

В.В. Гончарук<sup>1</sup>, В.М. Огенко<sup>2</sup>, Л.В. Дубровіна<sup>1</sup>, Д.Д. Кучерук<sup>1</sup>,  
О.В. Набока<sup>2</sup>, І.В. Дубровін<sup>3</sup>

## Синтез вуглець-кремнеземних наноматеріалів карбонізацією сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом

<sup>1</sup>Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, пр. Академіка Вернадського 42,  
03680, Київ-142, Україна, e-mail: [dubrovina@ua.fm](mailto:dubrovina@ua.fm)

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, пр.Академіка Палладіна 32/34,  
03680, Київ-142, Україна, e-mail: [vladimir.ogenko@gmail.com](mailto:vladimir.ogenko@gmail.com)

<sup>3</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17, Київ-154,  
Україна, e-mail: [div@ua.fm](mailto:div@ua.fm)

Карбонізацією сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом в матриці із силіцій діоксиду синтезовано вуглець-кремнеземний наноматеріал, який складається із наночасток SiO<sub>2</sub> та вуглецевих наноутворень розміром від декількох нм (товщина) до декількох мкм (довжина). Структуру і склад піровуглецю досліджували методами СЕМ та ЕДРС. В присутності у реакційній суміші нікол хлориду в порах композиту додатково до вуглецевого покриття на частинках SiO<sub>2</sub> утворюються шарувато-стрічкові та волокнисті наноструктури вуглецю розміром до декількох мкм та частинки металевого Ніколу розміром до 200 нм.

**Ключові слова:** вуглець-кремнеземні наноматеріали, поліізоціанат, ацетат целюлози, пірогенний кремнезем, нікол хлорид, карбонізація.

*Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.*

### Вступ

Пористі вуглецьвмісні матеріали знаходять широке застосування в якості високоефективних сорбентів, носіїв каталізаторів, мембранних систем для фільтрації розчинів або розподілу газів, літій-іонних акумуляторів, вони перспективні як магнітні, електро- і теплопровідні матеріали [1-3].

Структурну основу вуглецевих наноматеріалів складають квазі-sp<sup>2</sup>-гібридизовані атоми Карбону, об'єднані або в замкнуті сферичні (фулереноподібні) або несферичні кластери, або в графенові листи, згорнуті в квазіодномірні безшовні трубки [4], однак властивості матеріалів, що представляють собою наноструктури вуглецю, визначаються їх макроструктурою, яка залежить від способу одержання. В останні роки широке розповсюдження одержав синтез вуглецю в оксидних, керамічних або цеолітних матрицях, що дозволяє отримувати структури вуглецю різного розміру і форми. Матричний синтез є також вирішенням проблеми одержання і стабілізації наноструктурованих матеріалів з металевими включеннями. Пори

неорганічних матриць визначають розмір і форму наноструктур і забезпечують збереження вихідних розмірів матеріалів за рахунок ізоляції частинок стінками пор. Часто для одержання вуглецю в пористих матеріалах використовують твердофазну карбонізацію. Якщо для неї використовують полімери, то їх, як правило, наносять у вигляді тонкого шару на пористу матрицю. При термічному розкладанні полімерного прекурсора в твердій фазі утворюються такі вуглецеві структури як активоване вугілля, молекулярні сита, волокна та ін. При твердофазній карбонізації вуглець, що утворився, концентрується в об'ємі пір або на їх поверхні, його структури відрізняються високою щільністю і мікропористістю. Формування тієї чи іншої структури піровуглецю залежить від концентрації і складу полімеру і проміжних продуктів карбонізації, її умов та ін. В якості полімерних і органічних прекурсорів частіше всього застосовують фенольні смоли, полііміди, конденсовані ароматичні сполуки тощо, тобто ті, що відносяться до невідновлюваної сировини [5-9].

В "інтересах сталого розвитку (sustainable development)" доцільно використовувати сировину з

відновлюваних джерел, наприклад, деревину, але для неї є властивою залежність складу від породи дерева. Використання целюлози, основного компоненту рослинної сировини, ускладнюється її поганою розчинністю у звичайних розчинниках, тому найбільш інтересні з практичної точки зору її ефіри та естери [10-13]. Раніше ми в матриці з силіцій діоксиду отримали в присутності нікол хлориду наноструктури вуглецю карбонізацією карбоксиметилцелюлози (КМЦ), а із тривимірною сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом отримали вуглецеві нанотрубки [14-15].

В цій роботі ми продовжили дослідження утворення наноструктур вуглецю із тривимірного сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом в матриці із пірогенного силіцій діоксиду в присутності нікол хлориду при механічному перемішуванні реакційної суміші на відміну від роботи [15], де було застосовано ультразвукову обробку.

## I. Експериментальна частина

Початковими компонентами були промисловий ацетат целюлози (АЦ) ( $M_v = 30$  тис., вміст зв'язаної оцтової кислоти 53,1 %), поліізоціанат (ПІЦ) марки IsoPMDI92140 (фірма "Elastogran", Німеччина), який є продуктом на основі 4,4'-діфенілметандіізоціанату з високофункційними олігомерами та ізомерами (концентрація NCO-груп складає 31 %, середня функціональність  $\sim 2,7$ ), та нікол хлорид ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (хч). Для формування матриць використовували пірогенний кремнезем (силіцій діоксид) А-300 ( $S_{пит} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (Калуський дослідно-експериментальний завод Інституту хімії поверхні НАНУ), який прожарювали при  $600^\circ\text{C}$ .  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  розчиняли в етанолі, АЦ - в ацетоні, використовували розчини АЦ з концентрацією 1 і 5 г/дл.

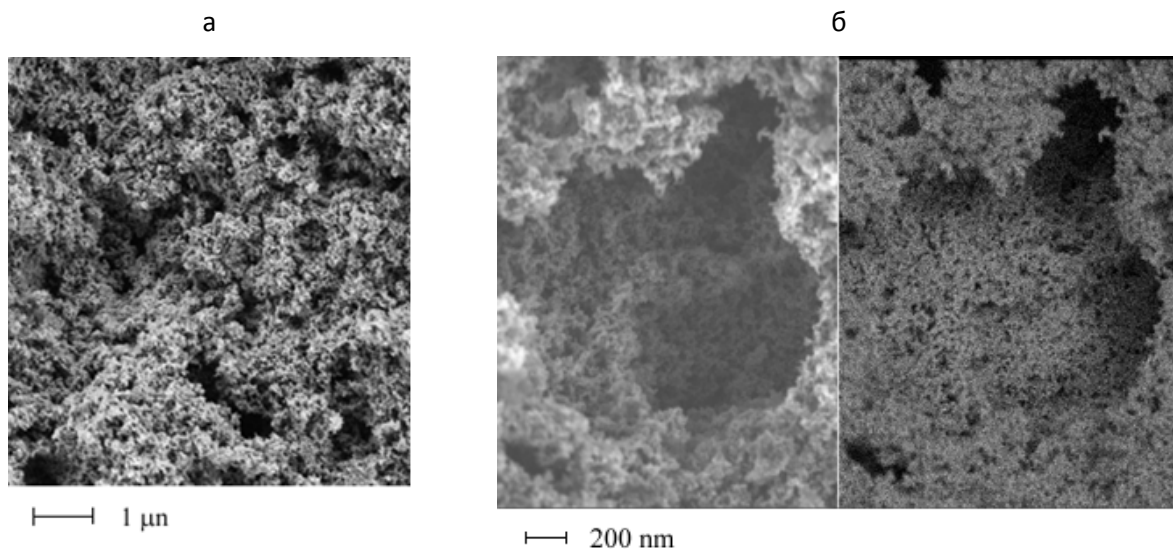
Для одержання сополімеру АЦ з ПІЦ змішували ПІЦ з розчинами АЦ (співвідношення АЦ:ПІЦ=1:2 по масі) та  $NiCl_2$  і відливали пливкі на підкладках з поліетилену. Для утворення сополімеру АЦ з ПІЦ в матриці з силіцій діоксиду одночасно змішували розчин АЦ, ПІЦ (співвідношення АЦ:ПІЦ = 1:2 по масі), розчин нікол хлориду та пірогенний кремнезем, який додавали до одержання однорідного гелю, використовували механічне перемішування зі швидкістю 60 об/хв. Концентрація  $Ni^{2+}$  по відношенню до АЦ в складала 15 мас.%. Всі зразки висушували на повітрі при кімнатній температурі до постійної маси, а потім карбонізували при  $750^\circ\text{C}$  в потоці азоту.

Мікрофотографії СЕМ одержано на електронних мікроскопах Philips FEG SEM-XL30 та Leo Ultra 55 FEG SEM (Zeiss). Для проведення дослідження зразки наносили на двосторонню електропровідну липку стрічку. Прискорююча напруга складала 1,5 - 2,0 кВ. Топографію зразків вивчали в режимі вторинних електронів за допомогою детектору розсіяних електронів с низкою енергією EsB (фільтруючий потенціал 1,3 - 1,5 кВ).

Елементний склад зразків досліджували з застосуванням енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) за допомогою EDX Oxford Inca System на 10 кВ.

## II. Результати та обговорення

NCO-групи, які присутні в ПІЦ, легко вступають в реакцію з гідроксильними групами АЦ і молекулами води, що присутні в кристалогідраті нікол хлориду і ацетоні (його перед використанням не осушували). В результаті цих реакцій утворюється трьохмірний сополімер АЦ з ПІЦ, який є поліуретансечовиною. Якщо реакційна суміш містить силіцій діоксид, то на його поверхні є OH-

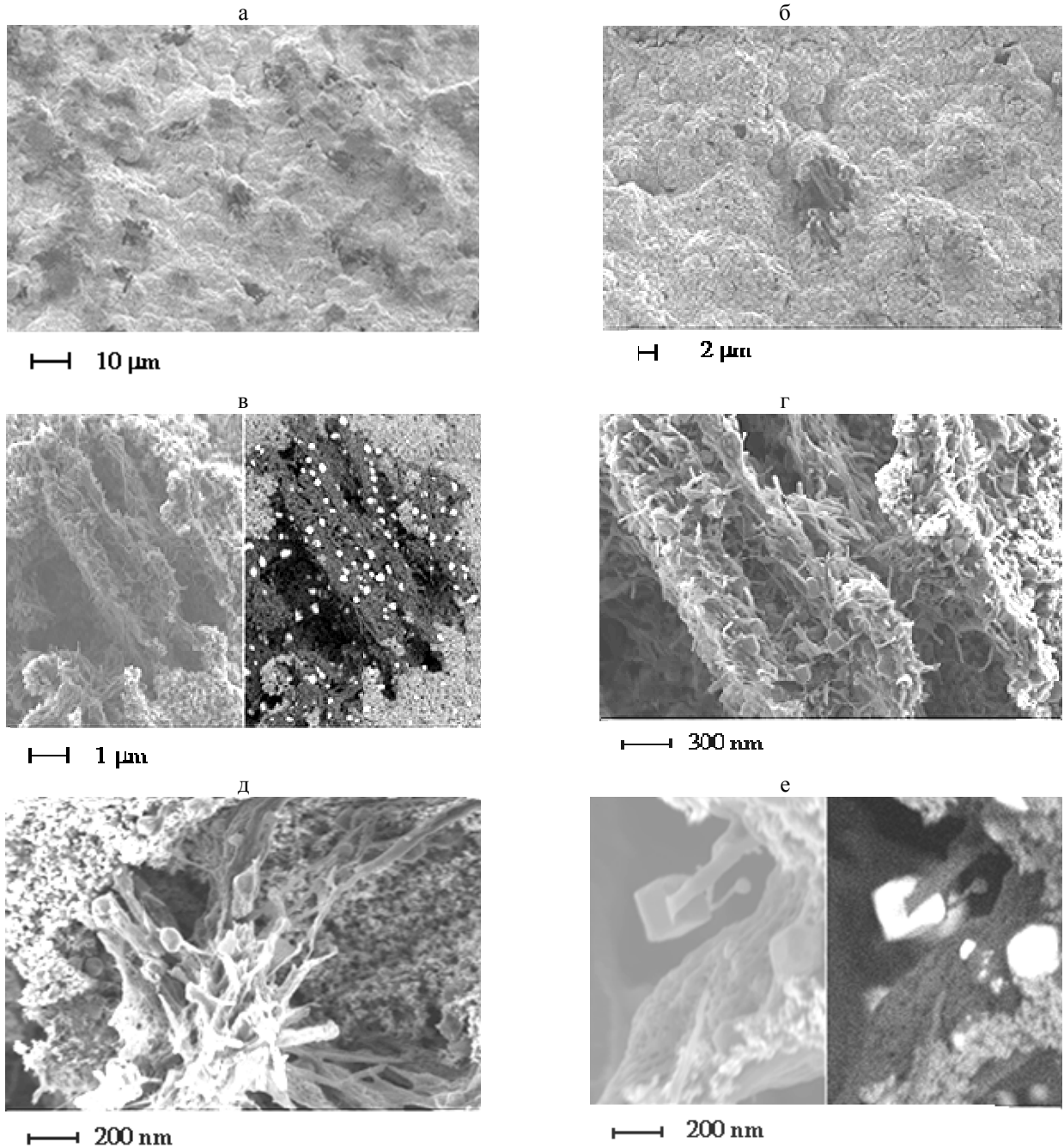


**Fig. 1.** The carbon-composite micro-photographs obtained in the carbonization cellulose acetate copolymer with polyisocyanate in silicon dioxide matrix in the mode of secondary electrons (a, b) and using scattered electron detector with low energy EsB (b). Cellulose acetate concentration was 5 g/d.

групи, тому одержаний сополімер додатково буде хімічно зв'язаний з поверхнею дисперсних частинок [16].

За рахунок процесу самоорганізації (self-assembly) формування сополімеру і матриці із силіцій діоксиду відбувається одночасно, включно з адсорбцією вихідних компонентів і продуктів реакції між ними на поверхні частинок кремнезему. При нагріві одержаного після висушування ксерогелю йде піроліз з утворенням різноманітних форм вуглецю і низькомолекулярних газоподібних сполук. Після карбонізації як плівки, так і масивні зразки набувають чорне забарвлення.

Мікрофотографії карбонізованого в матриці з  $\text{SiO}_2$  сополімеру АЦ с ППЦ представлено на рис. 1. З рис. 1 видно, що зразок композиту представляє собою просторову структуру з розвиненою пористістю із частинок силіцій діоксиду, які покрити шаром нанодисперсного вуглецю. При великому збільшенні видно, що розмір частинок  $\text{SiO}_2$  зріс майже в 4 рази від вихідних 5 нм, на мікрофотографії, яку одержано за допомогою детектору розсіяних електронів з низькою енергією EsB видно, що фазовий склад композиту досить однорідний. Пори є порожнинами різноманітного розміру і форми в об'ємі зразка [17-18].



**Fig. 2.** The carbon-composite micro-photographs obtained in the carbonization of carbon-composite copolymer with polyisocyanate in matrix of silicon dioxide in the presence of Nicolchloride in secondary electrons mode (a-f) and using scattered electron detector with some energy EsB (a, e). The polyisocyanate concentration was 5 g/d.

Процес утворення сополімеру в матриці  $\text{SiO}_2$  з ПЩ та розчину АС в присутності нікол хлориду, який вводили у вигляді розчину в етанолі, є особливим саме наявністю в реакційній суміші додаткової органічної речовини, яка реагує з ПЩ - етанолом. Етанол не тільки не змішується з полімероутворюючими компонентами, але і його ОН-групи реагують з NCO-групами ПЩ з обривом зростаючого полімерного ланцюга. Внаслідок цього в зростаючої розгалуженої полімерної сітці утворюються області, в яких локалізовано етанольний розчин нікол хлориду і куди дифундує вуглекислий газ, що виділяється при реакції NCO-груп ПЩ з водою. Цей газ залишається у формованій структурі у вигляді бульбашок, утворюючи первинну порову структуру. Стінки таких пор збагачені фрагментами полімерної сітки, що утворюються з ПЩ. Так як процес перемішування був зупинений після отримання візуально однорідної суміші компонентів, то після затвердіння реакційної суміші було одержано спінений композит з візуально фіксованою пористістю. Якщо перемішування суміші

робити ультразвуком, то ступінь диспергування зростає і розмір пор зменшується, що ми спостерегли раніше [15].

Для визначення топографії та складу композиту на рис. 2 представлено в різному масштабі мікрофотографії вуглецьвмісного композиту, який було одержано з АЦ (концентрація розчину 5 г/дл) та ПЩ в матриці силіцій діоксиду в присутності  $\text{NiCl}_2$ . З рис. 2, в-2, д видно, що в порах композиту спостерігається локальне концентрування піровуглецю у вигляді пластинчато-стрічкових і волокнистих структур. Розмір цих утворень коливається від декількох нм (товщина) до декількох мкм (довжина). Продукти піролізу, що утворюються при карбонізації полімерно-органічних складових композиту, відновлюють  $\text{Ni}^{2+}$  до металевого Ніколу, який утворює кристали розміром до 200 нм (рис. 2, в-2е) і є каталізатором для утворення наноструктурованого вуглецю. Карбонізація відбувалася при температурі 750 °С, тому розмір піровуглецевих структур дуже сильно залежить від розміру частинки каталізатору. У результаті

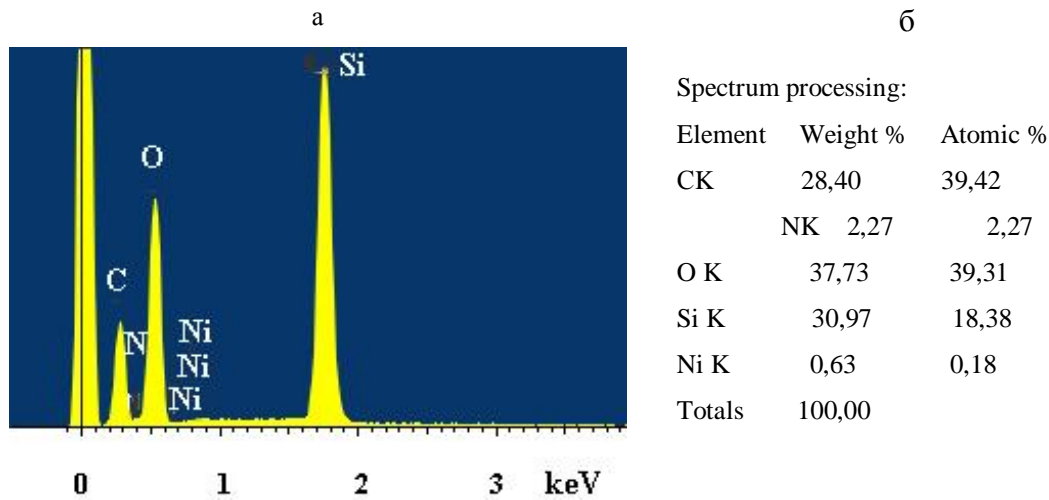


Fig. 3. EDRS spectrum (a) and composition (b) of carbon-composite obtained in the carbonization cellulose acetate copolymer of polyisocyanate in silicon dioxide matrix in the presence of chloride Nicol. The polyisocyanate concentration was 5 g / dL.

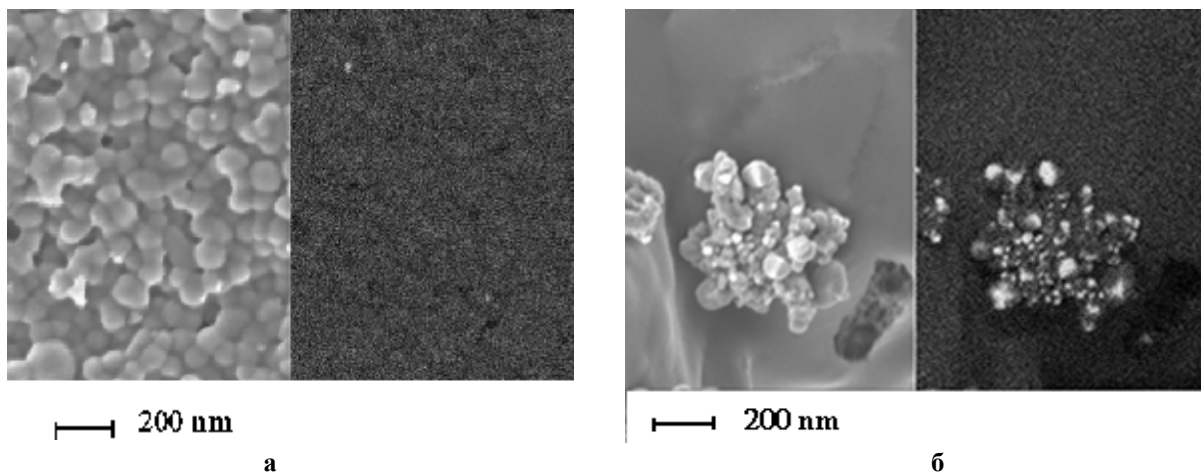


Fig. 4. Micro-photo of films that obtained at carbonization cellulose acetate copolymer with polyisocyanate in the presence of chloride Nicol mode of secondary electrons (a, b) and using scattered electron detector with low energy EsB (a, b). The cellulose acetate concentration was 1 (a) and 5 (b) g / d.

взаємодії продуктів піролізу з металевим Ніколом утворюється зародок карбонової фази, що має розмір, близький до розміру кристалу Ніколу, його частинка не встигає накопичити кількість вуглецю, необхідну для досягнення ступеня пересичення, відповідної для утворення зародка з меншим, ніж у каталізатора, розміром [19-20]. Це в кінцевому результаті призводить до того, що розмір зростаючих вуглецевих структур відповідає розміру частинок каталізатору - утворюються протяжні стрічкові структури вуглецю, які ростуть з граней кристалу Ніколу, та ниткоподібні з менших ніколових частинок (рис. 2,е), а вся пора заповнюється шарувато-пластинчастим піровуглецем.

При використанні для синтезу сополімеру АС з ПЦ в матриці з  $\text{SiO}_2$  розчину АС з концентрацією 1 г/дл, як в присутності нікол хлориду, так і без нього, утворюються пористі карбонізати, що представляють собою остов з силіцій діоксиду з нанесеним на нього вуглецем. У карбонізаті з нікол хлоридом подекуди зустрічаються включення металевого Ніколу. Такий результат пояснюється тим, що в наданих зразках концентрація розчинника – ацетону – в 5 разів більше по відношенню до  $\text{SiO}_2$ , ніж при використанні розчину АЦ з концентрацією 5 г/дл, тому, мабуть, вуглець, який утворюється, більш рівномірно розподіляється по масі зразка і об'ємна концентрація його і Ніколу недостатня для утворення нанониток або пластинчастих структур вуглецю (хоча по масі співвідношення ПЦ:АЦ: $\text{Ni}^{2+}$  таке саме, як і при використанні АЦ з концентрацією 5 г/дл).

На рис. 3 наведено результати вивчення складу вуглецьвмісного композиту методом ЕДРС, з якого видно, що він майже на третину складається з Карбону, а також містить Силіцій, Оксиген, Нітроген та Нікол. Сумарна атомна концентрація Силіцію та Оксигену співпадає зі складом  $\text{SiO}_2$ . Наявність Нітрогену обумовлена залишками від карбонізації продуктів реакцій за участю ПЦ при формуванні його сополімеру.

На рис. 4 представлено мікрофотографії плівок, які було одержано при карбонізації сополімеру АЦ з ПЦ з різної вихідної концентрацією АЦ в присутності нікол хлориду. З рис. 4 видно, що плівки представляють собою щільні зразки без поруватості

(внаслідок низької товщини реакційної суміші на підкладинці вуглекислий газ встигає до отвердіння композиту відділитися з плівки у повітря). При використанні розчину АЦ з концентрацією 1 г/дл карбонізована плівка складається з вуглецевих глобул (рис. 4,а). Такий результат можна пояснити збільшенню концентрації ацетону в порівнянні з розчином АЦ при 5 г/дл, внаслідок чого сополімер знаходився у розчиннику у вигляді дисперсії, при концентрації 5 г/дл плівка у такому ж масштабі виглядає досить щільною (рис. 4,б). Обидва зразки, скоріше всього, складаються виключно з скловуглецю. Із нікол хлориду при піролізі утворився металевий Нікол у вигляді поодиноких включень (4,а) та друз з кристалів (4,б) [15-18]. Тобто ніякого особливого інтересу і властивостей ці піровуглецеві зразки не мають.

Таким чином, в результаті проведеної роботи було розроблено простий та енергетично низьковитратний метод синтезу комплексного вуглець-кремнеземного наноматеріалу, який можна використовувати в якості сорбенту,  $\text{Ni/C/SiO}_2$  каталізатору або носія для іншого металевовмісного каталізатору.

## Висновки

Карбонізацією сополімеру ацетату целюлози і полізоціанату в матрицях з пірогенного кремнезему в присутності нікол хлориду синтезовано вуглецьвмісні наноккомпозити, що містять в своєму складі структури піровуглецю у вигляді пластинчато-стрічкових та волокнистих структур та металеві наночастинки Ніколу. На структуру і склад композиту можна впливати, якщо змінювати об'ємну концентрацію полімероутворюючих компонентів. Розмір вуглецевих утворень коливається від декількох нм (товщина) до декількох мкм (довжина), а частинок Ніколу від декількох до 200 нм.

*Автори висловлюють подяку П. Енокссону (Chalmers University of Technology, Гетеборг, Швеція) за підтримку в проведенні досліджень методом СЕМ та ЕДРС.*

- [1] S. Iijima, Nature. 354, 56 (1991).
- [2] J.M. Schnorr, T. M. Swager, Chem. Mater. 23, 646 (2011).
- [3] L.F. Sharanda, Y.Y. Khomunyk, Y.V. Rassukana, O.A. Yegorov, L.S. Lysyuk, V.M. Ogenko, S.V. Volkov, P.P. Ony'sko, Curr.Green Chem. 2(3) 306 (2015).
- [4] Ju.S. Nechaev., O.K. Alekseeva, Uspehi himii. 73(12), 1308 (2004).
- [5] A.P. Soldatov, I.A. Rodionova, E.I. Shkol'nikov, O.P. Parenago, V.V. Volkov, Zhurn. fiz. him. 78(9), 1659 (2004).
- [6] Ju.D. Tret'jakov, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev, Uspehi himii. 73(9), 974 (2004).
- [7] V.S. Komarov, Adsorbenty: voprosy teorii, sinteza i struktury (Belaruskaja navuka, Minsk, 1997).
- [8] T. Takeichi, Y. Eguchi, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, M. Inagaki, Carbon. 37(4), 569 (1999).
- [9] T. Kyotani, Bull. Chem. Soc. Jpn. 79(9), 1322 (2006).
- [10] B. Goodell, X. Xie, Y. Qian, G. Daniel, M. Peterson, J. Jellison, J.Nanoscience and Nanotechnology. 8, 2472 (2008).
- [11] J. Qu, C. Luo, Q. Cong, X. Yuan, Environ. Chem. Lett. 10, 153 (2012).

- [12] Z. Kang, E. Wang, B. Mao, Z. Su, L. Chen, L. Xu, Nanotechnology. 16, 1192 (2005).
- [13] S. Paul, S. K. Samdarshi, New Carbon Materials. 26, 85 (2011).
- [14] O. Naboka, R. Campesi, F. Dolci, A. Sanz-Velasco, L. Dubrovina, V. Ogenko, M. Bielewski, P. Moretto, P. Gatenholm, P. Enoksson, 15th European Conference on composite materials (ECCM15) (Venice, Italy, 2012), Article ID 1052, 1.
- [15] L. Dubrovina, O. Naboka, V. Ogenko, P. Gatenholm, P. Enoksson, J. Mater. Sci. 49(3), 1144 (2014).
- [16] Dzh. Saunders, K. Frish, Himija poliuretanov ( Mir, Moskva, 1968).
- [17] V. O. Dimarchuk, V. M. Ogenko, O. V. Naboka, L. V. Dubrovina, Ja. V. Zaulichnij, O. Ju. Hizhun, Dop. NAN Ukraїni. 8, 83 (2008).
- [18] R. Ajler, Himija kremnezema: Per. s angl. (Mir, Moskva, 1982).
- [19] V. V. Chesnokov, R. A. Bujanov, Serija: Kriticheskie tehnologii. Membrany. 4, 75 (2005).
- [20] Je. G. Rakov, Ros. him. zhurn. 48, 12 (2004).

V. V. Goncharuk<sup>1</sup>, V. M. Ogenko<sup>2</sup>, L. V. Dubrovina<sup>1</sup>, D. D. Kucheruk<sup>1</sup>,  
O. V. Naboka<sup>2</sup>, I. V. Dubrovin<sup>3</sup>

## Synthesis of Carbon-Silica Nanomaterials by Carbonization of Cellulose Acetate and Polyisocyanate Copolymer

<sup>1</sup>Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water of the National Academy of Sciences of Ukraine, prosp. Akademik Vernadsky 42, 03680, Kyiv-142 Ukraine

<sup>2</sup>Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, prosp. Akademik Palladin 32/34, 03680, Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, General Naumov str. 17, 03680, Kyiv, Ukraine

Cellulose acetate and polyisocyanate copolymer synthesized by mechanical mixing of cellulose acetate, polyisocyanate and fumed silicon dioxide in the presence of nickel chloride was carbonized in silicon dioxide template. Copolymer and silicon dioxide template were formed simultaneously. Composite structure and composition was studied with SEM and EDS. SEM showed that porous carbonaceous nanomaterial was synthesized. Formed carbon is represented by coating on silicon dioxide, layered ribbon-like and fibrous structures in template pores with size from several nm (thickness) to several microns (length). Metallic nickel crystals up to 200 nm in size were fabricated in composite pores from Nickel chloride by reduction of Ni<sup>2+</sup> with products of pyrolysis of organic compounds.

**Key words:** carbon-silica nanomaterials, polyisocyanate, cellulose acetate, fumed silica, nickel chloride, carbonization.