

УДК 620.22–022.532

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ Ni/C НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК–ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2013 г. Д. Г. Муратов, Е. В. Якушко*, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова, М. А. Пушкарёв

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
*ИНХС РАН

Рассмотрено получение металлоуглеродных никельсодержащих наноконкомпозитов на основе ИК–пиролизованного полиакрилонитрила (ПАН) и гексагидрата хлорида никеля, а также результаты исследования структурных характеристик синтезированного материала. Наноконкомпозиты получали в условиях ИК–пиролиза прекурсора на основе ПАН и гексагидрата хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Пиролиз проводили в интервале температур 150–700 °С. Полученные наноконкомпозиты представляют собой двухфазную систему из углеродной матрицы, образующейся при карбонизации ПАН, и распределенных в ней наночастиц никеля (оксида никеля), средний размер которых составляет 15–25 нм. Исследовано влияние температуры процесса ИК–пиролиза прекурсора на размер полученных наночастиц никеля.

Установлено, что распределение наночастиц никеля по размеру определяется температурой синтеза наноконкомпозита. Так, с ростом температуры преобладающий средний размер частиц металла увеличивается, а распределение размывается и смещается в сторону больших размеров.

С помощью расчетов полной энергии Гиббса возможных реакций восстановления никеля из хлорида и оксида продуктами пиролиза ПАН показана возможность формирования наноконкомпозитов, включающих наночастицы оксида никеля, которые при более высокой температуре ИК–нагрева (более 500 °С) также могут восстанавливаться до нуль–валентного состояния.

Ключевые слова: металлоуглеродный наноконкомпозит, углеродная матрица, наночастицы никеля.

Введение

В последние несколько лет ввиду специфических свойств, проявляющихся при переходе веществ в наноразмерное состояние, функциональные наноматериалы вызывают все больший интерес. Композиционные материалы представляют собой один из видов функциональных наноматериалов, в качестве матрицы которых выступают как неорганические, так и органические материалы (в том числе полимеры и дендримеры), а в качестве второго компонента — различные неорганические компоненты в наноразмерном состоянии (например, металлы) [1]. Интерес к композиционным материалам на основе полимеров и полисопряженных систем, характеризующихся делокализацией π –электронов по цепи сопряжения, связан главным образом с тем, что включение их в структуру композита обеспечивает целый комплекс ценных физико–химических свойств, таких как электропроводность, термостойкость, фоточувствительность, сорбционная активность и др. Особое место в этом ряду занимают металлоуглеродные композитные материалы, комплекс свойств которых определяется не только специфической электронной структурой полисопряженной системы, но и природой металла. Изучение особенностей формирования таких материалов, структурных характеристик и функциональных свойств металлоуглеродных наноконкомпозитов в зависимости от условий получения является важ-

ной задачей, решение которой открывает возможности управления структурой наноконкомпозитов и, как следствие, их свойствами [2–4].

Цель работы — получение металлоуглеродных никельсодержащих наноконкомпозитов, диспергированных в углеродную матрицу на основе ИК–пиролизованного полиакрилонитрила, и исследование структурных характеристик синтезированного материала.

Образцы и методы исследования

Металлоуглеродные наноконкомпозиты получали в условиях ИК–пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила (ПАН) и гексагидрата хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). ПАН синтезировали в присутствии окислительно–восстановительной каталитической системы по методике, предложенной в работе [5]. Прекурсоры наноконкомпозитов готовили путем совместного растворения ПАН и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в диметилформамиде (ДМФА, Fluka, 99,5 %) с последующим удалением растворителя. Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляла 5 % (масс.), никеля — 30 % (масс.) в пересчете на хлорид гексагидрат.

Пиролиз проводили в ИК–камере установки импульсного фотонного отжига. ИК–отжиг осуществляли в двухстадийном режиме [6]:

– предварительный отжиг на воздухе при 150 и 200 °С по 15 мин., в течение которого происходит удаление растворителя и первоначальное структурирование ПАН;

– основной отжиг в инертной атмосфере при требуемой интенсивности ИК-излучения, обеспечивающей нагрев образца до температуры, которую варьировали в интервале 400—700 °С.

Время выдержки при финальной температуре составляло 120 с. Температуру нагрева образца фиксировали с помощью термпары хромель–алюмель.

Исследования методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) проводили на спектрометре ААС-30.

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA, ускоряющее напряжение составляло 60—120 кВ, увеличение варьировали в диапазоне $\times 80$ — $\times 500000$.

Фазовые и структурные исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре фирмы Rigaku с фокусировкой по Брегу—Брентано на FeK_α -излучении в непрерывном режиме. Результаты экспериментов обрабатывали методами аппроксимации и Фурье-анализа [7]. В исследовании использовали также метод расчета распределения сферических кристаллитов по диаметрам, полученным из рентгенодифракционных данных [8, 9].

Результаты и их обсуждение

Ранее авторами было показано [10—13], что при ИК-пиролизе ПАН в присутствии соединений различных металлов формируются металлоуглеродные наноконпозиты, которые представляют собой систему углеродной матрицы, образующейся при карбонизации ПАН, с распределенными в ней наночастицами металлов (Cu, Cu—Zn, FeNi_3 , Co). По-видимому, близкие по физико-химическим свойствам и структуре металлы группы железа должны аналогичным образом проявлять себя в системе «полимерная матрица — соединение металла» в процессе синтеза металлоуглеродных наноконпозитов под действием ИК-нагрева.

С использованием ранее разработанных методик [10—13] были получены металлоуглеродные наноконпозиты на основе ПАН и гексагидрата хлорида никеля.

Применение метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволило установить морфологию и структуру наноконпозитов Ni/C. На рис. 1 представлены результаты исследования наноконпозита Ni/C, полученного при температуре 700 °С, методом ПЭМ.

Светло-серый цвет изображения на рис. 1 соответствует полимерной подложке, используемой при анализе методом ПЭМ. Углеродная графитоподобная матрица наноконпозита, которой соответствует темно-серый цвет на рис. 1, представляет собой слоистую разупорядоченную систему с размером областей когерентного рассеяния кристаллитов L_c

1,8—3,7 нм. Изучение структуры углеродной матрицы на основе ПАН проводили в работе [6]. Совсем темные, черные сферические образования на рис. 1 — это наночастицы никеля.

На рис. 2 представлены дифрактограммы никельсодержащих наноконпозитов, полученных при разных температурах ИК-пиролиза в интервале 400—700 °С.

На дифрактограммах всех образцов в области углов 20—40° фиксируется аморфное гало, характерное для слабоупорядоченных углеродных структур. При температуре выше 350—400 °С в ПАН развиваются процессы карбонизации, приводящие к формированию графитоподобной структуры, степень упорядочения которой зависит от температуры ИК-нагрева [6]. Аморфное гало на рентгенограммах связано с нерегулярным смещением графеновых плоскостей друг относительно друга и малым размером областей когерентного рассеяния кристаллитов графитоподобной фазы. При более высоких температурах пиролиза происходит формирование упорядоченных углеродных структур и при $T = 700$ °С на дифрактограмме регистрируется пик отражения (см. рис. 2, в), соответствующий графитоподобной углеродной фазе.

Также на дифрактограммах наноконпозитов в области углов рассеяния 2θ от 55° до 101° наблюдается несколько максимумов, которые соответствуют углам отражения от фазы NiO (47,5°, 55,4° и 82,8°) либо металлического никеля (56°, 65,8° и 100,5°). Наличие фазы оксида никеля объясняется, по-видимому, наличием кислорода в камере установки ИК-нагрева, так как процесс синтеза проводится в неглубоком вакууме при давлении 10^{-3} мм рт. ст. При более высоких температурах ИК-пиролиза за счет интенсивного выделения газообразных продуктов пиролиза полимера процесс восстановления идет значительно интенсивнее.

Используя данные, полученные методом ПЭМ и рентгеновского фазового анализа, провели расчет распределения наночастиц металла в наноконпозите

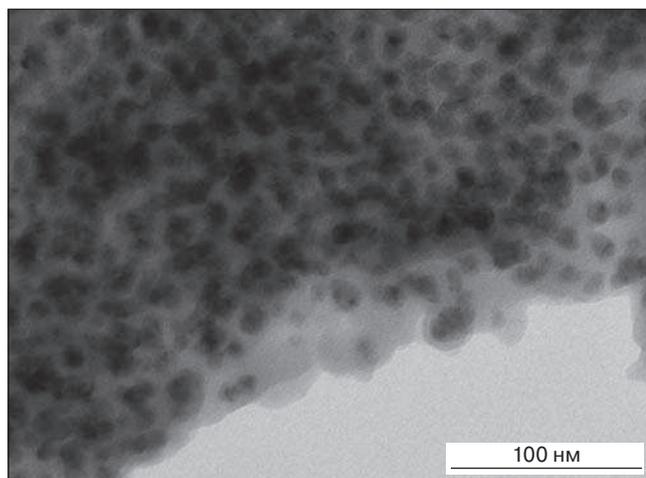


Рис. 1. ПЭМ-изображение наноконпозита Ni/C, полученного при 700 °С (Ni/C 700)

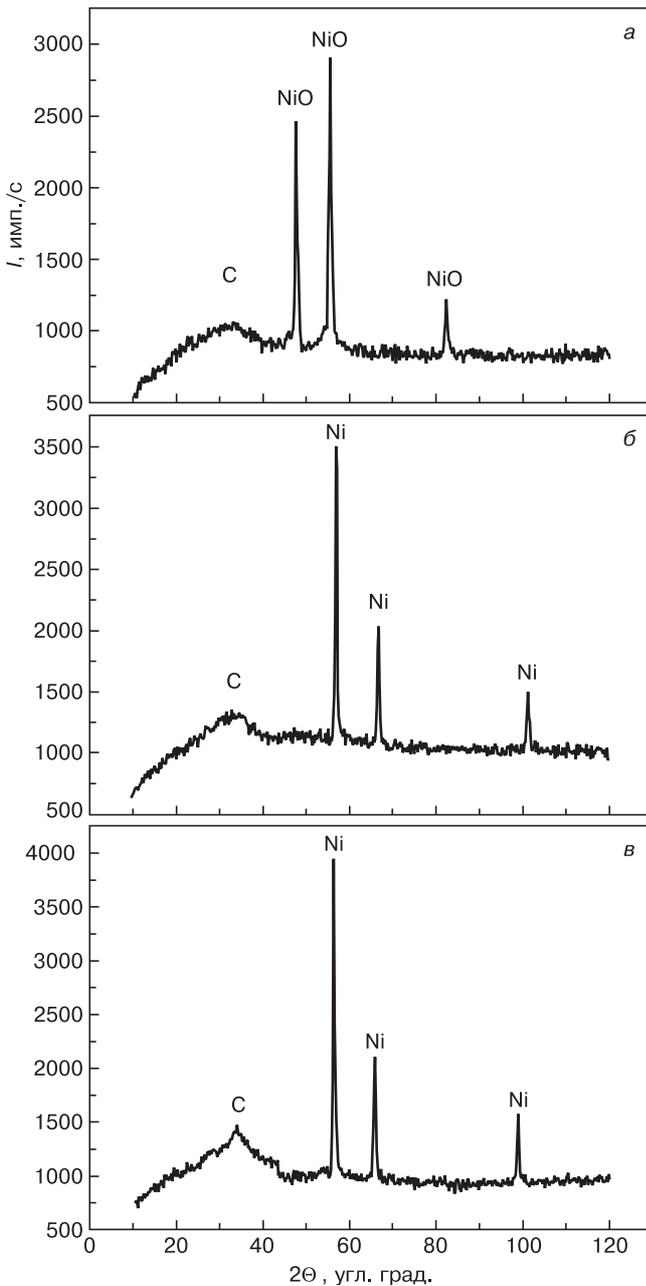


Рис. 2. Дифрактограммы нанокomпозитов Ni/C, полученных при разной температуре ИК-приролиза T, °C: а — 400; б — 600; в — 700

по размерам. Средний размер наночастиц никеля в нанокomпозите составлял 15—25 нм в зависимости от температуры проведения процесса ИК-пиролиза прекурсора. Так, в нанокomпозитах, полученных при T = 600 °C средний размер наночастиц составил 15 нм, а при T = 700 °C преимущественно фиксировали наночастицы со средним размером 25 нм. Результаты расчетов представлены на рис. 3 и 4. Распределение носит характер куполообразной кривой с максимумом в области среднего размера наночастиц металла. При этом с ростом температуры получения нанокomпозитов кривая размывается и смещается в область больших размеров частиц металла. Результаты прямого измерения размеров наночастиц по микрофотографиям, полученным с помощью ПЭМ,

практически совпадают с результатами расчета размеров наночастиц по рентгеновским дифрактограммам. Это может свидетельствовать о том, что наночастицы состоят из одного кристаллита, что также отмечалось в работе [10].

По данным атомно-абсорбционной спектроскопии, содержание никеля в нанокomпозитах составляет ~15 % (масс.), что отличается от первоначально введенного в прекурсор (20 % (масс.)) и слабо зависит от температуры получения. По-видимому, данная тенденция обусловлена фактором образования летучих металлоорганических соединений в процессе деструкции полимера при ИК-нагреве.

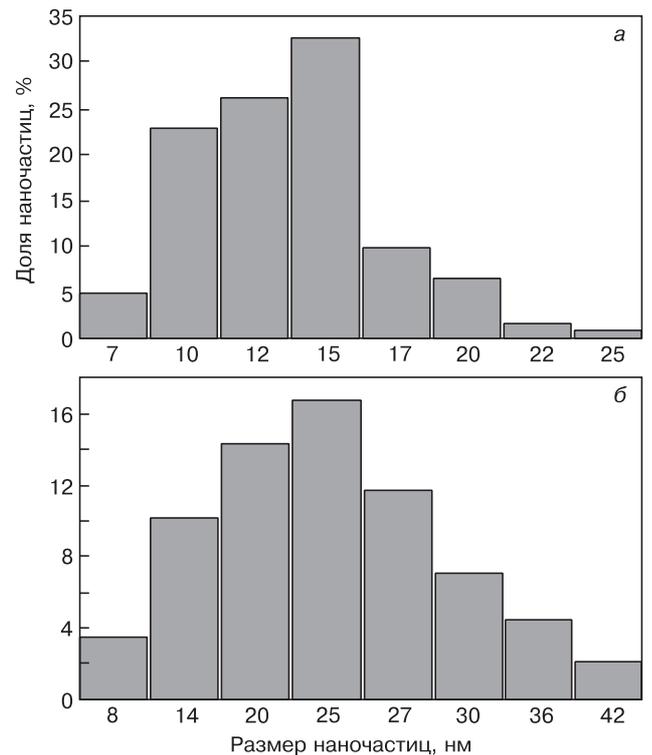


Рис. 3. Распределение наночастиц по размерам, полученное путем прямого измерения по ПЭМ-изображениям: а — нанокomпозит Ni/C, 600 °C; б — нанокomпозит Ni/C, 700 °C

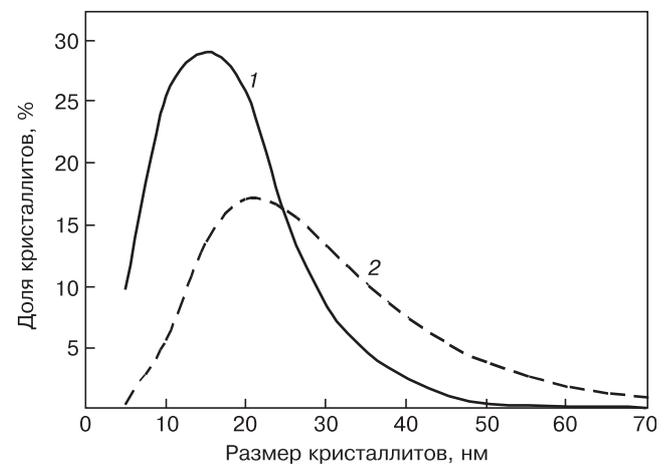


Рис. 4. Распределение наночастиц по размерам, расчет по дифрактограммам по методике [8, 9]: а — нанокomпозит Ni/C, 600 °C; б — нанокomпозит Ni/C, 700 °C

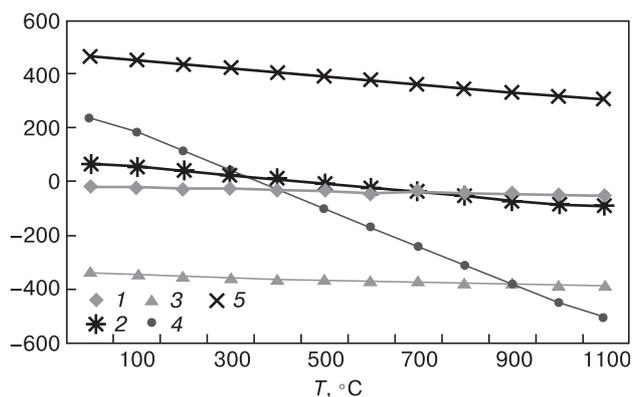


Рис. 5. Полная энергия Гиббса для реакций восстановления никеля из хлорида и оксида в присутствии возможных продуктов пиролиза полимера:
 1 — $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$;
 3 — $\text{NiCl}_2 + 2\text{H} = \text{Ni} + 2\text{HCl}$; 4 — $3\text{NiCl}_2 + 2\text{NH}_3 = 3\text{Ni} + 6\text{HCl} + \text{N}_2$; 5 — $2\text{NiCl}_2 + \text{C} = 2\text{Ni} + \text{CCl}_4$

Отсутствие оксида никеля при температурах синтеза $>600^\circ\text{C}$ можно объяснить рядом особенностей методики получения нанокompозитов. Формирование металлоуглеродных нанокompозитов из прекурсоров происходит *in situ*. Равномерного распределения металла в матрице полимера при синтезе прекурсора достигают за счет процессов комплексообразования между нитрильными группами полимера и соединением металла [14]. В процессе пиролиза ПАН происходит выделение различных газообразных продуктов [15], среди которых присутствуют водород, CO , NH_3 , которые и восстанавливают никель из хлорида. Причем восстановление возможно только при температурах выше 400°C . После чего за счет процессов структурных и химических превращений в матрице ПАН и коагуляции кластеров восстановленного металла формируются наночастицы.

На рис. 5 представлены расчеты энергии Гиббса для реакций восстановления никеля из хлоридов или оксидов с учетом возможного взаимодействия продуктов пиролиза полимерной матрицы с соединением металла. Данные по энергии Гиббса для компонентов реакций взяты из базы данных ASTD [16].

Как следует из результатов расчета, в области температур проведения процесса ($T > 400^\circ\text{C}$) получения нанокompозитов возможно восстановление никеля из хлорида водородом, аммиаком, углерод не восстанавливает. Также возможно восстановление оксида никеля, образовавшегося при более низких температурах синтеза нанокompозита.

Заключение

Получены металлоуглеродные нанокompозиты на основе ПАН и гексагидрата хлорида никеля под действием ИК-нагрева. Показано, что в системе ИК-ПАН/ NiCl_2 при температурах ИК-пиролиза $400\text{—}700^\circ\text{C}$ формируются двухфазные нанокompозиты, состоящие из углеродной матрицы и оксида никеля (при температуре получения 400°C) или металлических наночастиц никеля.

Показано, что средний размер металлических частиц зависит от температуры получения в интервале $400\text{—}700^\circ\text{C}$ и составляет $15\text{—}25$ нм. Распределение наночастиц по размерам носит характер куполообразной несимметричной кривой с максимумом в области среднего размера частиц, который с ростом температуры синтеза нанокompозитов размывается и смещается в область больших размеров наночастиц.

С помощью расчета полной энергии Гиббса для реакций восстановления хлорида никеля продуктами пиролиза полимера показана возможность присутствия при температурах получения до 500°C оксида никеля, дальнейшее восстановление которого также возможно при температурах более 500°C .

Библиографический список

1. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин / — М.: Физматлит, 2010. — 452 с.
2. Alonso, F. A highly reusable carbon-supported platinum catalyst for the hydrogen-transfer reduction of ketones / F. Alonso, P. Riente, F. Rodriguez-Reinoso, J. Ruiz-Martinez, A. Sepulveda-Escribano, M. Yus // Chem. Cat. Chem. — 2009. — V. 1, N 1. — P. 75—77.
3. Ряшенцева, М. А. Применение металлоуглеродных катализаторов в процессах превращения низших алифатических спиртов / М. А. Ряшенцева, Е. В. Егорова, А. И. Трусов, Е. Р. Нугманов, С. Н. Антонюк // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 11. — С. 1119—1132.
4. Ефимов, М. Н. Получение и структура каталитических нанокompозитных углеродных материалов, содержащих металлы платиновой группы / М. Н. Ефимов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, Г. Ф. Терещенко, Э. Л. Дзидзигури, Е. Н. Сидорова // Вестн. МИТХТ им. М. В. Ломоносова. — 2008. — Т. 3, № 1. — С. 66—69.
5. Земцов, Л. М. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, К. А. Багдасарова // Высокомолек. соед. А. — 2006. — Т. 48, № 6. — С. 977—982.
6. Муратов, Д. Г. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила ($(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_n$) / Д. Г. Муратов, В. В. Козлов, В. В. Крапухин, Л. В. Кожитов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2007. — № 3. — С. 26—30.
7. Уманский, Я. С. Кристаллография, рентгенография, электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. — М.: Металлургия, 1982. — 632 с.
8. Селиванов, В. Н. Экспрессные методы рентгеновского анализа распределений кристаллитов и дислокационной структуры деформированных поликристаллов / В. Н. Селиванов, В. Ф. Смыслов // Материаловедение. — 1998. — № 4. — С. 2—7.
9. Рыжонков, Д. И. Наноматериалы: учебное пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. — М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2008.
10. Muratov, D. G. Formation of bimetal nanoparticles in the structure of C—Cu—Zn metal-carbon nanocomposite / D. G. Muratov, L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva, E. L. Dzidziguri, E. N. Sidorova // Nanotechnologies in Russia. — 2012. — V. 7, N 1. — P. 62—66.
11. Пат. РФ № 2455225. Способ получения нанокompозита FeNi_3 /пиролизованый полиакрилонитрил / Л. В. Кожитов, А. В. Костикова, В. В. Козлов. Зарегистрировано 10.07.2012.
12. Костикова, А. В. Структурные особенности нанокompозита FeNi_3/C , полученного при ИК-нагреве / А. В. Костикова, В. В. Козлов, В. А. Тарала // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2012. — № 2. — С. 61—64.
13. Муратов, Д. Г. Металлоуглеродные нанокompозиты на основе полиакрилонитрила и металлов группы железа: получение, свойства, стабильность / Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, А. В. Костикова, Н. А. Валиахметова // Тр. VIII Междунар. конф. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». — Курск, 2011. — С. 304—318.
14. Земцов, Л. М. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Л. М. Земцов, Г. П. Кар-

пачева, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, К. А. Багдасарова // Высокомолек. соед. А. 2006. – Т. 48, № 6. – С. 977–982.

15. Козлов, В. В. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров,

Е. В. Лазовская // Там же. – 2001. Т. 43, № 1. – С. 20.

16. Белов, Г. В. ASTD — электронный справочник по термодинамическим, термохимическим и теплофизическим свойствам индивидуальных веществ / Г. В. Белов, Б. Г. Трусков. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1990—1993.

УДК: 541.64:547.(128.1+245):539.23

МЕЛКОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ С ФРАГМЕНТАМИ $\text{SiO}_{4/2}$ В СТРУКТУРЕ

© 2012 г. П. А. Аверичкин, Ю. Б. Андрусов, И. А. Денисов,
Т. Б. Клычбаев*, Ю. Н. Пархоменко, Н. А. Смирнова
ОАО «Гиредмет»,

*Химико–металлургический холдинг «Металл», г. Бишкек, Кыргызская Республика

Приведены результаты исследований структурных и морфологических свойств метилсилсесквиоксанных мелкодисперсных частиц, синтезированных гидролитической соконденсацией алкоксилорганических *in situ* метилтрихлорсилана с четыреххлористым кремнием. По разработанной методике были получены с выходом 98,7–99,4 % (масс.) от загрузки гидрофобные частицы кремнеземного характера, представляющие собой кристаллические образования с периодом решетки, изменяющимся в диапазоне 5,5–8,0 нм и межплоскостным расстоянием 0,92–1,04 нм в ближнем порядке. Показано, что, в отличие от известных кристаллических метилсилсесквиоксанов, введение в структуру химически связанных фрагментов $\text{SiO}_{4/2}$ приводит к формированию дискретных частиц (2–3 мкм) сферической формы из первичных наночастиц размером 10–15 нм, которые и определяют рельеф и морфологию сферической поверхности с системой поверхностных пор. Описана методика выделения силоксановых наночастиц (2,5–280 нм) из продуктов реакции, изучено поведение частиц в суспензионных средах и определены их размерные параметры с помощью лазерной корреляционной спектроскопии с использованием гелий–неонового лазера с длиной волны 0,6328 нм.

Ключевые слова: метилсилсесквиоксаны, кремнийорганические соединения, силоксановые частицы, гидролиз, суспензия, лазерная корреляционная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, кристаллические наночастицы.

Введение

Кремнийорганические соединения класса органосилсесквиоксанов (ОССО), элементарные структурные звенья которых состоят из тетрамерных (по кремнию) силоксановых циклов с обрамляющими углеводородными заместителями у атомов кремния, известны как олигомерные и полимерные продукты циклолинейной, циклосетчатой и замкнутой полиэдрической структуры [1]. Считается, что циклолинейные (лестничные) структуры олигомеров имеют регулярное строение с остаточными силанольными группами на концах (1,5–3,5 % (масс.)) и узкое молекулярно–массовое распределение [2]. В сухом порошкообразном виде эти продукты представляют собой терморективные смолы, обладающие температурой фазового перехода из твердого в вязкотекучее состояние в диапазоне $T_g = 50 \div 80$ °С. Растворимость в различных органических растворителях [3] позволяет использовать их в электронных технологиях в качестве материалов тонкопленочных защитных покрытий функционального и технологического назначения. Циклосетчатые структуры олигомеров, в отличие от циклолинейных, получают посредством введения дополнительно в силсесквиоксановую структуру химически связанных спироановых фрагментов $\text{SiO}_{4/2}$ согидроли-

зом органотрихлорсиланов с тетрахлор– или тетралкоксисиланом [4–6]. Циклосетчатые олигомеры проявляют также реакционноспособные свойства и растворяются в органических растворителях. При этом из–за увеличенной жесткости основной силоксановой цепи фрагментами $\text{SiO}_{4/2}$ олигомерные смолы, преимущественно с алифатическими углеводородными заместителями (–H; –CH₃; –C₂H₅; –C₂H₅) у атомов кремния, утрачивают фазовый переход из смолообразного твердого в вязкотекучее жидкое состояние при обычных условиях. Температура расплавления смол становится выше температуры деструкции органических радикалов, приближаясь в пределе к температуре стеклования оксида кремния. Отсутствие у олигомерных смол размягчения и плавления позволяет формировать из них тонкие технологичные наноразмерные пленки и защитные покрытия с практически не изменяющимися структурными (усадка, рельеф, морфология, внутренние напряжения) и геометрическими (толщина, типоразмеры топологии и др.) параметрами при межоперационных обработках в различных технологических процессах, например при термоотжигах, ионно–плазменном травлении, литографии и др.

Полиэдрические ОССО были получены и идентифицированы ранее как октаэдрические (замкну-