

## НИКЕЛЬ-ГРАФЕНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ МАГНИЯ И СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Б.П. Тарасов, А.А. Арбузов, А.А. Володин, С.А. Можжухин, М.В. Клюев

Борис Петрович Тарасов \*, Артем Андреевич Арбузов, Алексей Александрович Володин, Сергей Александрович Можжухин

Лаборатория водород-аккумулирующих материалов, Институт проблем химической физики РАН, просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, Российская Федерация, 142432

E-mail: tarasov@icp.ac.ru \*

Михаил Васильевич Клюев, Сергей Александрович Можжухин

Биолого-химический факультет, Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, Российская Федерация, 153025

E-mail: klyuev@inbox.ru

*Приведены результаты работ по получению графеноподобных наноматериалов (ГПМ) восстановлением оксида графита (ОГ), приготовлению никель-графеновых катализаторов и формированию углерод-графеновых и магний-графеновых композитов. Определены оптимальные условия приготовления и функциональные характеристики полученных материалов. Приготовлены никель-графеновые композиты (Ni/ГПМ), содержащие от 5 до 25 мас.% наночастиц Ni размером 2–5 нм. Установлено, что такие композиты являются эффективными катализаторами гидрирования магния. Они использованы для создания магниевых водород-аккумулирующих материалов с обратимой емкостью более 6,5 мас.% водорода. Добавка Ni/ГПМ способствует увеличению скорости гидрирования Mg за счет высокой каталитической активности наноразмерного Ni в реакции диссоциации молекул H<sub>2</sub>, а покрытие ГПМ высокодисперсных частиц MgH<sub>2</sub> сохраняет субмикронный размер образующихся при дегидрировании частиц Mg и обеспечивает высокую теплопроводность композитов Mg/MgH<sub>2</sub>+Ni/ГПМ. Определено, что в композитах MgH<sub>2</sub> + Ni/ГПМ наряду со стабильной α-фазой MgH<sub>2</sub> содержится метастабильная γ-фаза MgH<sub>2</sub>, что приводит к снижению температуры дегидрирования на ~50 °С. С использованием Ni/ГПМ катализаторов синтезированы углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ) на поверхности графеноподобных структур. Каталитическое разложение C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на Ni/ГПМ при температурах 500–700 °С приводит к образованию УНВ на поверхности ГПМ, а разложение CH<sub>4</sub> при 900 °С – УНТ. Образующиеся УНТ и УНВ имеют диаметр в пределах от 5 до 20 нм, а длина увеличивается от 5 до 300 нм с ростом продолжительности синтеза от 1 до 60 мин. Такие трехмерные структуры имеют высокую удельную поверхность и привлекательны в качестве сорбентов газов и носителей металлических катализаторов.*

**Ключевые слова:** оксид графита, графеноподобный материал, катализатор, композит, водород, металл, гидрид, углеродное нановолокно, углеродная нанотрубка, трехмерная наноструктура

## NICKEL-GRAPHENE CATALYST FOR MAGNESIUM HYDROGENATION AND FOR CARBON NANOSTRUCTURES SYNTHESIS

**B.P. Tarasov, A.A. Arbuzov, A.A. Volodin, S.A. Mozhzhukhin, M.V. Klyuev**

Boris P. Tarasov \*, Artem A. Arbuzov, Alexei A. Volodin, Sergey A. Mozhzhukhin

Laboratory of Hydrogen Storage Materials, Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Acad. Semenov ave., 1, Chernogolovka, 142432, Russia

E-mail: tarasov@icp.ac.ru \*

Mikhail V. Klyuev, Sergey A. Mozhzhukhin

Faculty of Biology and Chemistry, Ivanovo State University, Ermak st., 39, Ivanovo, 153025, Russia

E-mail: klyuev@inbox.ru

*The results of obtaining graphene-like nanomaterials (GLM) by reduction of graphite oxide, preparation of nickel-graphene catalysts and formation of carbon-graphene and magnesium-graphene composites are presented. The optimal preparation conditions and the functional characteristics of the obtained materials are determined. The method described in this work makes possible to obtain nickel-graphene composites (Ni/GLM) containing 5–25 wt.% of Ni nanoparticles of size 2–5 nm. Such composites are effective catalysts for the hydrogenation of magnesium. They were used to create hydrogen storage materials on magnesium base with a reversible capacity more 6.5 wt.% of hydrogen. The addition of Ni/GLM promotes an increase in the rate of Mg hydrogenation due to the high catalytic activity of nanoscale Ni in the dissociation of H<sub>2</sub> molecules, and the coating of the fine particles of MgH<sub>2</sub> with the GLM retains the submicron size of the Mg particles formed during dehydrogenation and ensures high thermal conductivity of the Mg/MgH<sub>2</sub> + Ni/GLM composites. It was determined that in MgH<sub>2</sub> + Ni/GLM composites, along with the stable α-phase of MgH<sub>2</sub>, a metastable γ-phase of MgH<sub>2</sub> contains, which leads to a decrease in the dehydrogenation temperature by ~ 50 °C. Using Ni/GLM catalysts, carbon nanotubes (CNT) and nanofibers (CNF) on the surface of graphene-like structures were synthesized. The catalytic decomposition of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on Ni/GLM at temperatures of 500–700 °C leads to the formation of CNF on the surface of the GLM, and the decomposition of CH<sub>4</sub> at 900 °C – with the formation of CNT. The CNT and CNF formed have a diameter in the range from 5 to 20 nm, and the length increases from 5 to 300 nm with rise of synthesis duration. Such three-dimensional structures have a high specific surface area and are attractive as sorbents of gases and carriers of metal catalysts.*

**Key word:** graphite oxide, graphene-like material, catalyst, composite, hydrogen, metal, hydride, carbon nanofiber, carbon nanotube, 3D nanostructure

### Для цитирования:

Тарасов Б.П., Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А., Ключев М.В. Никель-графеновый катализатор гидрирования магния и синтеза углеродных наноструктур. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 43–46.

### For citation:

Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Mozhzhukhin S.A., Klyuev M.V. Nickel-graphene catalyst for magnesium hydrogenation and for carbon nanostructures synthesis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 43–46.

### ВВЕДЕНИЕ

Графеноподобные материалы (ГПМ) представляют собой один или несколько слоев, состоящих из шестичленных углеродных колец, соединенных *sp*<sup>2</sup>-гибридизованными связями в гексагональную двумерную решетку. Благодаря большой

удельной поверхности (500–2000 м<sup>2</sup>/г) ГПМ рассматриваются в качестве перспективного носителя наноразмерных металлических и металлоксидных катализаторов [1, 2]. Одной из задач в настоящее время является разработка легко масштабируемых методов равномерного закрепления металлических наночастиц на поверхности ГПМ.

В данной работе описан способ получения никель-графеновых композитов, а также примеры их использования в качестве катализаторов гидрирования магния и синтеза углеродных наноструктур.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оксид графита (ОГ) получали окислением природного графита  $\text{KMnO}_4$  в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [3]. Никель-графеновые (Ni/ГПМ) катализаторы готовили одновременным восстановлением ОГ и никеля(II) в токе водорода при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  из композита  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$  [4]. Гидрирование Mg и магниевых-графеновых композитов проводили механохимической обработкой в планетарно-шаровой мельнице при давлении водорода 3,0 МПа. Устойчивость водород-аккумулирующих характеристик Mg и композитов Mg+Ni/ГПМ при повторении циклов гидрирование-дегидрирование исследовали волюметрическим методом [5]. Процесс дегидрирования осуществляли при давлении 0,10 МПа и температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , гидрирования – при 0,55 МПа и температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Каталитический синтез углеродных наноструктур проводили аналогично разложению углеводородов на порошках Ni [6]. Для этого поток смеси газов  $\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$  или  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  пропускали над никель-графеновым катализатором, помещенным в горизонтальный реактор проточного типа, при температуре  $500\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ . Время синтеза варьировали в интервале от 1 до 60 мин.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании в токе водорода при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  композит  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$  восстанавливается с образованием никель-графенового композита, в котором частицы Ni размером 2-5 нм равномерно распределены на поверхности ГПМ (рис. 1).

Композиты Ni/ГПМ, содержащие от 5 до 25 мас.% Ni, исследованы в качестве катализатора гидрирования магния механохимическим методом под давлением водорода 3,0 МПа.

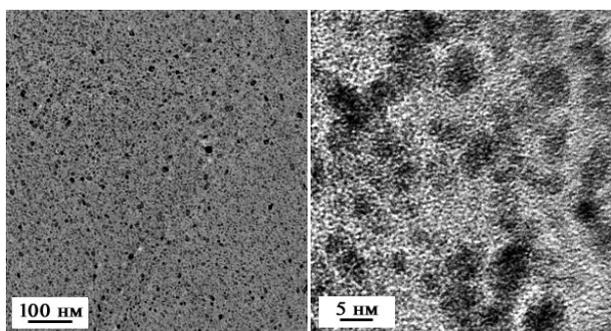


Рис. 1. Микрофотографии композита Ni/ГПМ, содержащего 25 мас.% Ni

Fig. 1. TEM image of Ni/GLM composite with 25 wt.% of Ni

Определено, что в композитах  $\text{MgH}_2 + \text{Ni}/\text{ГПМ}$  наряду со стабильной  $\alpha$ -фазой  $\text{MgH}_2$  содержится метастабильная  $\gamma$ -фаза  $\text{MgH}_2$ , что приводит к снижению температуры дегидрирования на  $\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ . Наличие метастабильной  $\gamma$ -фазы подтверждается данными рентгенофазового анализа, вычислены параметры решетки обнаруженных фаз  $\alpha$ - $\text{MgH}_2$  (тетрагональная сингония:  $a = 0,4515\text{ нм}$ ,  $c = 0,3019\text{ нм}$ ) и  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  (орторомбическая сингония:  $a = 0,4526\text{ нм}$ ,  $b = 0,5448\text{ нм}$ ,  $c = 0,4936\text{ нм}$ ). Добавка Ni/ГПМ (рис. 2) способствует увеличению скорости гидрирования Mg за счет высокой каталитической активности в реакции диссоциации молекул  $\text{H}_2$  наноразмерного Ni, где водород хемосорбируется, атомизируется и частично растворяется, а покрытие графеноподобным материалом высокодисперсных частиц  $\text{MgH}_2$  сохраняет субмикронный размер образующихся при дегидрировании частиц Mg и обеспечивает высокую теплопроводность композитов Mg/ $\text{MgH}_2 + \text{Ni}/\text{ГПМ}$ .

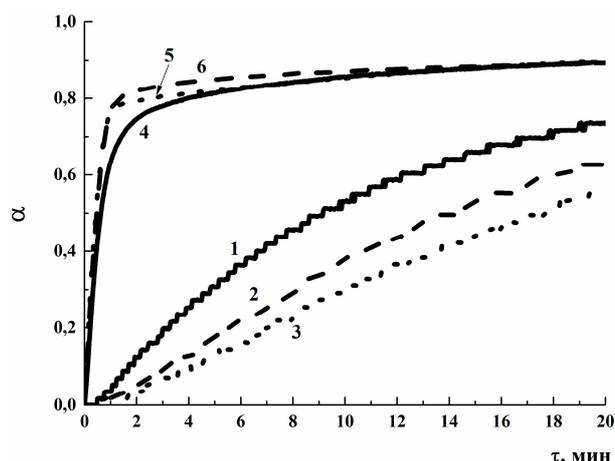


Рис. 2. Кривые гидрирования Mg без (1–3) и с добавкой Ni/ГПМ (4–6) в первом (1,4), пятом (2,5) и десятом (3,6) циклах «сорбция-десорбция»

Fig. 2. Magnesium hydrogenation curves without (1–3) and with additive of Ni/GLM (4–6) during the first (1,4), fifth (2,5), and tenth (3,6) cycles of «sorption-desorption»

Никель-графеновые композиты используются в качестве катализаторов синтеза углеродных нановолокон (УНВ) и нанотрубок (УНТ). Каталитическое разложение  $\text{C}_2\text{H}_4$  на Ni/ГПМ при температурах  $500\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию УНВ на поверхности ГПМ, а разложение  $\text{CH}_4$  при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  – УНТ. Микрофотографии УНВ, синтезированных на Ni/ГПМ, приведены на рис. 3.

Равномерность распределения, размер и форма наночастиц Ni, закрепленных на ГПМ, практически не изменяются в процессе роста УНВ и УНТ. Образующиеся УНТ и УНВ имеют диаметр в пределах от 5 до 20 нм, а длина увеличивается от 5

до 300 нм с ростом продолжительности синтеза от 1 до 60 мин. Непокрытые углеродом частицы никеля на концах УНВ и УНТ легко удаляются при обработке кислотами. Полученные трехмерные структуры УНВ/ГПМ и УНТ/ГПМ с высокой удельной поверхностью представляют интерес в качестве сорбентов газов и носителей катализаторов.

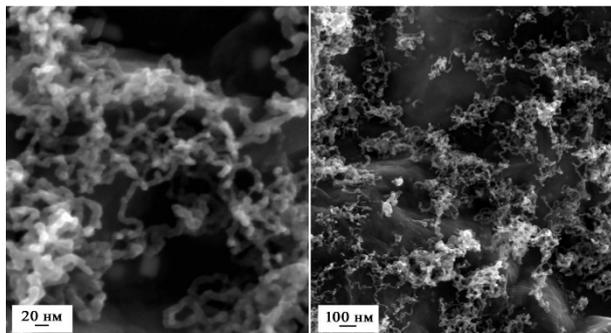


Рис. 3. Микрофотографии композитов Ni/УНВ/ГПМ  
Fig. 3. SEM image of Ni/CNF/GLM composites

## ВЫВОДЫ

Описанный в работе способ позволяет получать никель-графеновые композиты, содержащие от 5 до 25 мас.% наночастиц Ni размером 2-5 нм. Такие композиты являются эффективными катализаторами гидрирования магния и используются для создания магниевых водород-аккумулирующих материалов с обратимой емкостью более 6,5 мас.% водорода. С использованием Ni/ГПМ катализаторов синтезированы углеродные нанотрубки и нановолокна на поверхности графеноподобных структур. Такие трехмерные структуры имеют высокую удельную поверхность и привлекательны в качестве сорбентов газов и носителей металлических катализаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 16-29-06197 офу\_м).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Julkapli N.M., Bagheri S.** Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 948–979. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.129.
2. **Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H.** Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. V. 312. P. 99–148. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.12.005.
3. **Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П.** Синтез графеноподобных материалов восстановлением оксида графита. *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 9. С. 1962–1966.
4. **Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.** Синтез графеноподобных наноструктур и формирование на их основе катализаторов и водород-аккумулирующих композитов. *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 8. С. 1893–1901.
5. **Poletaev A.A., Denys R.V., Maehlen J.P., Solberg J.K., Tarasov B.P., Yartys V.A.** Nanostructured rapidly solidified LaMg<sub>11</sub>Ni alloy: Microstructure, crystal structure and hydrogenation properties. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 3548–3557. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.054.
6. **Тарасов Б.П., Мурадян В.Е., Володин А.А.** Синтез, свойства и примеры использования углеродных наноматериалов. *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 7. С. 1237–1249.

## REFERENCES

1. **Julkapli N.M., Bagheri S.** Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 948–979. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.129.
2. **Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H.** Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. V. 312. P. 99–148. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.12.005.
3. **Arbuzov A.A., Muradyan V.E., Tarasov B.P.** Synthesis of graphene-like materials by graphite oxide reduction. *Izv. AN. Ser. Khim.*. 2013. V. 62. N 9. P. 1962–1966 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-013-0284-x.
4. **Arbuzov A.A., Mozzhukhin S.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Tarasov B.P.** Graphene-like nanostructures: synthesis and use for preparation of catalysts and hydrogen storage composites. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2016. V. 65. N 8. P. 1893–1901 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-016-1530-9.
5. **Poletaev A.A., Denys R.V., Maehlen J.P., Solberg J.K., Tarasov B.P., Yartys V.A.** Nanostructured rapidly solidified LaMg<sub>11</sub>Ni alloy: Microstructure, crystal structure and hydrogenation properties. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 3548–3557. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.054.
6. **Tarasov B.P., Muradyan V.E., Volodin A.A.** Synthesis, properties, and examples of the use of carbon nanomaterials. *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. N 7. P. 1237–1249 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-011-0194-8.

Поступила в редакцию 02.06.2017  
Принята к опубликованию 27.07.2017

Received 02.06.2017  
Accepted 27.07.2017