих центров на поверхности волокон приводит к появлению активности УНВ в реакциях, катализируемых основаниями [22], а также в электрохимических процессах [23, 24]. Одним из самых перспективных направлений применения азотсодержащих УНВ (N-УНВ) является использование этих материалов в качестве носителей катализаторов. Можно предположить, что наличие азотсодержащих центров адсорбции на поверхности N-УНВ будет способствовать высокой дисперсности нанесенного катализатора, равномерному распределению активного компонента по поверхности углеродного носителя и стабильности катализатора в условиях реакции [15, 25-29].

Синтез азотсодержащих углеродных материалов является достаточно новым направлением. Для получения N-УНВ развиваются методы и подходы, основанные на прямом синтезе материала из азотсодержащего углеродного предшественника, либо температурной обработке недопированных УНВ в азотсодержащей атмосфере, при этом выделяют как низкотемпературные (каталитические), так и высокотемпературные (физические) методы [30]. Каталитический синтез N-УНВ на металлах подгруппы железа (Fe, Co, Ni) относится к прямым методам синтеза, осуществляется при умеренных температурах, приводит к селективному образованию продукта и наиболее привлекателен для широкомасштабного производства материала по сравнению с физическими методами, такими как лазерная абляция, синтез в электрической дуге, магнетронное распыление. Важной особенностью каталитического метода является возможность регулирования структурных и текстурных свойств N-УНВ выбором соответствующих условий процесса. Однако, несмотря на имеющиеся успехи в области синтеза азотсодержащих углеродных материалов, в настоящее время отсутствует ясное понимание механизма формирования N-УНВ на металлических катализаторах вследствие недостаточного объема систематических знаний, а существующие литературные данные носят разрозненный характер. В связи с этим выполнение систематического исследования физико-химических закономерностей каталитического роста N-УНВ является актуальной задачей.

Целью диссертационной работы являлось детальное и систематическое исследование закономерностей формирования азотсодержащих углеродных нановолокон на металлических катализаторах для целенаправленного синтеза перспективных материалов с заданными' физико-химическими свойствами, а именно, определенным типом структуры, регулируемым содержанием азота, электронным состоянием атомов: азота, текстурными характеристиками.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Синтез и исследование свойств N-УНВ при варьировании реакционных параметров, таких как состав предшественника (природа углеводорода, концентрация аммиака), химический состав катализатора, температура, продолжительность реакции. Выявление оптимальных параметров для реализации управляемого синтеза N-УНВ с заданным содержанием азота, электронным состоянием атомов азота, структурными и текстурными характеристиками материала.
2. Исследование кинетических закономерностей формирования N-УНВ, эволюции фазового состава и структуры металлического катализатора в процессе роста N-УНВ, позволяющее установить взаимосвязь между свойствами углеродного материала и состоянием катализатора. Выявление природы активного центра.
3. Исследование функциональных свойств N-УНВ в зависимости от содержания азота. Разработка наноразмерных платиновых катализаторов, нанесенных на N-УНВ.

В результате выполнения работы были установлены закономерности формирования N-УНВ на металлических катализаторах, позволяющие осуществлять целенаправленный синтез азотсодержащего углеродного материала с заданными

свойствами, необходимыми для его дальнейшего практического использования. Сформулированы требования к условиям проведения каталитического синтеза и определены оптимальные параметры для получения однородного мезопористого материала с величиной удельной поверхности до 350 м2/г, содержанием азота до 8 вес. % и преобладанием пиридиноподобных функциональных групп. Перспективность использования N-УНВ в качестве носителей металлических катализаторов

продемонстрирована на примере платиновых катализаторов с содержанием платины 10 - 30 вес. %. Установлено, что изменение содержания азота в углеродном носителе позволяет регулировать дисперсность и каталитические свойства наноразмерных частиц платины в нанесенном катализаторе.

В настоящее время физические исследования свойств одномерных и двумерных систем являются одним из стремительно развивающихся направлений физики твердого тела. С этой точки зрения, УНВ и N-УНВ, обладающие двумерной прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка в достаточно широком температурном интервале (4.2 — 293 К) являются перспективными материалами для использования в качестве объектов фундаментальных исследований в этой области и создания на их основе в ближайшем будущем наноэлектронных приборов и устройств нового поколения.

Использование N-УНВ в качестве носителей платиновых катализаторов позволяет синтезировать катализаторы, обладающие высокой дисперсностью и узким распределением частиц по размерам. Уникальные свойства N-УНВ материалов при конструировании Pt/N-УНВ систем продемонстрированы на примере реакции низкотемпературного окисления СО: 100 % конверсия СО достигается при *Т <* 90 °С.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности формирования азотсодержащих углеродных нановолокон на металлических катализаторах при разложении смесей углеводородов (метан, этан, этилен) с аммиаком. Изучено влияние природы углеводорода, концентрации аммиака в реакционной смеси, химического состава катализатора, температуры и продолжительности синтеза на физико-химические свойства N-УНВ.
2. Показано, что выход углерода и структура N-УНВ в значительной степени определяются выбором углеводорода и химическим составом катализатора. Среди исследованных углеродных предшественников наиболее оптимальным является этилен, обеспечивающий максимальный выход N-УНВ при одновременном формировании упорядоченной структуры волокон. Высокую активность и стабильность в ряду исследованных каталитических систем (№-А120з, Fe-АЬОз, Fe-Co-АІгОз, Fe-Ni-АІгОз, Ni-Cu-АЬОз) демонстрирует 65%№-25%Си-Ю%АІ20з катализатор. В свою очередь установлено, что низкая активность железосодержащих катализаторов, а также низкий выход N-УНВ при разложении CH4/NH3 и C2H6/NH3 предшественников обуславливается спеканием каталитических частиц и их инкапсуляцией в графитоподобной оболочке.
3. Установлено, что N-УНВ являются мезопористыми материалами с величиной удельной поверхности 30 - 350 м /г. Обнаружено, что увеличение продолжительности процесса разложения C2H4/NH3 смеси и температуры приводит к изменению маршрута реакции и образованию побочного продукта на поверхности N-УНВ, ухудшающего текстурные характеристики материала. Показано, что для получения материала с максимальной величиной удельной поверхности ~ 200 - 350 м2/г предпочтительно использовать более низкие температуры реакции ~ 450 — 550 °С и время синтеза ~ 1 — 3 ч.
4. Максимальное содержание азота в N-УНВ, равное 8 вес. %, достигается разложением 25%C2H4/75%NH3 смеси, при этом оптимальное время проведения реакции разложения C2H4/NH3 предшественника составляет 1 ч. Методом РФЭС обнаружены два основных электронных состояния азота в N-УНВ: пиридиноподобное (*Есв -* 398.5 эВ) и четвертичное (Есв “ 400.8 эВ). Установлено, что распределение атомов азота по электронным состояниям зависит от концентрации аммиака в реакционной смеси, температуры и продолжительности синтеза. Показано, что при увеличении концентрации NH3 возрастает суммарное содержание азота в N-УНВ и концентрация атомов азота в пиридиноподобном состоянии. Напротив, повышение температуры и продолжительности реакции приводит к снижению содержания пиридиноподобных групп и преобладанию четвертичного состояния атомов азота.
5. Впервые изучены кинетические закономерности формирования N-УНВ на 65%Ni- 25%Си-Ю%АІ20з катализаторе при разложении C2H4/NH3 смеси, обнаружена корреляция между изменением физико-химических свойств N-УНВ и эволюцией катализатора в реакции. Установлено, что формирование N-УНВ на частице катализатора протекает через стадию образования пересыщенного твердого раствора углерода и азота в никельобогащенном сплаве, что приводит к увеличению параметра решетки данного сплава до аномально высоких значений *а* = 3.616 - 3.706 А без разрушения его кубической структуры.
6. Впервые исследовано влияние содержания азота на электрофизические свойства УНВ и

N-УНВ материалов, синтезированных разложением С2Н4 и C2H4/NH3 предшественников. Обнаружено, что все данные материалы обладают двумерной прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка. Величина

электропроводности при комнатной температуре изменяется в пределах 6.1 - 15.4 Ом"'см'1 и сравнима с электропроводностью сажи. Показано, что изменение величины электропроводности N-УНВ при увеличении содержания азота обусловлено конкуренцией процессов допирования дополнительного электрона в делокализованную яг-систему графитоподобного материала и разупорядочения графитоподобной структуры нановолокон при встраивании атомов азота. Максимальное значение электрической проводимости было получено при оптимальном содержании азота, равном 3 вес. %.

1. Впервые определено влияние количества азота в N-УНВ на свойства нанесенных платиновых катализаторов с содержанием платины 10-30 вес. %. Показано, что повышение содержания азота в углеродном материале приводит к увеличению дисперсности платины, более узкому распределению частиц по размерам и более равномерному распределению частиц на поверхности волокон. Установлена корреляция между дисперсностью платины в Pt/УНВ и Pt/N-УНВ катализаторах и их активностью в реакции низкотемпературного окисления СО.