

УДК 54.057

## СИНТЕЗ НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНООБРАБОТКИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ НИТРАТА НИКЕЛЯ И ДИЭТИЛАМИНА

© 2021 г. Е. С. Запечалова<sup>1,\*</sup>, М. В. Тренихин<sup>1,\*\*</sup>, Ю. Г. Кряжев<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

\*e-mail: zapavalova@ihcp.ru

\*\*e-mail: kriaghev@ihcp.ru

\*\*\*e-mail: tremv@ihcp.ru

Поступила в редакцию 11.06.2021 г.

После доработки 15.07.2021 г.

Принята к публикации 21.07.2021 г.

Проведено дегидрохлорирование поливинилхлорида диэтиламиноом в присутствии нитрата никеля при механообработке в высокоэнергетической планетарной мельнице. Последующая термообработка полученного продукта до 400°C привела к образованию металл-углеродного нанокompозита, в котором наночастицы никеля диаметром 50–100 нм распределены в аморфной углеродной матрице. Полученный Ni-углеродный нанокompозит проявил каталитическую активность в процессе конверсии метана при 800°C. На металлических частицах наблюдались отложения наноразмерных упорядоченных углеродных структур двух видов: графитоподобной оболочки с межслоевым расстоянием 0.36 нм и числом слоев до 80 и бамбукоподобных нанотрубок диаметром 30–80 нм. Структура полученных продуктов исследована методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: наночастицы, нанокompозиты, “ядро-оболочка”, углеродная оболочка, металлическое ядро, хлорполимеры, механическая активация, нанотрубки

DOI: 10.31857/S0023117721060153

### ВВЕДЕНИЕ

Получение нанокompозиционных материалов со встроенными в углеродную матрицу наноразмерными модифицирующими добавками является перспективной отраслью в области синтеза углеродных материалов (УМ). Введение в состав УМ наноразмерной фазы может придавать углеродной матрице характерные для этой добавки специфические свойства. Кроме того, встроенные в структуру материала наночастицы могут оказывать неаддитивное влияние на физико-механические свойства полученного композита, что объясняется их высокой поверхностной энергией и реакционной способностью. В ряде публикаций отмечено, что УМ, модифицированные наночастицами переходных металлов (никель, медь, железо или кобальт), перспективны для использования в нанoeлектронике, катализе, биомедицине, магнитно-резонансной томографии, в качестве электродов суперконденсаторов [1–6].

В частности, подобные металл-углеродсодержащие нанокompозиты проявили каталитиче-

скую активность в процессах риформинга, гидрирования, изомеризации, кросс-сочетания, окисления [2, 7–10], а также при каталитическом разложении метана с образованием водорода и углеродных наноматериалов (углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, нанопластинки графена) [11, 12].

В опубликованных ранее работах [13, 14] приведен синтез металл-углеродных нанокompозитов (МУНК) путем дегидрохлорирования карбоцепных хлорполимеров (поливинилхлорида, хлорированного поливинилхлорида) под действием органических аминов (диэтиламин, анилин и другие) в растворе в присутствии добавок нитратов переходных металлов (Fe, Ni, Co). Было показано, что при дегидрохлорировании хлорполимеров аминами образуются реакционно-способные полимеры с системой сопряженных двойных связей — поливинилены, которые при дальнейшей термообработке до 400°C трансформируются в углеродные структуры за счет межцепной конденсации макромолекул полимера. При наличии в реакционной среде нитратов переходных метал-

лов в результате термообработки образуются металл-углеродные наноконкомпозиты с наночастицами металлов диаметром до 100 нм, встроенными в аморфную углеродную матрицу. Было обнаружено, что полученные указанным способом МУНК проявляют каталитическую активность при конверсии метана. При этом отложение углерода приводило к формированию металл-углеродных структур, в которых металлическое ядро окружено графитоподобной оболочкой, содержащей до 50 слоев, что представляет самостоятельный интерес.

Формирование УМ на основе поливинилхлорида (ПВХ) при температурах, не превышающих 400°C, исключает образование опасных хлорорганических соединений (в частности, хлордиоксинов), выделяющихся при утилизации хлорполимеров традиционным способом (сжигание) [15, 16], поэтому предложенный подход к синтезу УМ может быть положен в основу решения актуальной экологической задачи бездиоксиновой переработки хлорполимеров и их отходов.

В последующих исследованиях была показана возможность механоактивированного дегидрохлорирования ПВХ с образованием поливинилена при кратковременной – в течение нескольких минут, механообработке хлорполимеров в присутствии КОН в высокоэнергетической планетарной мельнице типа АГО-2 [17, 18]. Проведение дегидрохлорирования ПВХ посредством механической активации представляет интерес для создания более интенсивной технологии переработки ПВХ и его отходов.

Данная работа посвящена изучению возможности получения МУНК при использовании механоактивированного дегидрохлорирования ПВХ в присутствии диэтиламина (ДЭА) и металл-содержащей добавки ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) с дальнейшей термообработкой Ni-содержащих поливиниленов; а также проведению каталитического разложения метана на полученных Ni-углеродных наноконкомпозитах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного полимерного материала использовали поливинилхлорид суспензионный, ПВХ-С-СИ-70, ТУ 2212-012-46696320-2008 (производство САЯНСКХИМПЛАСТ, г. Саянск).

Механообработку ПВХ осуществляли в высокоэнергетической центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (ускорение шаров 60 g, мощность вводимая шарами 100 Вт/г). В качестве дегидрохлорирующего агента использовали диэтиламин. В барабан мельницы загружали 5 г ПВХ, нитрат никеля (2% по отношению к ПВХ), растворен-

ный в диметилсульфоксиде, 1 мл ДЭА. Время механообработки составляло 10 мин.

Термообработку выделенного продукта (система “поливинилен – никель”) осуществляли в трубчатой печи *SNOL 7,2/1100* в токе  $\text{CO}_2$  в две стадии: карбонизация 200°C – 2 ч и 400°C – 2 ч.

Разложение метана на никель-углеродном наноконкомпозите проводилось в проточном кварцевом реакторе диаметром 20 мм и длиной 500 мм, помещенном в трубчатую печь *SNOL 7.2/1100*, в области температур 650–800°C, газ метан подавался со скоростью 1000 мл·ч<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup> в течение 2 ч. Навеска порошка составляла 0.5 г с диаметром частиц 0.5 – 1 мм, длина слоя – 30 мм.

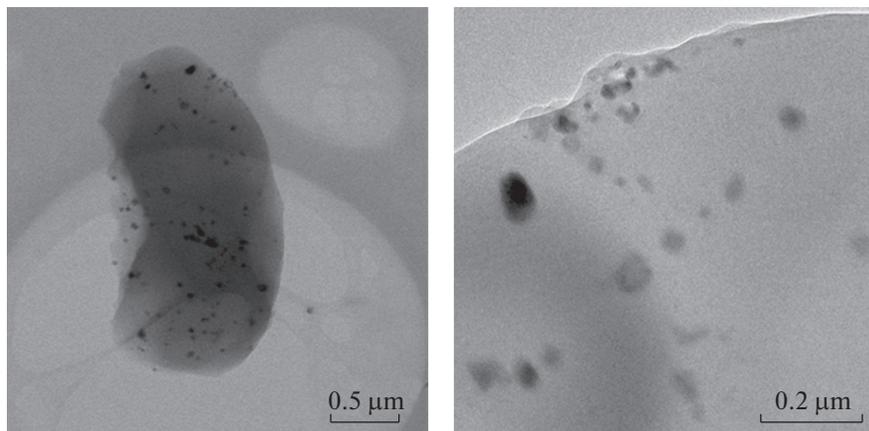
Состав газовой смеси на входе и выходе из реактора анализировали с использованием газового хроматографа “Кристаллюкс – 2000” (колонка – *Porapak Q*, газ-носитель – аргон, детектор по теплопроводности).

Никель, содержащийся в наноконкомпозите, перед проведением разложения метана восстанавливали непосредственно в реакторе при температуре 750°C в среде  $\text{H}_2$  со скоростью подачи газа 5 л/ч в течение 5 ч.

Содержание никеля в МУНК определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Навеску материала прокаливали в муфельном шкафу при температуре 600°C в течение 1 ч, остаток растворяли в смеси концентрированных кислот ( $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ ). Содержание металла в полученных растворах определялось на атомно-абсорбционном спектрометре АА-6300 “*Shimadzu*”: атомизация в пламени воздух-ацетилен, длина волны 240.7 нм, ширина щели 0.2 нм.

Текстурные характеристики образцов рассчитывали из изотерм адсорбции-десорбции азота при 77.4 К, измеренных на объемной вакуумной статической установке *ASAP-2020M “Micromeritics”*.

Структура и морфология полученных композиционных материалов изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на приборе *JEM 2100 “JEOL”* (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром *INKA 250 “Oxford Instruments”*. В качестве эталона для калибровки линейных размеров при анализе образцов методом ПЭМ использовали изображение кристаллической решетки монокристаллов золота с индексами Миллера (111) и межатомным расстоянием 0.235 нм. Компьютерная обработка полученных ЭМ-изображений МУНК проводилась с использованием программы *Digital Micrograph “Gatan”*, а также методики быстрого фурье-преобразования *FFT (Fast Fou-*



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения структуры Ni-углеродного композита, полученного механоактивацией ПВХ с ДЭА в присутствии  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , карбонизованного при  $400^\circ\text{C}$ .

rier Transform), которая представлена в работах [19, 20].

Исследование образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием микроскопа *JSM-6460LV "JEOL"*, оснащенного спектрометром рентгеновского микроанализа *INCA x-Act "Oxford Instruments"*. Условия измерений: ускоряющее напряжение 20 кВ, рентгеновское разрешение на линии  $\text{Mn K}_\alpha$  127 эВ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе результатов предварительных исследований была предложена следующая схема получения Ni-углеродных нанокомпозитов, основанная на механоактивированном дегидрохлорировании ПВХ диэтиламином в присутствии нитрата никеля:

1) образование обогащенных углеродом поливиниленовых структур в результате дегидрохлорирования полимерных цепей;

2) термообработка (карбонизация) до  $400^\circ\text{C}$  поливинилена с распределенной в его объеме дисперсии нитрата никеля с целью формирования металл-содержащего нанокомпозита.

Согласно данным ПЭМ (рис. 1), в выбранных условиях формируется нанокомпозит, в котором наноразмерные металлсодержащие частицы диаметром до 100 нм распределены в аморфной углеродной матрице. Среднее содержание углерода в полученном нанокомпозите, по данным ЭДС, составляет 85–95%.

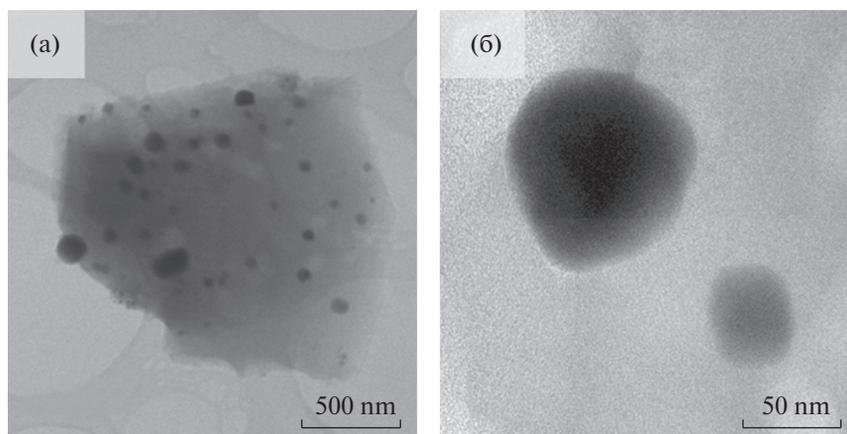
По-видимому, характерная для поливиниленов как типичных полисопряженных структур

склонность к донорно-акцепторному взаимодействию способствует стабилизации наноразмерных металл-содержащих частиц в нанодисперсном состоянии в системе “поливинилен – металл – диэтиламин” с последующим их закреплением в углеродной матрице, формирующейся при дальнейших термообработках.

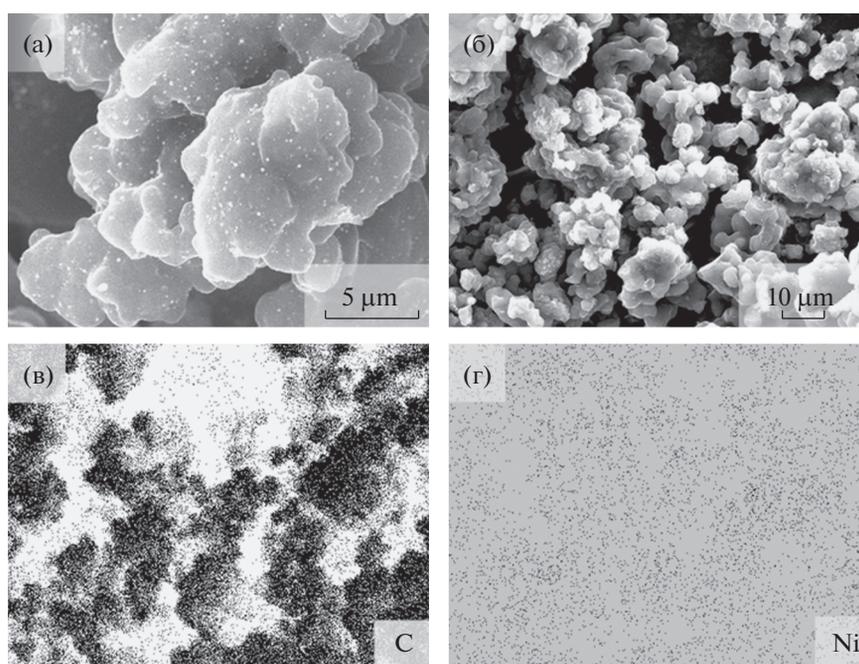
В предыдущих исследованиях [18] методом спектроскопии КРС было показано, что при механоактивированном дегидрохлорировании ПВХ в присутствии основания происходит образование поливиниленовых структур (появляются полосы поглощения при 1104 и  $1491\text{ см}^{-1}$ ), а после термообработки выделенных после дегидрохлорирования поливиниленов при  $400^\circ\text{C}$  формируются углеродные структуры (полосы поглощения  $1353$  и  $1586\text{ см}^{-1}$ ).

После восстановления никеля полученные МУНК были исследованы в качестве катализатора разложения метана. Структура композитов была исследована методами ПЭМ и СЭМ (рис. 2, 3). На снимках ПЭМ наблюдается равномерное распределение глобулярных Ni-содержащих частиц размерами до 100 нм в объеме аморфной углеродной матрицы (рис. 2). Видно, что после восстановления металл-содержащие частицы приобретают более шарообразную форму.

Исследование полученных образцов методом СЭМ (рис. 3, а, б) показывает, что на поверхности МУНК равномерно распределены частицы металла. Из данных ЭДС, выполненной в режиме регистрации рентгеновских спектров и карт характеристического излучения элементов (рис. 3, в, г), видно, что частицы содержат только никель. Содержание углерода по результатам ЭДС составляет в среднем 94–96%, никеля – 2–3%.



**Рис. 2.** ПЭМ-изображения Ni-углеродного нанокompозита, полученного механоактивацией ПВХ с ДЭА в присутствии  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , карбонизованного при  $400^\circ\text{C}$ , восстановленного  $\text{H}_2$  при  $750^\circ\text{C}$ .

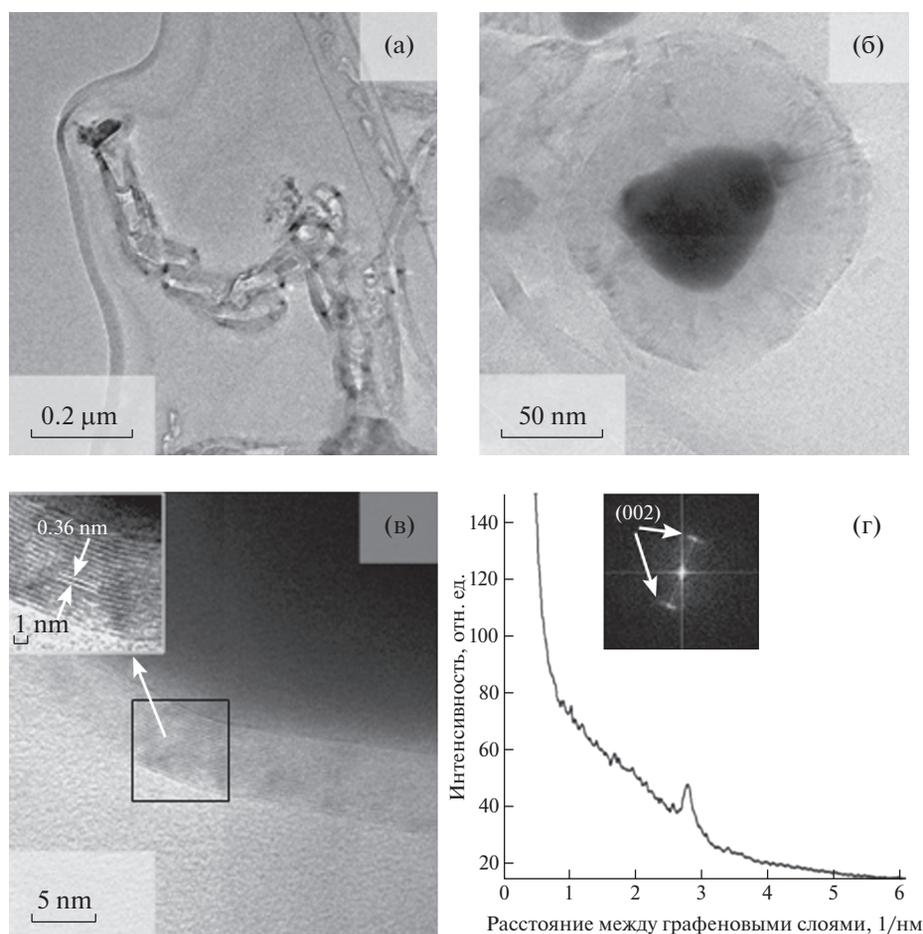


**Рис. 3.** СЭМ-изображения структуры Ni-углеродного композита после восстановления никеля (а), (б); рентгеновские карты локализации углерода (в) и никеля (г), полученные с изображения (б).

Удельная поверхность полученного Ni-углеродного нанокompозита, измеренная по методу БЭТ, составила  $414 \text{ м}^2/\text{г}$ , что, вероятно, объясняется развитием пористой структуры нанокompозита в принятых условиях термообработки в среде водорода. При этом емкость нанокompозита по парам бензола составила  $278 \text{ мг}/\text{г}$ , что свидетельствует о значительном вкладе микропористой составляющей формируемой пористой структуры. Удельная поверхность нанокompозита до прове-

дения восстановления не превышала  $12 \text{ м}^2/\text{г}$ . Методом ААС в полученном после восстановления материале определено содержание Ni – 2.7%.

Выделенный МУНК проявил каталитическую активность в процессе разложения метана при  $800^\circ\text{C}$ : согласно данным хроматографического анализа, содержание водорода в отходящих газах достигает 74%, другие газообразные побочные отсутствуют. Наблюдается также увеличение массы МУНК на 33%, свидетельствующее об отложении



**Рис. 4.** ПЭМ-изображения металл-углеродного материала, полученного механоактивацией ПВХ с ДЭА в присутствии  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , карбонизованного при  $400^\circ\text{C}$ , восстановленного  $\text{H}_2$  при  $750^\circ\text{C}$ , обработанного метаном при  $800^\circ\text{C}$ : углеродные нанотрубки бамбукоподобной формы (а); структура “ядро–оболочка” (б), (в); график профиля радиальной интенсивности контраста, полученный от снимка *FFT* (г).

образующегося углерода, что подтверждается методом ПЭМ. Как видно из снимков ПЭМ (рис. 4), реализуются два принципиально различных пути формирования углеродных структур – рост бамбукоподобных нанотрубок (рис. 4, а) и образование графитоподобной оболочки вокруг металлического ядра (рис. 4, б, в). Нанотрубки имеют диаметр от 30 до 80 нм. Структуры типа “ядро–оболочка” имеют размер 10–100 нм с плотноупакованными вокруг металлического ядра графеновыми слоями, число которых варьируется от 10 до 80. Определение межслоевых расстояний проводилось из анализа профиля радиальной интенсивности контраста, полученного от снимка *FFT* (рис. 4, г), показанных на рис. 4, в. Положение максимума на графике профиля радиальной интенсивности контраста соответствовало расстоянию между графеновыми слоями и составляло 0.36 нм.

В работе [14] было показано, что при использовании дегидрохлорирования в 1%-ном растворе ПВХ в среде ДМСО в присутствии диэтиламина или анилина и солей переходных металлов при  $60^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, с дальнейшей карбонизацией выделенного продукта, были получены металл-углеродные структуры, разложение метана на которых приводило к образованию только частиц типа “ядро–оболочка”. По-видимому, условия механообработки в высокоэнергетической планетарной мельнице способствуют образованию более дефектной (рыхлой) углеродной матрицы, что делает возможным одномерный рост углеродных структур на металлических частицах в процессе конверсии метана, затрудненный в случае получения УМ при дегидрохлорировании ПВХ в растворе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия синтеза МУНК, содержащего наночастицы никеля, встроенные в углеродную матрицу, с использованием механоактивированного дегидрохлорирования ПВХ в присутствии диэтиламина в качестве дегидрохлорирующего агента и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и последующей термообработки (карбонизации) до  $400^\circ\text{C}$ . Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии подтверждено образование нанокompозита с Ni-содержащими наночастицами размерами 50–100 нм, распределенными в аморфной углеродной матрице.

Показано, что разложение метана на полученных МУНК происходит с формированием двух видов углеродных структур: 1) “ядро-оболочка” с отложением вокруг металлического ядра до 50 упорядоченных графеновых слоев с межслоевым расстоянием 0.36 нм и 2) нанотрубок бамбукообразной формы диаметром 30–80 нм.

Представленные в работе результаты могут послужить основой для решения актуальной задачи создания экологически чистой технологии переработки ПВХ и его отходов с получением УМ. Подобные материалы имеют перспективу использования в качестве адсорбентов, катализаторов, электродных материалов и материалов со специфическими электрофизическими свойствами.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3). Физико-химические методы исследования выполнены с использованием приборной базы Омского регионального ЦКП СО РАН. Благодарим Т.И. Гуляеву и Р.Р. Измайлова за помощь при проведении исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Tomaszewski W., Oranska O.I., Borysenko M.V., Skubiszewska-Zieba J., Glin'ko V.M. // *Colloids Surf. A*. 2017. V. 529. P. 950. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.087>
- Carreno N.L.V., Garcia I.T.S., Raubach C.W., Krolow M., Santos C.C.G., Probst L.F.D., Fajardo H.V. // *J. Power Sources*. 2009. V. 188. P. 527. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.004>
- Avellaneda C. // Berlin. Springer Publ. 2013. V. 1. 140 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-31960-0>
- Kuang D., Hou L., Wang Sh., Yu B., Lianwen D., Lin L., Huang H., He J., Song M. // *Mater. Res. Express*. 2018. V. 5. № 9. Article № 095013. 12 p. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad661>
- Li X.L., Tian X.L., Zhang D.W., Chen X.Y., Liu D.J. // *Mater. Sci. Eng. B-adv.* 2008. V. 151. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.09.016>
- Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Oranska O., Skubiszewska-Zieba J., Glin'ko V.M., Sternik D. // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2015. V. 33. P. 6. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.6-8.523>
- Schatz A., Reiser O., Stark W. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 8950. <https://doi.org/10.1002/chem.200903462>
- Stein M., Wieland J., Steurer P., Tolle F. // *Adv. Synth. Catal.* 2011. V. 353. P. 523. <https://doi.org/10.1002/adsc.201000877>
- Ramu V.G., Bordoloi A., Nagaiah T.C., Schuhmann W., Muhler M., Cabrele C. // *Appl. Catal. A-Gen.* 2012. V. 431. № 26. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.019>
- Li H., Zhaoa N., Hea C., Li H., Zhao N., He C., Shi C., Du X., Li J. // *J. Alloys and Comp.* 2008. V. 458. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.135>
- Ashik U.P.M., Daud W.M.A.W., Abbas H.F. // *Ren. Sust. En. Rev.* 2015. V. 44. P. 221. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.025>
- Zhang J., Li X., Chen H., Qi M., Zhang G., Hu H., Ma X. // *Int. J. Hydr. En.* 2017. V. 42. P. 19755. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.197>
- Кряжев Ю.Г., Запелалова Е.С., Семенова О.Н., Маслаков К.И., Тренихин М.В., Лихолобов В.А. // *Рос. Нанотех.* 2016. Т. 11. № 7–8. С. 35 [Nanotech. Rus. 2016. V. 11. P. 414. <https://doi.org/10.1134/s1995078016040091>]
- Кряжев Ю.Г., Запелалова Е.С., Семенова О.Н., Тренихин М.В., Солодовниченко В.С., Лихолобов В.А. // *ФХПЗМ.* 2017. Т. 53. № 2. С. 181. [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 2. P. 268]. <https://doi.org/10.7868/S0044185617020152>
- Lipik V.T., Martsul' V.N., Abadie M.J. // *Polymer sci. Ser. A.* 2003. V. 45. P. 1225.
- Buekens A., Cen K. // *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2011. V. 13. P. 190. <https://doi.org/10.1007/s10163-011-0018-9>
- Solodovnichenko V.S., Polyboyarov V.A., Zhdanok A.A., Arбузов A.B., Zapevalova E.S., Kryazhev Yu.G., Likhoholobov V.A. // *Proc. Eng.* 2016. V. 152. P. 747. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.684>
- Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г., Арбузов А.Б., Талзи В.П., Гуляева Т.И., Дроздов В.А. // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. Вып. 11. С. 1620. [Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. V. 91. № 11. P. 1830. <https://doi.org/10.1134/S1070427218110137> <https://doi.org/10.1134/S0044461818110129>]
- Zhu W., Miser D.E., Chan W.G., Hajjaligol M.R. // *Carbon.* 2004. V. 42. P. 1841.
- Shim H.-Sh., Hurt R.H., Yang N.Y.C. // *Carbon.* 2000. V. 38. P. 29.