

УДК 537.311.677.541.13;547.622.369

**Б.А.СЕРИКБАЕВ., М.Ж. ЖУРИНОВ., С.В.ИМАНАЛИЕВА.,  
А.Б КУМИСБЕКОВА, Р.Б УМИРЗАКОВ., В.П.ГРИГОРЬЕВА**

## **НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОКСУЙСКОГО ТАУРИТА И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ**

Проведены исследования по синтезу нанокомпозитов на основе Коксуйского шунгита, металлов и полиэтиленгликоля методом пиролиза при 600°, 1000°C и изучены их физико-химические характеристики. Установлено, что размер наночастиц составляет 5-40 нм.

Впервые отчетливо концепция наноматериалов была сформулирована Г.Глейтером [1], который ввел в научный обиход и сам термин. Главный акцент был сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах как основе для существенного изменения свойств твердых тел путем модификации структуры и электронного строения, так и в результате новых возможностей легирования элементами независимо от химической природы и атомных размеров.

В работах [2.3] был предложен метод получения наноматериалов, заключающийся в сочтании изготовления ультрадисперсных порошков путем испарения – конденсации при высоких давлениях, что обеспечивало получение дискообразных образцов диаметром до 10-20мм и толщиной до 0,1- 0,5 мм. Исключение контакта с окружающей средой было крайне важным для получения высокочистых объектов исследования.

Для достижения заданных свойств в полимерные композиты вводят различные вещества-ингибиторы, антиоксиданты, наполнители [4]. В случае нанокомпозитов в полимерную матрицу вводят материалы, состоящие из неорганических наночастиц (оксидов, силикатов, карбидов и т.д.).

Для создания полимерных нанокомпозитов используют также природные неорганические структуры, такие как монтмориллонит [5, 6], вермикулит [7], каолин, сапонит [8]. Неорганические катионы внутри прослоек могут защищаться другими катионами. Модифицированные глины лучше совмещаются с полимерами и образуют слоистые полимерные композиты [9].

Посредством введения глины, активированного угля в полимерную матрицу, удается улучшить термическую стабильность и механические свойства полимеров. Достигается это bla-

годаря объединению комплекса свойств органического (легкость, гибкость, эластичность) и неорганического (прочность, теплостойкость, химическая устойчивость) материалов [6,10].

Для углеродистого шунгита выявлен ярко выраженный диамагнитный эффект при 90-150 ° К. В работе [11] определены условия и направления глубинной модификации углеродистого вещества шунгитовых пород и получены новые наноразмерные материалы на их основе.

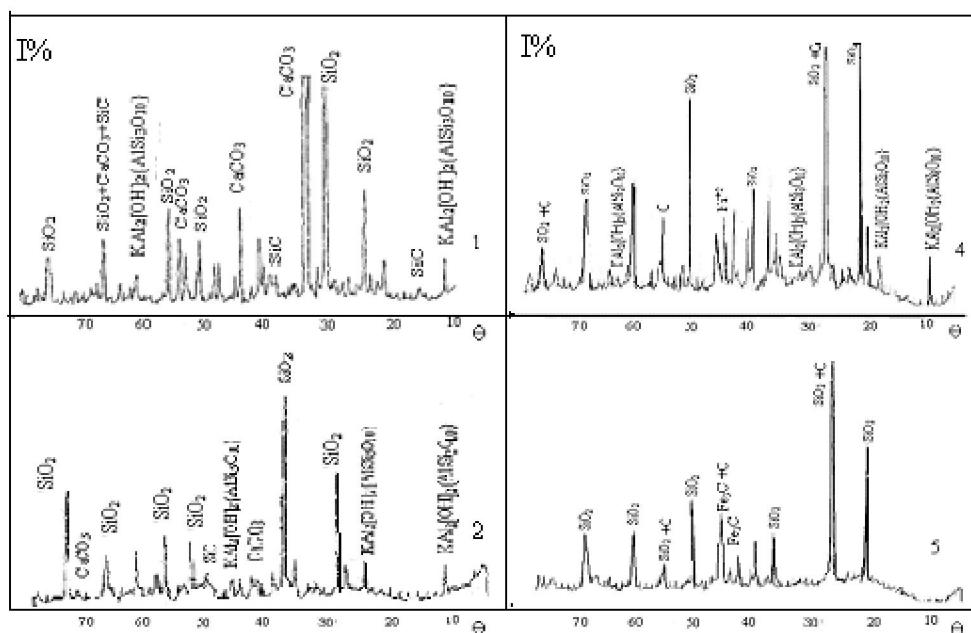
### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

На территории Казахстана имеется крупное месторождение шунгита (таурита) Коксу. Специалисты оценивают его запасы в 1млрд. тонн. Шунгитовые породы представляют собой уникальный неорганический природный минерал на основе углерода и минеральных компонентов.

Основная масса шунгита представлена некристаллическим углеродом, определяющей особенностью которого является глобуллярная структура, такое строение позволяет рассматривать его как природный композиционный материал, обладающий уникальными сорбционными, катализитическими свойствами.

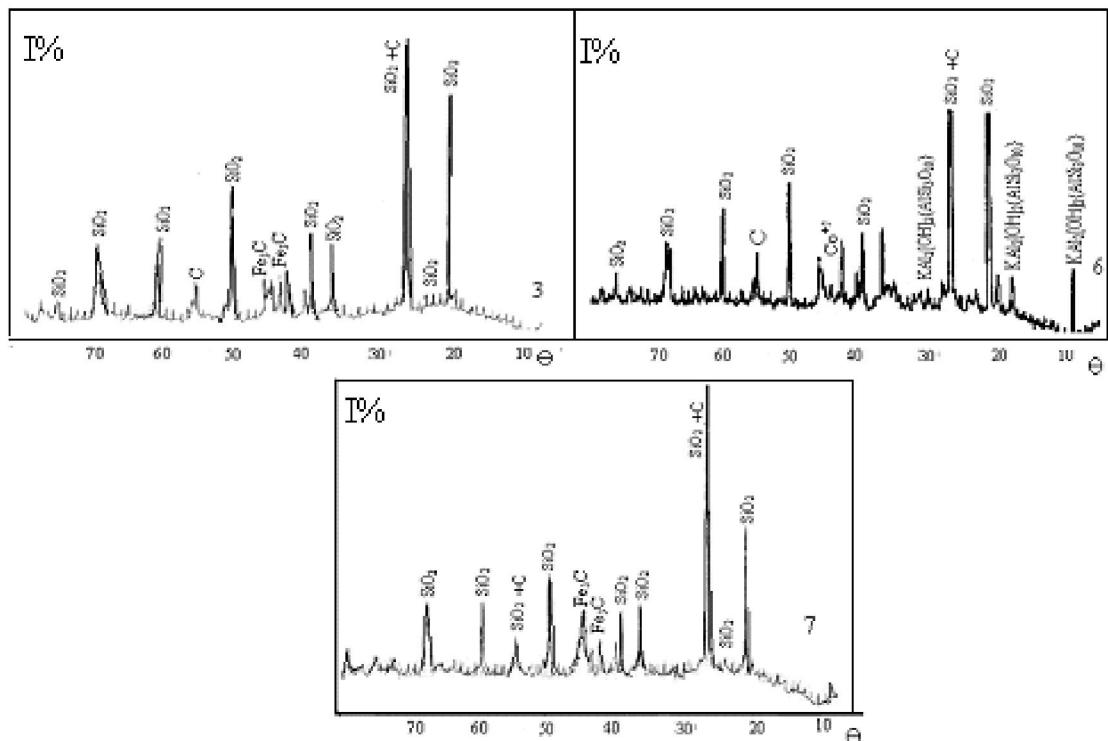
Цель работы – пиролитическая модификация шунгита (таурита) Коксуйского месторождения для получения наноструктурированного композиционного материала с электропроводящими свойствами для применения в качестве электродного материала.

В настоящей работе исследовано получение наноматериала на основе природного минерала шунгита (таурита) Коксуйского месторождения + никель(кобальт) + полиэтиленгликоль (ПЭГ) путем пиролиза при температурах 600°, 1000 ° С в токе аргона без доступа кислорода.



1- исходный шунгит; 2-шунгит при 600°; 3-шунгит при 1000°; 4-Ш+ПЭГ+Ni<sup>2+</sup> при 600°; 5-Ш+ПЭГ+Ni<sup>2+</sup> при 1000°; 6-Ш+ПЭГ+Co<sup>2+</sup> при 600 °; 7- Ш+ПЭГ+Co<sup>2+</sup> при1000°C

Рис. 1. Рентгенограммы тауриита Коксуйского месторождения и нанокомпозитов, полученных пиролизом при различных температурах.



Навеску шунгита соединяли с растворенной солью металла (никеля или кобальта) и перемешивали в течение 1 часа, затем в полученную смесь добавляли полиэтиленгликоль (200) и пе-

ремешивали еще 1 час. Суспензию центрифугировали, отделяли жидкую фазу от твердой и высушивали при комнатной температуре до полного высыхания.

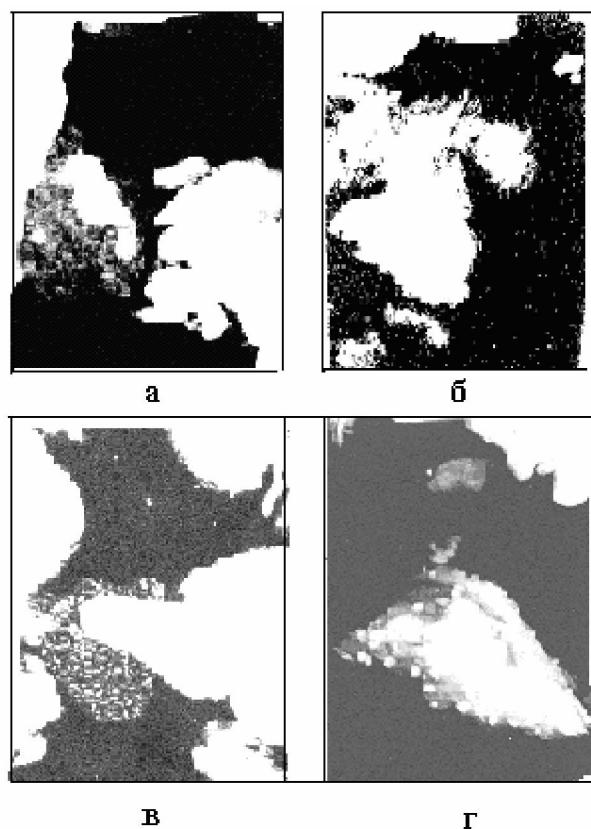


Рис. 2. Результаты электронной микроскопии на ЭМ-125 термомодифицированного Коксуского шунгита +  $\text{Ni}^{+2}$  ( $\text{Co}^{+2}$ ) + полиэтиленгликоль в токе аргона при  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$

Термообработка в инертной среде не приводит к изменению структурных параметров шунгитового углерода. Присутствие полиэтиленгликоля обеспечивает равномерность распределения тауриата в объеме матрицы.

Исследование структуры образцов наноструктурированных композитов выполняли с помощью дифрактометра ДРОН -4-07 в режиме 25 кВ, 25 мА с использованием трубки с кобальтовым (Со) анодом. Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом сравнения. Найденных по экспериментальным данным межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей соответствующих линий рентгенограммы сравнивали с табличными данными этих величин, приведенными в американской рентгенографической картотеке стандартов JCPDS [12].

Фотографии образцов нанокомпозитов снимали на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ 125 К. /Производство СССР. 1990 года выпуска/.

Образцы полученных наноструктурированных композитов были исследованы методом рентгенофазового анализа (рис.1)

При сравнении дифрактограмм исходного тауриата, таурит-ПЭГ-никель, таурит-ПЭГ-кобальт при комнатной температуре и таурит-ПЭГ-никель, кобальт, полученных путем пиролиза в токе аргона при  $600^{\circ}\text{C}$ , видно, что в системе таурит-ПЭГ-никель, кобальт без пиролиза рефлексы, относящиеся к ПЭГу не обнаружены, присутствие линии интенсивностей, характерные для тауриата, но со значительными увеличениями импульсов, характерных для кварца с рефлексами 3,34; 4,26; 2,45; 1,54 Å, мусковита  $\text{KAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  с рефлексами 10,0; 5,0; 4,5 Å, диопсида  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  в то же время появились новые фазы, характерные для  $\text{Ni}^{+2}$  - 2,04 Å и для  $\text{Co}^{+2}$  - 2,06 Å. Особо следует отметить, что при пиролизе тауриата при  $600^{\circ}\text{C}$  появились рефлексы карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  - 2,01; 2,06; 1,98 Å, а также углерода 3,35; 2,03; 1,67 Å.

При рассмотрении дифрактограмм с композитами таурит-ПЭГ-никель, таурит-ПЭГ-кобальт, полученными в токе аргона при  $1000^{\circ}\text{C}$  (рисунки 4 и 6) было обнаружено исчезновение линий интенсивностей кальцита, мусковита, но резко обозначились импульсы кварца и исчезли импульсы, характерные для никеля и кобальта, но присутствуют рефлексы, отвечающие за  $\text{Fe}_3\text{C}$  - 2,01; 2,06; 1,98 Å, а также углерода 3,35; 2,03; 1,67 Å. Появление рефлексов карбида железа можно объяснить тем, что при  $1000^{\circ}\text{C}$  происходит частичное разрушение структуры шунгита и восстановление железа углеродом.

Так, в работе [11] при исследовании шунгитовых пород Карелии Ковалевский В.В. установил, что при высокотемпературном пиролизе шунгита минеральные компоненты образуют микрокристаллы, инкапсулированные в углеродистую оболочку, а также показал наличие корреляции во взаимной ориентации слоев в кристаллах и переходных областях углеродистого вещества, которые могут трансформироваться в гиперフルлереновые структуры – нанодисперсные частицы.

Что касается исчезновения рефлексов ионов металлов никеля и кобальта при нагреве тауриата с полиэтиленгликолем при  $1000^{\circ}\text{C}$ , по-видимому, здесь имеет место образование, так называемой сферы (клубка) с полимерной оболочкой, внутри

которой находится металл, и поэтому он не проявляется на поверхности композита, поскольку полимерная матрица рентгеноаморфна.

Полученные результаты позволяют констатировать, что можно синтезировать нанодисперсные материалы с заданными свойствами, индивидуально подбирать необходимые параметры.

Нами были получены фотографии поверхностей наноматериалов.

Образцы исследовались при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К методом съемки на просвет в виде сухих суспензий (рис. 2 а,б,в,г)

На рис.2 представлены образцы нанокомпозиционных материалов: шунгит+Ni<sup>+2</sup>+полиэтиленгликоль, термообработанных при 600°C, 1000°C (а,б); шунгит+Со, термообработанных при 600°C, 1000°C (в,г)

Частички металлического никеля наблюдаются в виде локализованных скоплений, очевидно, на поверхности полимерных пленок размером 3,5-5,0 нм.

Микродифракционная картина представлена симметричными рефлексами, располагающимися по кольцам и соответствует Ni<sup>+2</sup> (JCPDS, 4-850).

В образце шунгит-Со<sup>+2</sup>-полиэтиленгликоль присутствует два типа скопления мелких плотных частиц. К первому типу относятся мелкие плотные частицы с минимальными размерами от 50 до 200 Å (5-20 нм).

Микродифракционная картина представлена рефлексами, располагающимися по кольцам, и соответствует Со в модификации (ICPDS, 5-727).

После прогрева до 1000°C ( фотография-г) в образце обнаружена только одна модификация Со (ICPDS, 5-727) в виде частиц окружной формы и приобретающий признаки кубической огранки размером до 400 Å ( 40 нм).

Методом электронной микроскопии было отчетливо установлено, что при термообработке композитов шунгит-никель-ПЭГ, шунгит-кобальт-ПЭГ при 600°C на фотографиях отчетливо видны капсулы, состоящие из пленки полиэтиленгликоля, внутри которых обнаружаются частицы металла никеля и кобальта, при пиролизе 1000°C картина меняется, а именно, частички металлов равномерно разбросаны на поверхности шунгита. Размеры наночастиц составляют 5-40 нм.

Полученные результаты позволяют констатировать, что уникальная природа углеродной связи Коксусского шунгита позволяет образовывать интересныеnanoструктуры и существует возможность использования нанодисперсных материалов с заданными свойствами для многофункционального применения в производстве.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gleiter H. Deformation of Polycrystals // Proc. of 2<sup>nd</sup> Riso Symposium on Metallurgy and Materials Sciense .Roskide . 1981. P. 15-21.
2. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос.хим.ж.- 2002. Т.XLVI. № 5. С.50-56.
3. Дробот Д.В., Щеглов П.А., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н. Получение и структура и свойства наноматериалов на основе редких элементов III –VII групп // Неорган.материалы. 2007. Т.43. № 5. С.55-573.
4. Микитаев А.К., Караджян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокомпозитные полимерные материалы на основе органоглин // Исследовано в России. 2004. С.912-922.
5. Андриевский Р.А.Перспективные материалы// Успехи химии. 2001. №6. С.5-11.
6. Талуца Г.Г., Носкова Н.И. Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов .Екатеринбург: УрО РАН, 1997.157 с.
7. Талуца Г.Г., Носкова Н.И.Структура и свойства нанокристаллических сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 402 с.
8. Ильинский А.И. Структура и прочность слоистых и дисперсноупрочненных пленок М.: Металлургия, 1986. 148 с.
9. Морозов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. М.:Атомиздат,1997. 264 с.
10. Нанотехнологии в России : мнение экспертов. М: 2006. 330c.
11. Ковалевский В.В. Углеродистое вещество шунгитовых пород: структура, генезис, классификация: автореф. ... докт.геолг.минер.наук: 25.00.05. Сыктывкар. 2007. 37c.
12. Anderson R. Экспериментальные методы исследования катализа. - М. 1972. 480 с.

## Резюме

Пиролиз әдісімен 600, 1000°C температурада ПЭГ, металдар мен Көксү шунгитінің негізінде нанокомпозиттердің синтезі бойынша зерттеу жұмыстары жүргізілді және олардың физика-химиялық сипаттамалары анықталды. Нанобөлшектердің өлшемі 5-30 нм-ге сәйкес келді.

АО « Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского» МОН РК,  
г.Алматы  
Поступила 09. 09. 2009 г.