

## ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

\*М.Н. Ефимов, \*Л.М. Земцов, \*Г.П. Карпачева, \*М.М. Ермилова,  
\*Н.В. Орехова, \*Г.Ф. Терещенко, \*\*Э.Л. Дзидзигури, \*\*Е.Н. Сидорова

\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

\*\*Московский государственный институт стали и сплавов

Лауреат конкурса молодых ученых «Получение наноматериалов на основе платиновых металлов»

**В**недрение частиц каталитически активных металлов в углеродную матрицу можно проводить уже на стадии карбонизации. Углерод-углеродные композиты исследованы как перспективные носители платиновых металлов для эффективного дегидрирования углеводородов.

Целью настоящей работы явилось получение каталитически активных наноконкомпозитных материалов, содержащих металлы платиновой группы Pt и Ru.

В качестве углеродных носителей использованы ИК-пиролизированный полиакрилонитрил (ИК-ПАН) с графитоподобной структурой и углерод-углеродные композиты на основе ИК-ПАН и многостенных углеродных нанотрубок (МНТ) либо очищенного тонкодиспергированного угля СКТ-6А. В условиях ИК-пиролиза развиваются процессы карбонизации, приводящие к формированию графитоподобной структуры.

При низких интенсивностях ИК-пиролиза структура аморфна из-за нерегулярного смещения графеновых плоскостей друг относительно друга и малого размера областей когерентного рассеяния кристаллитов. С повышением интенсивности ИК-пиролиза растет степень упорядоченности графитоподобной структуры. Межплоскостные расстояния уменьшаются от  $d_{002} = 3.56 \text{ \AA}$

при  $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $d_{002} = 3.42 \text{ \AA}$  при  $t = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Одновременно возрастают размеры областей когерентного рассеяния кристаллитов. При высоких интенсивностях ИК-пиролиза графитоподобная структура становится нанокристаллической. При  $t = 1000 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$   $L_c = 37 - 45 \text{ \AA}$ .

В условиях ИК-пиролиза прекурсоров, наряду с формированием упорядоченных углеродных структур, происходит восстановление металлов с участием водорода, выделяющегося при дегидрировании основной полимерной цепи ПАН.

Методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа установлено, что при ИК-пиролизе с интенсивностью, соответствующей нагреву образца выше  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , биметаллические Pt-Ru наночастицы существуют в виде сплава или интерметаллида  $\text{Pt}_{13}\text{Ru}_{27}$ . Об этом свидетельствует асимметрия пиков, соответствующих фазе Pt (рис. 1), а также повышенный уровень фона во всем интервале гомогенности твердых растворов на основе Pt.

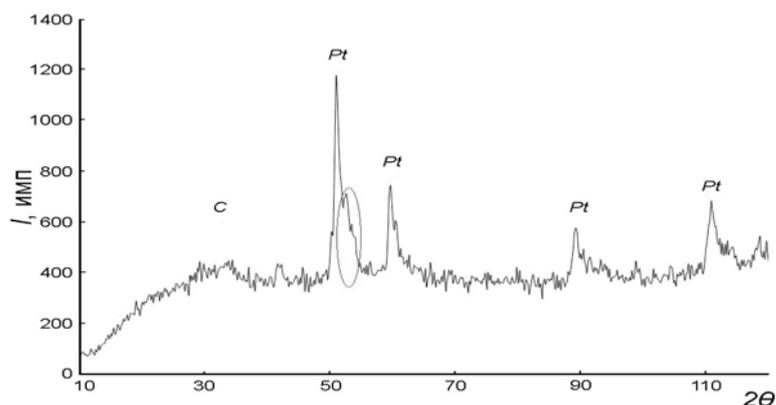


Рис. 1. Дифрактограмма композита, полученного при  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

На дифрактограммах образцов, полученных при  $t < 700\text{ }^\circ\text{C}$ , пики отражения Pt симметричны, а пики отражения интерметаллида не регистрируются даже при малых скоростях съемки на углах  $\sim 50^\circ$ .

С целью количественной оценки состава образующейся в углеродной матрице метал-

лической фазы мы построили график зависимости изменения периода решетки в системе Pt-Ru в крупнокристаллическом состоянии (рис. 2, сплошная линия). За крайние точки были взяты значения периодов решёток чистой платины и интерметаллида  $\text{Pt}_{13}\text{Ru}_{27}$ .

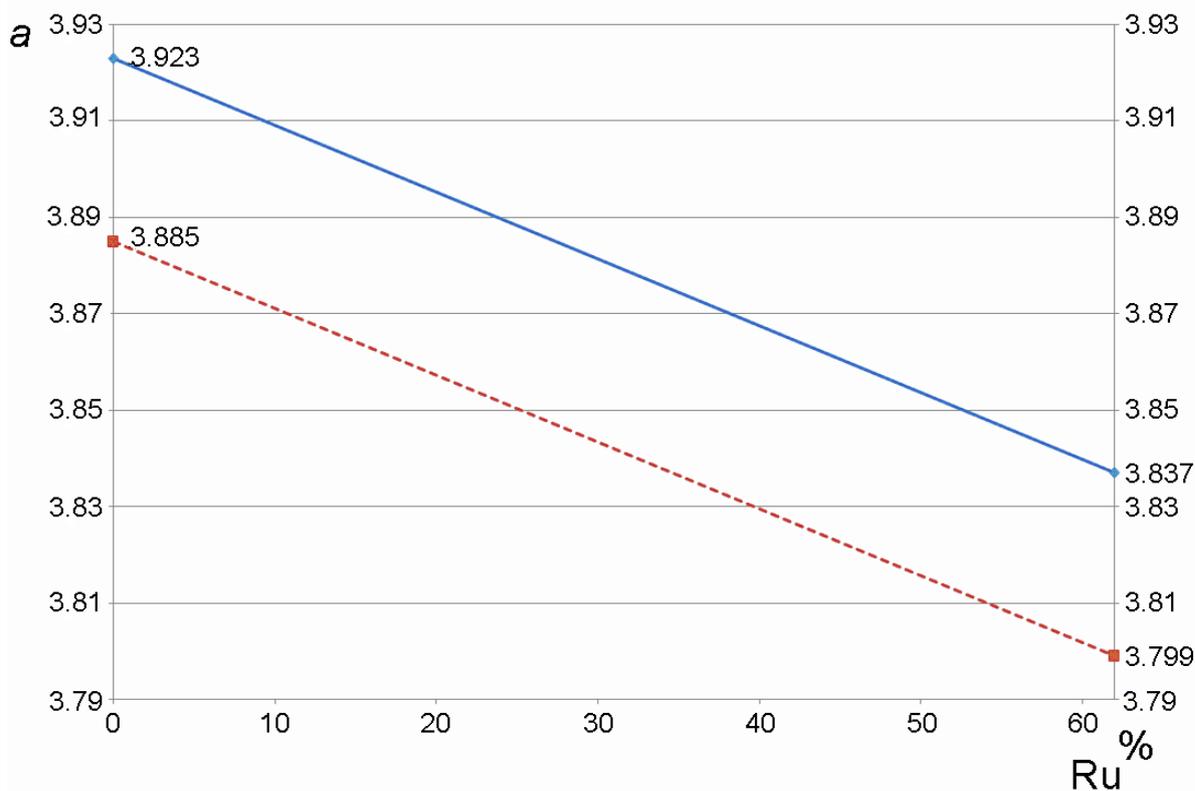


Рис. 2. Оценка периодов решетки системы Pt-Pt<sub>1</sub>.

Для определения периодов решетки фазы Pt в наносостоянии синтезировали образец с наночастицами Pt в углеродной матрице при  $t = 700\text{ }^\circ\text{C}$ . Полученное значение «а» взято за начальную точку зависимости периода решетки твёрдого раствора Ru в Pt в наноматериалах.

Значение периода решетки интерметаллида  $a^*$  при этой интенсивности ИК-пириролиза было взято из таблиц ASTM и составляет  $3.799\text{ \AA}$  (рис. 2, пунктирная линия). Как видно из рис. 2, зависимости периодов решетки от состава твердого раствора Ru в Pt в крупнокристаллическом и наноструктурированном состояниях параллельны друг другу.

Размеры наночастиц металла определяли по результатам исследования полученных нанокомпозитов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Гистограммы распределения металлических наночастиц по размерам строили по

микрофотографиям методом случайных секущих (рис. 3).

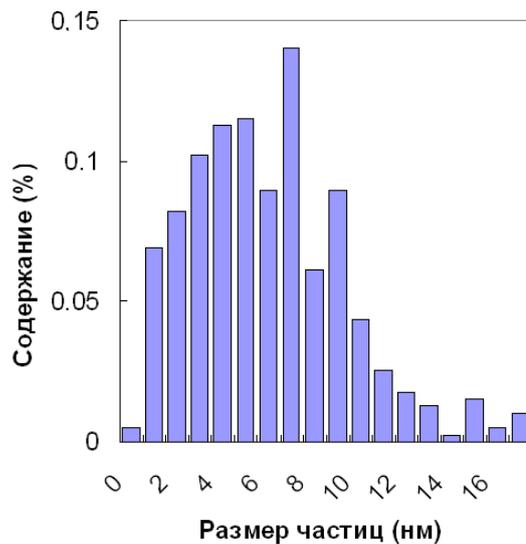


Рис. 3. Распределение наночастиц в образце ИК-ПАН/Pt-Ru.

Во всем интервале температур пиролиза размеры наночастиц находятся в пределах  $1 < d < 16$  нм. При этом средний диаметр наночастиц  $d = 6 - 8$  нм. Методом ПЭМ пока-

зано, что в композите ИК-ПАН-МНТ/Pt-Ru металлические наночастицы фиксируются как внутри нанотрубок, так и на их поверхности (рис. 4).

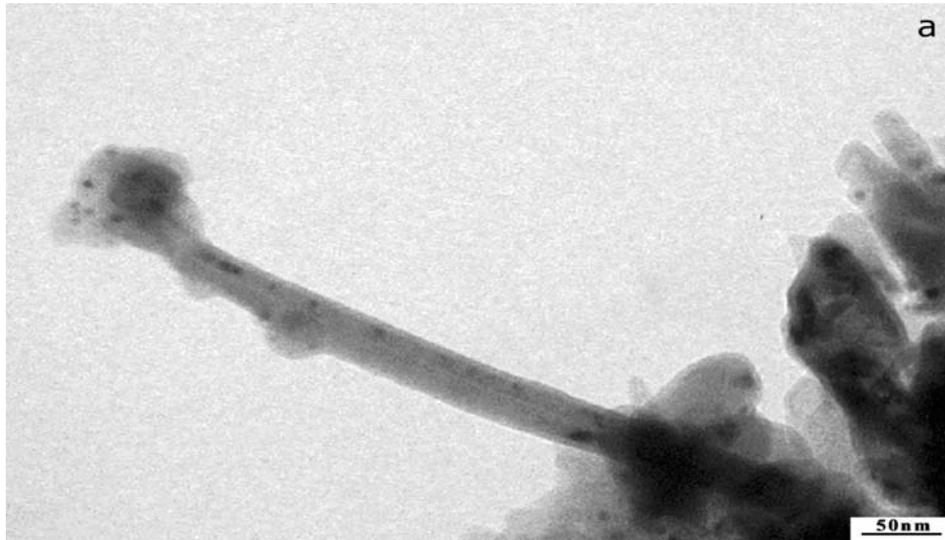


Рис. 4. Микрофотография композита ИК-ПАН-МНТ/Pt-Ru.

По результатам рентгеноструктурного анализа рассчитаны распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам для образцов нанокомпозитов, полученных при различных температурах (рис. 5).

Очевидно, что наиболее узкое распре-

деление и меньшие размеры ОКР имеет образец, содержащий только платину. Легирование платины рутением вызывает уширение распределения ОКР по размерам. Аналогичное влияние оказывает и температура.

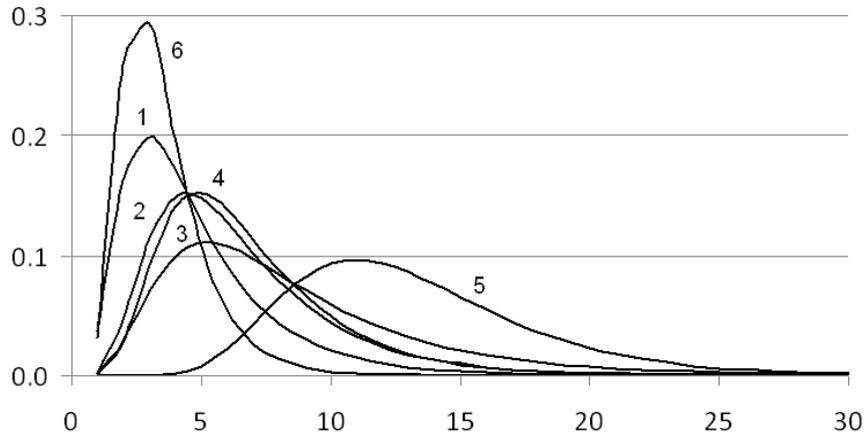


Рис. 5. Распределение по размерам (нм) кристаллитов нанокомпозитов ПАН/Pt-Ru (1 – 500°C, 2 – 600°C, 3 – 800°C, 4 – 900°C, 5 – 1000°C, 6 – Pt-550°C).

Исходя из результатов электронно-микроскопических и рентгеновских исследований, установлено, что каждая частица состоит из одной области когерентного рассеяния.

Таким образом, разработанный метод позволяет вводить каталитически активные металлы в структуру углеродной матрицы непосредственно в процессе ее формирования, обеспечивая достаточную концентрацию и тонкодисперсное распределение активных каталитических центров, представляющих собой сплавы платиновых металлов.

Полученные описанным выше способом металл-углеродные нанокомпозиты были

испытаны в качестве гетерогенных катализаторов дегидрирования углеводородов. Носителями наночастиц каталитически активных металлов явились нанокристаллический ИК-ПАН, нанокомпозит на основе ИК-ПАН и МНТ, нанокомпозит на основе ИК-ПАН и мелкодисперсного угля СКТ-6А.

По величине удельной поверхности изученные катализаторы образуют ряд: ИК-ПАН/СКТ-6А/Pt-Ru > ИК-ПАН-МНТ/Pt-Ru > ИК-ПАН/Pt-Ru ( $639 \text{ м}^2$ ,  $40 \text{ м}^2$ ,  $15 \text{ м}^2$ , соответственно, на 1 г).

Исследованные катализаторы оказались активными в реакции дегидрирования

циклогексана. Наибольшую каталитическую активность проявили катализаторы ИК-ПАН/СКТ-6А/Pt-Ru. Селективность реакции по бензолу составила 100% в интервале 220 – 520 °С.

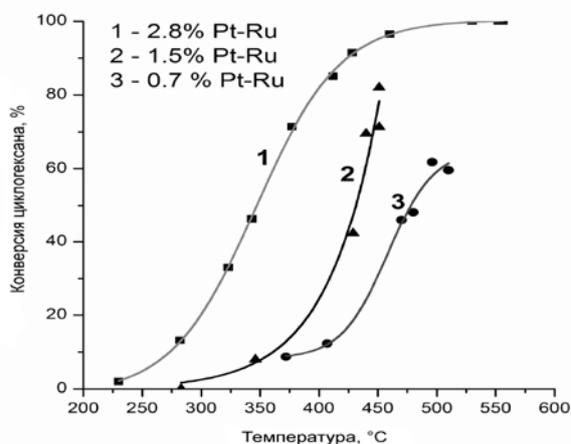


Рис. 6. Конверсия циклогексана.

На катализаторе ИК-ПАН/СКТ-6А/Pt-Ru(2.8%) удалось добиться полной конверсии циклогексана при  $t > 450$  °С (рис. 6).

#### Экспериментальная часть

Закрепление каталитически активных металлов на углеродном носителе осуществляли в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила и солей Pt и Ru. Трехкомпонентные прекурсоры готовили путем совместного растворения в ДМФА ПАН и солей двух каталитически активных металлов PtCl<sub>4</sub> и RuCl<sub>3</sub> (платина(IV) хлорид, ТУ 2625-008-00202067-99, «ч», ОАО «АУРАТ»; рутений хлорид гидрат, 99.9%, ACROS №19548, cas 14898-670). Соотношение металлов Pt : Ru составляло 9 : 1; суммарная концентрация металлов – 1.0; 2.5; 5.0; 10.0 и 30.0 % масс.. При приготовлении прекурсоров, содержащих МНТ или уголь СКТ-6А, вводили дополнительную стадию ультразвукового диспергирования углеродных порошков в растворе смеси ПАН и солей металлов в течение 1 ч. Содержание металлов в системе рассчитывали по отношению к суммарному содержанию в ней углерода. Приготовленные растворы помещали в стальные кюветы и подвергали ИК-отжигу в лабораторной установке ИК-пиролиза [1].

ИК-отжиг осуществляли в две стадии: предварительный отжиг на воздухе при 150 и 200 °С по 15 мин, в течение которого происходит удаление растворителя и предварительное структурирование ПАН, и основной отжиг в инертной атмосфере при требуемой интенсивности ИК-излучения. Интенсивность основного отжига варьировали в пределах 400 1000 °С, время основного отжига составляло от 10 до 120 с.

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе EM-301 фирмы «Philips» с ускоряющим напряжением 60 – 80 кВ. Построение гistogramм осуществляли по результатам измерения размеров частиц на микрофотографиях.

Фазовые и структурные исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре фирмы «Rigaku» с фокусировкой по Бреггу-Брентано на FeK<sub>α</sub>-излучении в непрерывном режиме. Результаты экспериментов обрабатывали методами аппроксимации и Фурье-анализа [2]. В исследовании использовали также метод расчета распределения сферических кристаллитов по диаметрам из рентгенодифракционных данных [3].

#### Выводы

Разработан метод получения металл-углеродных нанокompозитов, представляющих собой углерод-углеродные композиты на основе ИК-ПАН с внедренными в углеродную матрицу наночастицами сплавов платиновых металлов. Метод является экономически выгодным и энергосберегающим, т.к. формирование катализатора осуществляется в одну стадию.

На основе углерод-углеродных композитов созданы эффективные катализаторы дегидрирования углеводородов. Активность каталитических систем определяется их удельной поверхностью, а также природой углеродных компонентов носителя.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00309) и ОХНМ №8.*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Земцов, Л. М. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, М. Н. Ефимов, Д.Г. Муратов, К. А. Багдасарова // Высокомолекуляр. соединения. – 2006. – Т. 48. А. – С. 977.
2. Горелик, С. С. Рентгенографический и электрооптический анализ. Практическое руководство / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – С. 366.
3. Селиванов, В. Н. Экспрессные методы рентгеновского анализа распределений кристаллитов и дислокационной структуры деформированных поликристаллов / В. Н. Селиванов, В. Ф. Смыслов // Материаловедение. – 1998. – № 4–5. – С. 10–18.