

Структура та каталітична активність темплатованого нанопоруватого вуглецевого матеріалу з іммобілізованими нанокластерами нікелю

Л.В. Головка¹, Ю.П. Гомза², В.А. Поважний¹, С.Д. Несін², Д.С. Каменських¹,
В.А. Бортишевський¹, В.В. Клепко²

¹Інститут біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України
1, вул. Мурманська, ГСП, Київ, 02094, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Внутрішня поверхня нанопор високопоруватих вуглецевих матеріалів, отриманих темплатним синтезом на основі неорганічних молекулярних сит і полімеру з високим коксовим залишком, використана як носій каталітично активних кластерів нікелю. За допомогою методів малокутового розсіяння (МКР) рентгенівського випромінювання та структурно-адсорбційних досліджень встановлено взаємозв'язок особливостей формування, структури та функціональних властивостей цієї каталітичної системи. Каталітичну активність нанокластерів нікелю, нанесеного на вуглецеві матеріали, досліджували в процесах катодного відновлення гідратованих протонів і гідрокрекінгу алкілароматичних вуглеводнів. Встановлено, що нанокластери нікелю, сформовані у вигляді дендритоподібних агрегатів всередині поруватого простору вуглецевої матриці, проявляють найбільшу каталітичну активність в обох процесах.

Вступ

Останнім часом спостерігається підвищений інтерес дослідників до розробки нановуглецевих матеріалів (НВМ), практичне застосування яких розширюється [1–9]. Зокрема, новітні НВМ вже використовуються як газодифузійні електроди [1] і мембрани [2] паливних елементів, нанорозмірних плівок і покриттів [3, 4], носії каталізаторів [5, 6], нетоксичні інгібітори корозії [7], люмінофори [8], біологічно активні речовини [9]. Здебільшого до таких матеріалів висуваються додаткові вимоги високої хімічної та термічної стійкості, а також стійкості до набухання. В цьому аспекті вуглецеві матеріали вигідно відрізняються від адсорбентів на мінеральній і полімерній основах, що відкриває широкі можливості для їх практичного застосування. Однак, істотним недоліком практичного використання вуглецевих матеріалів, отриманих традиційними методами активації вуглецьвмісної сировини [10, 11], є неоднорідна структура поруватого простору та відносно низька хімічна активність поверхні. Це зумовлює необхідність розробки нових високоефективних методів отримання та модифікування НВМ.

З метою створення НВМ з однорідною структурою поруватого простору ми використали метод темплатного синтезу, вибравши як шаблон нанопоруваті неорганічні молекулярні сита. За допомогою поєднання методів МКР рентгенівського випромінювання і

структурно-адсорбційних досліджень були вивчені особливості формування нанокластерів каталітично активного нікелю всередині поруватого простору НВМ та їх вплив на активність утвореної каталітичної системи.

Матеріали та методи дослідження

Нанопоруватий вуглецевий матеріал отримували методом темплатного синтезу. Як шаблон використовували силікагель “Silica gel 60” (Fluka, cat.N 60752). Його дисперсний склад знаходився в межах 230–400 mesh ASTM (0,040–0,063 мм). Насипна вага силікагелю-шаблона становила 0,52 г/см³, а питома поверхня, що була визначена за низькотемпературною десорбцією азоту, становила 360 м²/г.

Наважку прожареного силікагелю вносили у вакуумний реактор і додавали заздалегідь перегнаний фурфуроловий спирт. Насичення пор силікагелю фурфуроловим спиртом проводили за температури 293 К у вакуумі. Отриманий продукт фільтрували і промивали свіжо перегнаним мезитиленом. Промитий і насичений фурфуроловим спиртом силікагель знову вносили у вакуумний реактор. Зразок спочатку прогрівали у вакуумі за температури 353 К протягом 8 год. для забезпечення полімеризації фурфуролового спирту в порах силікагелю. Потім температуру в печі піднімали до 423 К і витримували протягом 8 год. для забезпечення надійного зшивання полімеру всередині пор силікагелю – шаблона. Далі композит силікагелю

з полімером переносили в кварцову піч, продували аргоном, і підвищували температуру в печі зі швидкістю 5 град/хв до 973–1023 К з метою карбонізації органічного полімерного матеріалу. З отриманого силікатно-вуглецевого нанокompозиту видаляли силікатні наночасточки обробкою водним розчином фтористоводневої кислоти на струшуючому апараті з наступним промиванням дистильованою водою до нейтральної реакції і сушінням за температури 373 К.

В результаті отримали вуглецевий адсорбент з насипною вагою 0,22 г/см³ і питомою поверхнею близько 1100 м²/г. Кількість груп кислотного характеру на його поверхні становила 0,81 ммоль/г, що відповідає їх концентрації близько 0,56 мкмоль/м². Групи основного характеру в зразку були повністю відсутні.

З метою формування нанокластерів нікелю на поверхні вуглецевих матеріалів їх модифікували диметилглюксиматом нікелю за методикою [12]. Розмір і вміст нанокластерів нікелю на вуглецевій поверхні регулювали концентрацією та умовами осадження диметилглюксимату нікелю на поверхню. Для тестування активності Ni/C каталізаторів були відібрані зразки сполук нікелю 1,25; 2,50 і 5,00 % мас. у перерахунку на металічний Ni.

Визначення вмісту функціональних груп проводили за методикою Боєма [13, 14]. Вміст основних груп у зразках вуглецевих матеріалів визначали титруванням із соляною кислотою таким чином: 300–400 мг зразка заливали 15–25 мл 0,01N HCl, змішували та струшували колбу з суспензією протягом 20–25 год. на лабораторному струшувачі. Потім розчин відфільтровували, відбирали 2–3 проби по 5 мл і відтитрували їх 0,01 N розчином NaOH з індикатором метилрот. Вміст кислих груп визначали титруванням з 0,01N NaOH за аналогічною методикою.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів проводили за температури рідкого азоту за допомогою адсорбції азоту на автоматичному сорбтометрі Sorbtometer KELVIN 1042 (Costech Microanalytical). Зразки заздалегідь дегазували в потоці гелію за температури 378 К впродовж 1 год. Питому поверхню визначали за методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [15], а розподіл пор за розмірами – за методом Барретта-Джойнера-Халенди (ВН) [16].

Граничну адсорбційну місткість за парами води та бензолу визначали ексікаторним методом. З цією метою наважки досліджуваних зразків прогрівали в сушильній шафі за температури 378 К протягом 3-х год., охолоджували і розміщували в ексікаторах, на дно яких була налита вода і бензол відповідно. Ексікатори герметично закривали і ставили в повітряний термостат із температурою 293 К, витримуючи їх там протягом доби. Після цього визначали граничні значення адсорбції парів води та бензолу

досліджуваними зразками.

Для проведення рентгенографічних експериментів досліджувані матеріали у вигляді дрібнодисперсних порошків поміщали в кювети завтовшки 2,0 мм з вікнами з лавсану завтовшки 17 мкм. Криві малокутового розсіяння рентгенівських променів отримували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного аноду, монохроматизованому повним внутрішнім віддзеркаленням і нікелевим фільтром [17]. Зйомка проводилася в режимі багатопрородного крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння від 0,03 до 4,00°, що відповідає величинам хвильового вектора, q , від 0,022 до 2,860 нм⁻¹ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, де θ – половина кута розсіяння, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання). При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок із більшою або меншою, ніж у матриці, щільністю, або мікропустот) із характеристичними розмірами (оцінюваними як $2\pi/q$) від 2 до 280 нм. Попередню обробку кривих МКР проводили з використанням комплексу програм FFSAXS [18]. При цьому використовували процедури видалення фонового розсіяння камерою і матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

Для моделювання профілів кривих МКР використовували метод глобальних уніфікованих експоненціально-степеневих функцій, розроблений G. Веаусаж [19–21]. Цей метод дає змогу проводити ефективну діагностику наносистем різного типу шляхом моделювання розсіяння багаторівневими фрактальними структурами [22, 23]. В результаті підгонки модельних кривих до експериментальних можна визначити такі структурні параметри, як тип фрактальних агрегатів (масові або поверхневі), фрактальна розмірність, розміри агрегатів і число первинних частинок нижчого рівня у фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня. Рівняння, що описує довільне число взаємозв'язаних структурних рівнів, має вигляд:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n (G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{(i+1)}}^2 / 3)) \times \left\{ \left[\operatorname{erf}(q R_{g_i} / \sqrt{6}) \right]^3 / q \right\}^{-P_i},$$

де: G_i – коефіцієнт при співвідношенні Гінье для i -го рівня; B_i – коефіцієнт при члені Порода для степеневі залежності логарифма інтенсивності від логарифма хвильового вектора; P_i – експонента, що визначає фрактальну розмірність агрегатів i -го рівня (для поверхневих фракталів $3 < P_i < 4$, для масових фракталів $1 < P_i < 3$).

Фрактальна розмірність масового фрактала $D_m = P_i$, а фрактальна розмірність поверхневого фрактала $D_s = 6 - P_i$; R_g – радіус обертання фрактального агрегата i -го рівня.

Для дослідження каталітичної активності нанокластерів нікелю, нанесених на НВМ, у процесах

Таблиця 1. Структурно-адсорбційні властивості вихідного силікагелю та вуглецевої репліки

Зразок	Щільність, г/см ³	Питома поверхня, м ² /г	Загальний об'єм пор, см ³ /г	Об'єм мікропор, см ³ /г	Адсорбційна ємність, см ³ /г	
					H ₂ O	C ₆ H ₆
SG 60	0,52	330	0,69	0,01	0,52	0,78
BP	0,20	1120	1,77	0,07	0,33	2,12

Таблиця 2. Параметри поруватої структури досліджуваних матеріалів, отримані з кривих малокутового розсіяння (I) і з даних порометрії (II)

Зразок	(I)						(II)	
	Рівень фрактальної агрегації	Тип фрактальної агрегації ¹	s^2	D^3	R_g , ⁴ нм	d_s , ⁵ нм	D_p ⁶ нм	$S_{\text{ВЕТ}}$ ⁷ м ² /г
BP	1	S	-3,2	2,8	2,2	5,7	6,7	1120
	2	M	-1,8	1,8	11,0	28,4		
	3	S	-3,2	2,8	> 200	> 520,0		
BP+1,25 % Ni	1	S	-3,4	2,6	2,3	5,9	5,1	990
	2	M	-2,7	2,7	> 200	> 520,0		
BP+2,5 % Ni	1	M	-2,1	2,1	5,0	12,9	5,1	1060
	2	S	-3,5	2,5	> 200	> 520,0		
BP+5,0 % Ni	1	M	-2,7	2,7	2,7	7,0	4,8	900
	2	S	-3,2	2,8	> 200	> 520,0		

катодного відновлення гідратованих протонів як протонопровідної мембрани використовували протонопровідний матеріал МК-40Л (НВО "Пластполімер", Російська Федерація). Товщина мембрани в сухому стані дорівнювала 0,40 мм, коефіцієнт набухання – 1,3. Повна статична обмінна ємність мембрани становила 2,6 (мг·екв)/г. Анод виготовляли шляхом пресування графіту у вигляді диску товщиною 4 мм і діаметром 40 мм. У проміжок між торцевою поверхнею анода та мембраною насосом нагнітався електроліт H₂SO₄ (1 N). Як катод були випробувані платинова чернь, нікель Ренея, вихідний і модифікований нікелем зразки НВМ. Паладієвий і нікелевий катоди виготовляли за методиками [24 і 25] відповідно.

Процес відновлення гідратованих протонів виконували за атмосферного тиску, в діапазоні температур 313–368 К. Крізь анодну камеру плунжерним насосом із постійною швидкістю прокачували розчин електроліту за постійної напруги на електродах U = 12 В. Силу протонного струму контролювали двома шляхами: за показниками амперметра та за результатами газохроматографічного аналізу водню у газовій фазі. Одночасно гравіметричним методом визначали масу води, перенесеної через мембрану в одиницю часу. Газохроматографічний аналіз водню виконували на хроматографі «Хром-5» (Чехія) з катарометром. Вимірювання здійснювали на скляній колонці довжиною 1,5 м і внутрішнім діаметром 3 мм, заповненій попередньо прожареним цеолітом СаА (фракція 0,25–0,50 мм). Витрати газу-носія (аргону) становили 30 мл/хв. Температура аналізу – 333 К, температура випарника – 393 К, струм детектора – 80 мА. Обробку результатів здійснювали з використанням

методу абсолютного градування за висотами хроматографічних піків.

Гідрокрекінг ізопропілбензолу здійснювали в мембранному реакторі за температури 543 К і тиску 4,0 МПа [26, 27].

Результати і їх обговорення

Параметри поруватої структури досліджуваних зразків із даних адсорбції азоту, а також граничні значення адсорбції парів води і бензолу подані в табл. 1. Як видно з табл. 1, питома поверхня та об'єм пор за азотом і бензолом вуглецевої репліки приблизно втричі перевищує відповідні показники силікатного шаблона.

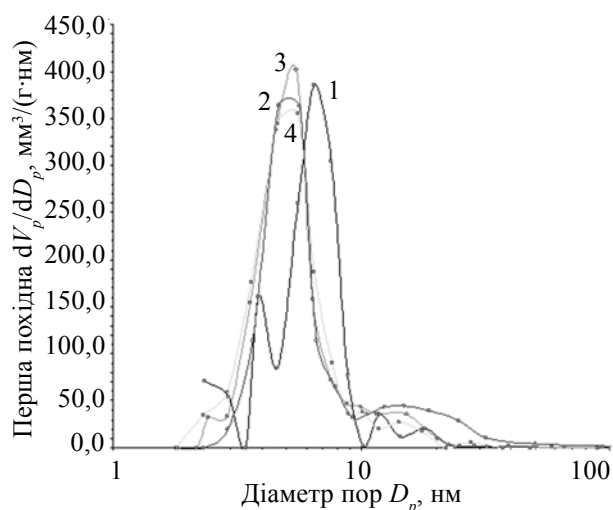


Рис. 1. Розподіл пор за розмірами нанопоруватого матеріалу з нанесеними нанокластерами Ni: 1 – вихідний вуглецевий матеріал; 2–4 з нанесенням 1,25; 2,50 і 5,00 % Ni на поверхню відповідно

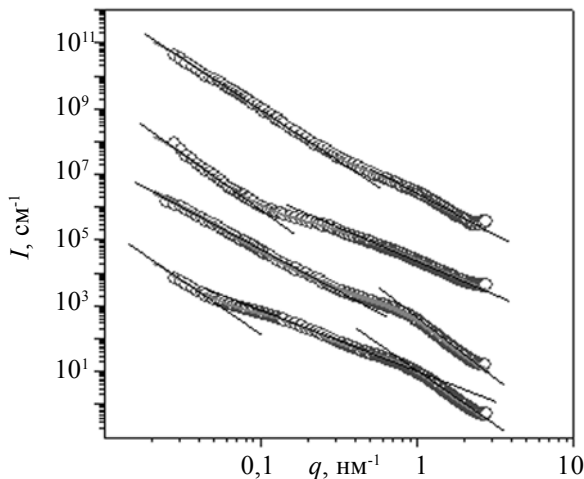


Рис. 2. Нормалізовані до абсолютних значень криві розсіяння в координатах $\log(I)$ – $\log(q)$: 1 – вихідна вуглецева репліка; 2–4 з нанесенням 1,25; 2,50 і 5,00 % Ni на поверхню відповідно

Розподіл пор за розмірами НВМ з нанесеними нанокластерами нікелю при різному вмісті металу на носії з даних адсорбції-десорбції азоту подано на рис. 1. Параметри поруватої структури подано в табл. 2.

З рис. 1 видно, що ефективний діаметр пор НВМ зменшується приблизно на 1,6 нм після нанесення на його поверхню нанокластерів нікелю. Причому, цей розмір мало залежить від концентрації металу. Хоча, зі збільшенням вмісту нікелю має тенденцію до деякого зменшення свого значення. Тобто, ефективна товщина нанокластерів нікелю на вуглецевій поверхні дорівнює приблизно 0,8 нм і в дослідженому діапазоні зміни його концентрації практично не приводить до полішарового покриття внутрішньої поверхні пор.

Більш інформативними за структурою НВМ з нанесеними нанокластерами Ni є дані розсіяння рентгенівського випромінювання. На рис. 2 наведені нормалізовані до абсолютних значень профілі інтенсивності розсіяння рентгенівських променів досліджених зразків у подвійних логарифмічних координатах $\log(I)$ – $\log(q)$. Результати моделювання отриманих кривих наведені в табл. 2.

Видно, що на кривій розсіяння вихідної вуглецевої репліки (крива 1, рис. 2) спостерігається три прямолінійні ділянки, які відповідають трьом рівням фрактальної агрегації матеріалу. Перша ділянка свідчить про наявність у матеріалі первинних частинок (пор) із діаметром близько 6 нм із шорсткуватою внутрішньою поверхнею. Друга ділянка свідчить про наявність масово-фрактальних агрегатів із розмірами близько 30 нм (табл. 2). Розмір агрегатів третього рівня не можна було визначити через обмежені можливості методу реєстрації (понад 520 нм).

Ці дані дають змогу припустити, що після вимивання матеріалу первинних наночастинок

силікагелю, об'єм, що вони займають, перетворюється в нанопори, які є поверхневими фракталами і характеризуються шорсткою розвинутою поверхнею (рис. 3а). Такі фрактали є репліками відповідних наночастинок силікагелю і зберігають особливості просторового розподілу вихідного шаблону. Проте, процес вимивання неорганічних наночастинок і подальшого сушіння матеріалу призводить як до помітного зменшення діаметра первинних нанопор внаслідок деформації їх внутрішньої поверхні, так і до виникнення мікротріщин, що зв'язують сусідні нанопори. Внаслідок цього із слабо агрегованих утворень, які формували силікатні частинки у вихідному силікагелі, утворюються масово-фрактальні агрегати (розгалужені утворення), що складаються з нанопор, зв'язаних між собою системою мікротріщин. Такий агрегат схематично поданий на рис. 3б.

Введення в НВМ мінімальної кількості Ni (1,25 %) призводить до значної зміни відміченого вище характеру просторової агрегації. Крива розсіяння (крива 2, рис. 2) має дві прямолінійні ділянки, але їх нахил подібний нахилу у вихідній репліці. Фрактальні утворення першого рівня практично зберігають свої розміри, але розміри сформованих ними масово-фрактальних агрегатів другого рівня значно зростають і виходять за межі інформації рентгенівської камери (> 500 нм).

При аналізі даних особливостей треба враховувати той факт, що інтенсивність рентгенівського випромінювання речовиною приблизно пропорційна квадрату його електронної густини, а характеристики останньої для Ni та С різняться більш ніж на порядок величини. Тому, розсіяння, яке ми спостерігаємо, практично повністю відповідає розсіянню матеріалом нікелевої фази.

Зростання вмісту Ni до 2,5 % (крива 3, рис. 2) радикальним чином змінює характер просторового розташування часточок нікелю. Первинними елементами структури у цьому випадку є масово-фрактальні (дендритоподібні) агрегати. Їх розміри майже в три

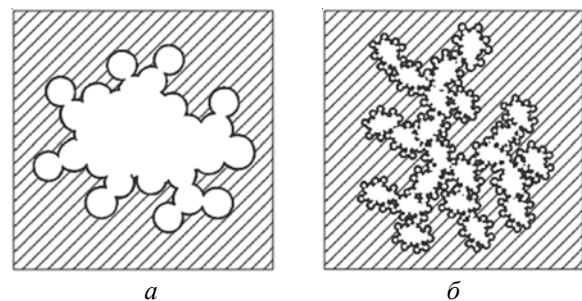


Рис. 3. Схематичне зображення структури первинної наночастки НВМ, що утворилася після видалення неорганічного силікатного матеріалу: а – первинна нанопора з шорсткуватою поверхнею, б – поверхнево-фрактальний агрегат з нанопор

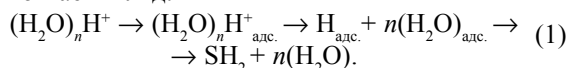
рази перевищують розміри нанопор вуглецевої матриці. Можна припустити, що такі агрегати починають формуватися в межах окремих нанопор і сягають меж їх першої координаційної сфери, тобто ближніх сусідніх нанопор. Очевидно, що вони представляють доволі ажурні утворення оскільки в протилежному випадку їх розміри не перевищували б розміри, обмежені внутрішнім простором окремих нанопор. Такі дендритоподібні утворення випадковим чином розподілені в просторі матеріалу та формують на більш високому масштабному рівні агрегати типу поверхневих фракталів.

При подальшому підвищенні вмісту Ni до 5 % (крива 4, рис. 2) масово-фрактальні агрегати першого рівня стають більш щільними, ніж у попередньому випадку. Вони формуються практично в усіх нанопорах матеріалу, тому їх розміри близькі до розмірів нанопор, а характер просторового розподілу майже ідентичний такому, як і у вихідній репліки.

Каталітична активність нанокластерів нікелю, нанесених на НВМ, була досліджена в процесах катодного відновлення гідратованих протонів і гідрокрекінгу алкілароматичних вуглеводнів.

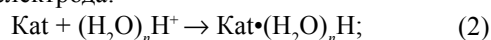
Як каталізатори розщеплення молекулярного водню до атомарного виступають активні центри металів Ni, Pd, Pt, Co та ін. Їх активність, в основному, залежить від кількості нанесеного металу та ступеня його дисперсності [28, 29]. Ці ж метали та композиції на їх основі використовуються як катодні матеріали в різних електрохімічних процесах – електролізі, електродіалізі, прямому хімічному генеруванні струму, а також у, так званих, “протонних насосах” (hydrogen pumps) [30–32]. У цих процесах на катодах здійснюється відновлення гідратованих протонів до атомарного водню. Для реакцій такого роду характерна стадія оборотного переходу атомарного водню до молекулярного. Саме ця стадія лімітуюча для процесу відновлення за наявності вище перерахованих металів як каталізаторів або катодів. Протони генеруються із розчину електроліту і за допомогою протонопровідної мембрани передаються із анодної камери до катодної, де відновлюються до молекулярного водню з виділенням води.

Загальна схема катодного процесу відновлення водню має вигляд:



Детальніший розгляд дає змогу виділити декілька ключових стадій, які відбуваються з різними швидкостями [12, 33]:

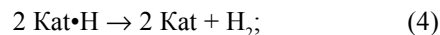
перша стадія – підведення угруповань $(H_2O)_n H^+$ до поверхні електрода:



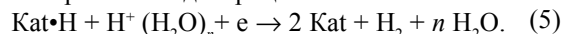
друга стадія – розряд адсорбованих груп $(H_2O)_n H^+$ (а):



третя стадія – видалення відновленого водню: каталітична рекомбінація:



або електрохімічна десорбція:



Важливою особливістю електрохімічних процесів є те, що швидкість перебігу процесу в цілому визначається превалюванням швидкості стадій (3), (4) або (5). Напрямок перетворень визначається в основному природою металу, на якому відбувається перетворення.

Зокрема, для Pt, Pd і Ni лімітуюча стадія (4) – каталітична рекомбінація гідратованих протонів. Згідно з [12, 32–34], для утворення молекулярного водню із атомарного необхідне дотримання певних значень відстані між атомами металу (Me) катодного матеріалу та величини енергії зв'язку H–Me. Перша, як відомо, залежить від дисперсності нанесеного металу, тобто від розмірів утворюваних агрегатів, а енергія зв'язку – від розподілу атомів водню по кристалографічних гранях частинок металу. Тобто, керувати швидкістю виділення водню можна варіюванням хімічного складу та структури поверхні катода.

Результати випробувань різних матеріалів як катодів для відновлення гідратованих протонів, отриманих у мембранному реакторі за постійної напруги 12 В, наведено на рис. 4. За наявності всіх металовмісних катодів спостерігалось виділення водню, яке монотонно збільшувалося в інтервалі температур від 313 до 368 К. Температурний діапазон досліджень обмежено властивостями використаної протонопровідної мембрани МК-40Л за атмосферного тиску – вище 363 К вона зневоднюється, і протонний струм стрімко знижується.

Значення сили струму 0,002–0,010 А в досліджуваному діапазоні температур, що реєструються при використанні як катода репліки (рис. 4, крива 1), пояснюються діелектричними властивостями вуглецевого адсорбента. Слід відмітити, що активність вихідної репліки вдвічі перевищує активність типового діелектрика – активованого вугілля з питомою повер-

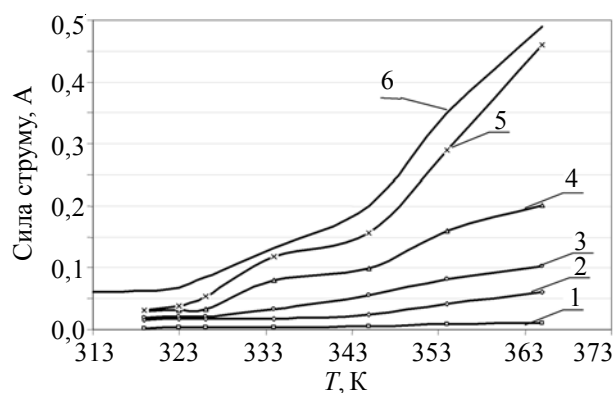


Рис. 4. Зміна сили струму від температури на різних катодах ($U = 12$ В): 1 – вихідний зразок вуглецевої репліки; 2–4 з нанесенням 1,25; 5,00 і 2,50 % Ni на НВМ відповідно; 5 – нікель Ренея; 6 – Pd

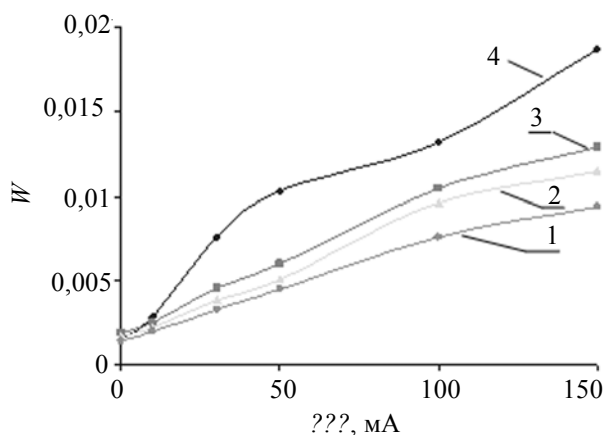


Рис. 5. Каталітична активність нанесених нанокластерів нікелю в процесі гідрокрекінгу ізопропілбензолу: 1–3 з нанесенням 5,00; 1,25 і 2,50 % Ni на поверхню НВМ відповідно; 4 – промисловий алюмо-нікель-молібденовий каталізатор

хнею $370 \text{ м}^2/\text{г}$. Очевидно, таке співвідношення пов'язане, в першу чергу, з наявними на поверхні репліки кислотними групами, спорідненість з протонами у яких вища, ніж у чистого вуглецю. По-друге, більша питома поверхня репліки ($1100 \text{ м}^2/\text{г}$) і відсутність мікропор полегшує дифузію гідратованого протона до струмовідводів у порівнянні зі звичайним активованим вугіллем. Саме це робить дуже привабливим її використання в каталітичних системах відновлення як носія, оскільки, як показано в [13], катода для ефективного застосування в мембранних реакторах повинні характеризуватися не тільки високою каталітичною активністю та електронною провідністю, а й високими значеннями газо- і водопроникності.

Модифікування поверхні НВМ нанокластерами нікелю дає змогу підвищити його активність у 1,25 і 20 разів за температур 318 і 363 К відповідно. Так, введення 1,25 (крива 2), 2,5 (крива 3) і 5,0 % нікелю (крива 4) в структуру вуглецевого матеріалу забезпечує зростання сили струму за температури 323 К від 0,002 до 0,015; 0,029 і 0,019 А відповідно.

Сила струму 0,029 А, досягнута за температури 323 К за наявності 2,5 % Ni на поверхні НВМ, відповідає 76,32 % значення, отриманого за наявності катода із нікелю (крива 5) і 41,18 % величини для Pd (крива 6). Такі співвідношення між модифікованою вуглецевою реплікою і металічними катодами практично зберігаються в температурній області до 348 К.

Література

1. Rabinovich Leonid, Glezer Victor, Wu Zhibin, Lev Ovadia // J. Electroanal. Chem. – 2001. – **502**, № 2. – P. 146–159.
2. Santos L.R.B., Belin S., Briois V., Santilli C.V., Pulcinelli S.H., Larbot A. // J. Sol-Gel. Sci. & Tech. – 2003. – **26**, № 1–3. – P. 171–175.
3. Chul Woo Nam, Seong Ihl Woo // Thin Solid Films. – 1994. – **237**, № 1–2. – P. 314–319.
4. Haas D.E., Quijada J.N., Picone S.J., Birnie D.P., III, “Effect of Solvent Evaporation Rate on “Skin” Formation During Spin Coating of Complex Solutions”, in Sol-Gel Optics V, B. S. Dunn, E. J. A. Pope, H. K. Schmidt, and

Каталітична активність нанесених нанокластерів нікелю в процесі гідрокрекінгу ізопропілбензолу наведена на рис. 5. Як видно з рисунка, наноструктурований вуглецевий матеріал з дендритоподібною структурою нанесених нанокластерів Ni (концентрація Ni – 2,5 %) також показує максимальну каталітичну активність (крива 3), як і в попередньому випадку.

Висновки

За використання методики малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання встановлено, що синтезовані нами НВМ характеризуються наявністю первинних пор діаметром приблизно 7 нм. Об'єм НВМ заповнений системою первинних пор, які взаємозв'язані та розподіляються за фрактальним типом, формуючи ланцюгово-розгалужені канали. Середній діаметр таких утворень становить приблизно 28 нм. Дані з адсорбції-десорбції азоту свідчать, що ефективна товщина нанокластерів нікелю, нанесених на вуглецеву поверхню, дорівнює приблизно 0,8 нм. Причому, цей розмір проявляє тенденцію до деякого збільшення свого значення зі збільшенням вмісту нікелю.

При вмісті нікелю близько 2,5 % характер просторового розташування нанокластерів нікелю на поверхні нанопор вуглецевого носія радикальним чином змінюється. Первинними елементами структури у цьому випадку є масово-фрактальні (дендритоподібні) агрегати. Такі дендритоподібні нікельвмісні утворення випадковим чином розподілені в просторі композитного нанопоруватого матеріалу та формують на більш високому масштабному рівні агрегати типу поверхневих фракталів.

Синтезовані НВМ з нанесеними нанокластерами нікелю були протестовані в реакціях каталітичного відновлення гідратованих протонів і гідрокрекінгу ізопропілбензолу. Виявлено, що саме, сформовані у вигляді дендритоподібних утворень на вуглецевій поверхні, нанокластери нікелю показують максимальну каталітичну активність у реакціях каталітичного відновлення гідратованих протонів і гідрокрекінгу ізопропілбензолу.

Ці дослідження показали, що попередню та ефективну діагностику каталітичних властивостей з метою оптимізації складу каталітичної системи можна здійснювати без прямих каталітичних випробувань на малих наважках зразків із використанням лише рентгенографічних та адсорбційних методів.

- M. Yamane Eds., Proc. SPIE **3943**, 280–284 (2000).
5. Haas-Santo K., Fichtner M., Schubert K. Preparation of microstructure compatible porous supports by sol-gel synthesis for catalyst coatings // Appl. Catalysis A: General. – 2001. – **220**, № 1–2. – P. 79–92.
6. Juliana C. Biazzotto, Ednalva A. Vidoto, Otaciro R. Nascimento, Yassuko Yamamoto, Osvaldo A. Serra // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – **304**, № 1–3. – P. 101–108.
7. Joseph H. Osborne, Kay Y. Blohowiak, S. Ray Taylor, Chad Hunter, Gordon Bierwagon, Brendon Carlson, Dan Bernard, Michael S. Donley // Progr. Org. Coatings – 2001. – **41**, № 4. – P. 217–225.
8. Ana P. Guimaraes, Ana P. P. Viana, Rochel M. Lago, Nelcy D. S. Mohallem // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – **304**, №1–3. – P. 70–75.
9. Ping Yang, Mengkai Lu, Chunfeng Song, Feng Gu, Suwen Liu, Dong Xu, Duorong Yuan, Xiufeng Cheng // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – **311**, №1. – P. 99–103.
10. Дубинин М.М. Исследование в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 230 с.
11. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф.Уокера. М.: Мир, 1969. – 366 с.
12. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Электрохимические генераторы. – М.: Энергоиздат, 1982. – 448 с.
13. Boehm H. P. Chemical identification of surface groups // Adv. Catal. And Relat. Subj. – 1966. – Vol 16. – P. 179–274.
14. Головки Л.В., Поважний В.А., Назаренко В.А., Заяц Н.Н. Метилсилирование поверхности высокодисперсного графита // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1992. – Т.28. – С. 184–186.
15. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. – М.: ИЛ, 1948. – С. 781–781.
16. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – **73**, No 1. – P. 373–380.
17. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
18. Vonk C.G., FFSAXS's Program for Processing Small-Angle X-ray Scattering Data. – Geleen, DSM, 1974. – 83 p.
19. Beaucage G. // J. Appl. Crystallogr. – 1995. – 28. – P. 717–728.
20. Beaucage G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – 29. – P. 134–146.
21. Hyeon-Lee J., Beaucage G., Prausnitz S.E., Vemury S. // Langmuir. – 1998. – 14. – P. 5751–5756.
22. Шилова О.А., Шилов В.В. Наносистемы, наноматериалы нанотехнології / Збірник наукових праць. – Київ: Академперіодика. – 2003, т.1, вип.1. – С. 9–83.
23. Шнак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Часть II. – Киев: Академперіодика. – 2004. – 112 с.
24. Гальванотехника. Справ. изд. / Ажогин Ф.Ф., Бельный М.А., Галль И.Е. – М.: Металлургия, 1987. – 735 с.
25. Юсти Э., Пилькун М., Шайбе В., Винзель А. – М.: Высокоактивный водородный диффузионный электрод, 1962. – 295 с.
26. Shukla A.K., Jackson C.L., Scott K., Raman R.K. // Electrochemical Acta. – 2002. – № 47. – P. 3401–3407.
27. Бортышевский В.А., Каменских Д.С., Евдокименко В.А., Ткаченко Т.В., Мельникова С.Л., Моторный В.Г. // Тезисы X Междунар. конф. “Hydrogen Material Science” ICHMS'2007, 21–27 сентября, Судак, Украина. – Киев, 2007. – С. 868–869.
28. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 590 с.
29. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1981. – 551 с.
30. Millet P. // Electrochim. acta. – 1991. – **36**, № 2. – P. 263–267.
31. Iwahara H., Matsumoto H., Takenchi K. // Solid State Ionics. – 2000. – № 136–137. – P. 133–138.
32. Matsumoto H., Hamajama S., Iwabara H. // Solid State Ionics. – 2001. – № 145. – P. 25–29.
33. Багоцкий В.С., Богдановская В.А., Васильев Ю.Б., и др. – Проблемы электрокатализа. – М.: Наука, 1980. – 271 с.
34. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 540 с.

Надійшла до редакції 27 травня 2008 р.

Структура и каталитическая активность темплатированного нанопористого углеродного материала с иммобилизованными нанокластерами никеля

Л.В. Головко¹, Ю.П. Гомза², В.А. Поважний¹, С.Д. Несін², Д.С. Каменских¹, В.А. Бортышевский¹, В.В. Клепко²

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
1, ул. Мурманская, Киев, ГСП, 02094, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Внутренняя поверхность нанопор высокопористых углеродных материалов, полученных темплатным синтезом на основе неорганических молекулярных сит и полимера с высоким коксовым остатком, использована как носитель каталитически активных кластеров никеля. При помощи методов малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и структурно-адсорбционных исследований установлена взаимосвязь особенностей формирования, структуры и функциональных свойств данной каталитической системы. Каталитическую активность нанокластеров никеля, нанесенного на углеродные материалы, исследовали в процессах катодного восстановления гидратированных протонов и гидрокрекинга алкилароматических углеводородов. Установлено, что нанокластеры никеля, сформированные в виде дендритоподобных агрегатов внутри пористого пространства углеродной матрицы, проявляют наивысшую каталитическую активность в обоих процессах.

Structure and catalytic activity of templated nanoporous carbon material with immobilized nickel nanoclusters

L.V. Golovko¹, Yu.P. Gomza², V.A. Povazhny¹, S.D. Nesin², D.S. Kamenskyh¹, V.A. Bortishevsky¹, V.V. Klepko²

¹Bioorganic Chemistry and Petrochemistry Institute
1, Murmanska str., Kyiv, 02094, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

The inner surface of high porosity nanocarbon materials that obtained by templated synthesis on the inorganic molecular sieve and high pyrolysis yield polymers base was used as support for catalytic active Ni nanoclusters. The structure peculiarities of templated nanoporous carbon material with nickel nanoclusters that formed in carbon pores were studied by small-angle X-ray (SAXS) scattering methods. The catalytic activity of Ni nanoclusters supported by nanostructured carbon membranes in processes of cathodic reduction of hydrated protons and hydrocracking of alkylaromatic hydrocarbons was investigated. It was established that dendritic shape aggregates of Ni nanoclusters that grew on the inner surface of carbon pores showed maximum catalytic activity in both reactions.