

УДК 620.22–022.532 А

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКОМПОЗИТА FeNi₃/C, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ИК–НАГРЕВЕ

© 2012 г. Л. В. Кожитов¹, А. В. Костикова¹, В. В. Козлов², В. А. Тарала³
¹ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
³ФГБОУ ВПО «Северо–Кавказский государственный технический университет»

Методами комбинационного рассеяния света (КРС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) исследованы структурные особенности нанокompозита FeNi₃/C, синтезируемого из раствора FeCl₃ · 6H₂O/NiCl₂ · 6H₂O/полиакрилонитрил (ПАН)/диметилформамид (ДМФА) с концентрацией C_{Fe} = C_{Ni} = 5, 10, 20 и 25 % (масс.) при ИК–нагреве. Установлено, что с ростом температуры ИК–нагрева от 500 до 700 °С размер наночастиц FeNi₃ увеличивается приблизительно от 15 до 60 нм; при ИК–нагреве образуются аморфные микрокристаллическая и нанокристаллическая графитоподобные углеродные фазы (гало при 2θ ≈ 8–32° на спектре РФА), которые характеризуются более интенсивной D–полосой (ν = 1340–1358 см⁻¹) по сравнению с G–полосой (ν = 1560–1596 см⁻¹) на спектре КРС; результаты анализа с помощью методов СЭМ и КРС (G–пик, ν = 1596 см⁻¹) нанокompозитов FeNi₃/C свидетельствуют о возможности образования графеновых структур при 600 и 700 °С; пик в области 1120 см⁻¹ и высокая интенсивность спектра КРС в области 1430–1480 см⁻¹ указывают на образование промежуточных продуктов деструкции полимера на границе наночастиц FeNi₃.

Ключевые слова: металл–углеродный нанокompозит, структурообразование, углеродная матрица, инфракрасный нагрев, наночастицы пермаллоя, полиакрилонитрил, комбинационное рассеяние света.

Введение

Синергетический эффект ИК–нагрева полимеров лежит в основе эффективного метода синтеза нанокompозитов FeNi₃/C, так как позволяет повысить скорость химических превращений и сократить время термообработки [1]. Ранее [2, 3] был предложен новый способ синтеза нанокompозита FeNi₃/C при ИК–нагреве композита FeCl₃ · 6H₂O/NiCl₂ · 6H₂O/полиакрилонитрил (ПАН). С помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) подтвержден синтез наночастиц FeNi₃ размером приблизительно от 10 до 60 нм [2, 3].

В присутствии FeCl₃ из механизма структурирования ПАН при ИК–нагреве исключается полностью стадия циклизации нитрильных групп. Исследования с помощью метода комбинационного рассеяния света (КРС) пленок ПАН, карбонизованных под действием ИК–нагрева, установили полосы поглощения при значениях волнового числа ν = 1584 и 1355 см⁻¹, которые показывают наличие графитоподобной структуры и фазы с разупорядоченной структурой соответственно [4]. Металлы Fe и Ni играют роль катализаторов превращений в ПАН при ИК–нагреве и способствуют образованию разнообразных углеродных форм (нанотрубки, углеродные волокна, углеродный нанокристаллический материал) [5, 6]. В настоящее время отсутствуют данные о влиянии условий синтеза (концентрации Fe (C_{Fe}) и Ni (C_{Ni}), температура) при ИК–

нагреве на структуру нанокompозита FeNi₃/C. Получение FeNi₃ в виде наночастиц открывает новые возможности в создании эффективных электромагнитных экранов и позволяет комбинировать поглощающие свойства углеродной матрицы и наночастиц FeNi₃ [7, 8]. Поэтому необходимо изучить особенности процессов структурирования в нанокompозите FeNi₃/C при ИК–нагреве.

Ниже рассмотрены результаты исследования методами КРС, СЭМ и РФА структурных особенностей нанокompозита FeNi₃/C, синтезированного из раствора FeCl₃ · 6H₂O/NiCl₂ · 6H₂O/ПАН/диметилформамид (ДМФА) с различными концентрациями железа и никеля при ИК–нагреве.

Экспериментальная часть

Для синтеза нанокompозита FeNi₃/C был приготовлен раствор FeCl₃ · 6H₂O/NiCl₂ · 6H₂O/ПАН/диметилформамид (ДМФА). ПАН (M = (10+12) · 10⁴) был получен по методике, предложенной в работе [1]. С помощью центрифуги наносили пленки раствора на кварцевые подложки, которые подвергали ИК–нагреву при 600 и 700 °С в течение 15 мин при давлении P = 10⁻² мм рт. ст. на установке «Фотон» [2]. Были изготовлены композиты с C_{Fe} = C_{Ni} = 5, 10, 20 и 25 % (масс.). Для анализа методом РФА образцы композита в виде порошка были приготовлены при 80, 500 и 700 °С способом, описанным в работе [9].

Структуру нанокompозитов FeNi₃/C изучали методом КРС на

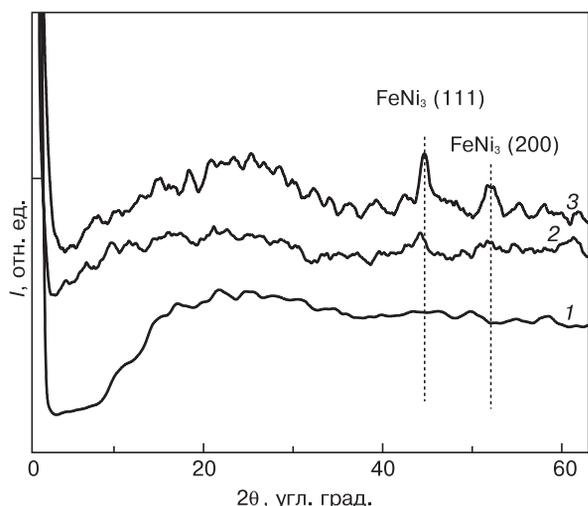


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы композита с $C_{Fe} = C_{Ni} = 10\%$ (масс.) после термообработки при разных температурах T , °C: 1 — 80; 2 — 500; 3 — 700

спектрометре Renishaw Invia Raman microscope, оснащенный Ar^+ -лазером ($\lambda = 514,4$ нм). В диапазоне $100\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ спектрометр обеспечивает разрешение $1,5\text{ см}^{-1}$.

Поверхность нанокompозитов $FeNi_3/C$ анализировали методом СЭМ на микроскопах Quanta 3D FEG и РЕМ-106И при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Исследования образцов методом РФА проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-1,5 с модернизированной коллимацией при CuK_{α} -излучении. Размер наночастиц рассчитывали по формуле Дебая—Шерера [9].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены рентгеновские дифрактограммы и СЭМ-изображения нанокompозита $FeNi_3/C$, синтезированного из композита $FeCl_3 \cdot 6H_2O/NiCl_2 \cdot 6H_2O/ПАН$. При ИК-нагреве восстанавливаются ионы Me (металла) до атомов Me , образующих наночастицы $FeNi_3$ в полимерной матрице, в результате деструкции полимера и выделения H_2 и CO [2].

Рентгеновские дифрактограммы композита с $C_{Fe} = C_{Ni} = 10\%$ (масс.) после сушки при 80 °C и ИК-нагрева при 500 и 700 °C имеют гало при $2\theta \approx 8\div 32^\circ$, отвечающее за образование аморфной фазы (см. рис. 1). Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что введение солей Fe и Ni приводит к структурным превращениям матрицы уже при 80 °C (см. рис. 1, кривая 1). Это может быть связано как с каталитическим действием солей Fe и Ni , так и с возможностью комплексообразования Me с нитрильными группами полимера. Образование комплексов уменьшает внутри- и межмолекулярное диполь—диполь взаимодействия нитрильных групп полимера и обеспечивает большую подвижность макромолекул при ИК-нагреве [4]. Подвижность

водородного атома у третичного углерода облегчает миграцию его к нитрильной группе с образованием метилениминной группы, которая образует водородную связь с нитрильной группой. Возникающая водородная связь способствует образованию цикла, сопровождающегося миграцией атома водорода вдоль образующейся системы сопряженных связей $C=N$. При этом уменьшаются и исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН и одновременно образуются другие аморфные углеродные фазы (промежуточная фаза, графитоподобная фаза, полинафтенная фаза, фазы неизвестного строения), которые выявлены на рентгеновских дифрактограммах в виде гало при $2\theta \approx 8\div 32^\circ$ (см. рис. 1) [10].

Образование различных углеродных фаз в нанокompозите $FeNi_3/C$ при ИК-нагреве подтверждается методом КРС, спектр которого имеет полосы ($\nu = 1596, 1560\text{—}1580, 1340\text{—}1358, 1430\text{—}1480, 1200,$

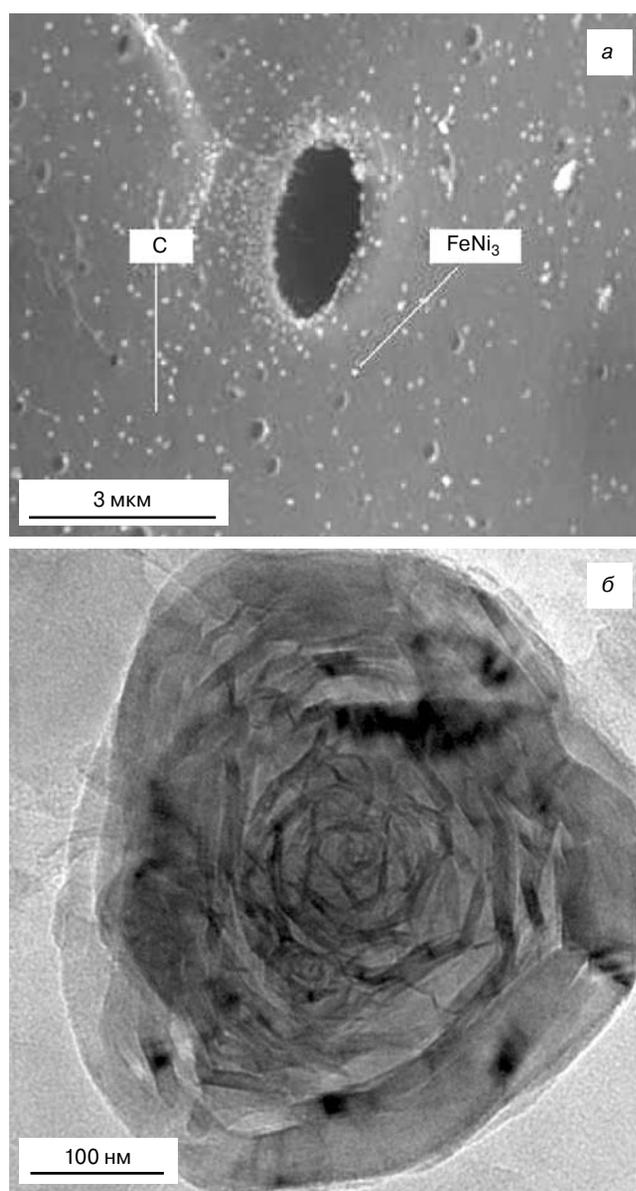


Рис. 2. СЭМ-изображения нанокompозита $FeNi_3/C$ с $C_{Fe} = C_{Ni} = 5\%$ (масс.) после ИК-нагрева при 700 (а) и 600 (б) °C

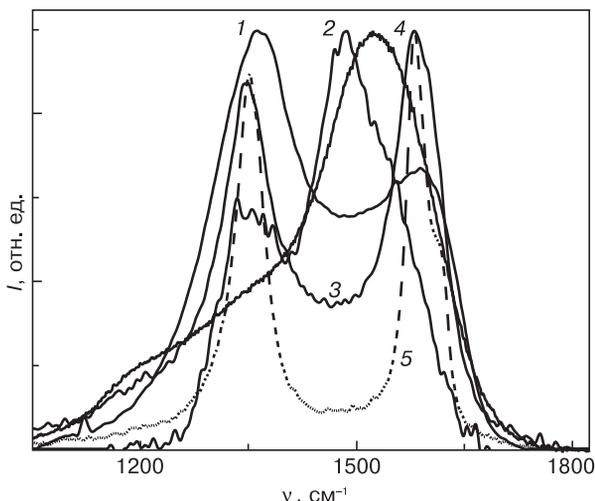


Рис. 3. Спектры КРС нанокompозита FeNi₃/C с C_{Fe} = C_{Ni} = 10 % (масс.), полученного при 600 °C (1) и спектры различных углеродных форм (2–5): 1 — FeNi₃/C с C_{Fe} = C_{Ni} = 10 % (масс.), полученный при 600 °C; 2 — нанокристаллический алмаз; 3 — нанокристаллический графит; 4 — алмазоподобный углерод; 5 — поликристаллический графит

1300, 1140, 1120 см⁻¹), соответствующие углеродным фазам (рис. 3 и 4).

Расчеты показали, что с ростом температуры ИК-нагрева от 500 до 700 °C увеличивается размер наночастиц FeNi₃ примерно от 15 до 60 нм (см. рис. 1). Увеличение размера наночастиц Me объясняется лимитированием механизма их синтеза стадией диффузии отвода продуктов реакции [11].

Активная деструкция в процессе ИК-нагрева полимера в присутствии солей Fe и Ni сопровождается выделением H₂, CO, CO₂, NH₃, H₂O, C₃H₆, C₂H₄=NH [9, 11], и образуется пористая структура углеродной матрицы (см. рис. 2, а). Наличие пор может быть вызвано присутствием наночастиц FeNi₃, обладающих каталитическими свойствами при деструкции полимера и способствующих образованию промежуточных продуктов реакции [5, 6]. Этот вывод подтверждается методом КРС. На спектрах КРС нанокompозита FeNi₃/C имеется пик в области 1120 см⁻¹ и высокая интенсивность комбинационного рассеяния в области 1430—1480 см⁻¹, указывающие на высокую вероятность присутствия разнообразных макромолекул, содержащих атомы углерода с sp²-типом гибридизации (см. рис. 3, кривая 1). Вероятно, полосы в диапазоне 1430—1480 см⁻¹ в паре с пиком при 1140 см⁻¹ соответствуют трансполиацетилену, образующемуся на границе раздела нанокристаллитов FeNi₃ [12, 13]. Исследования образцов, синтезированных при 600 и 700 °C, показали (см. рис. 4), что с увеличением C_{Me} относительная интенсивность полос спектра КРС (в области 1430—1480 см⁻¹) возрастает. Следовательно, предположение, что полосы в данной области обусловлены макромолекулами, содержащими атомы углерода с sp²-типом гибридизации и расположенными на границе наночастиц FeNi₃, получает дополнительное подтверждение.

Анализ спектров КРС пленок нанокристаллического алмаза, нанокристаллического графита, аморфного алмазоподобного углерода и поликристаллического графита (см. рис. 3, кривые 2—5 соответственно) позволил сделать предположение, что структура углеродной матрицы нанокompозита FeNi₃/C представляет собой смесь аморфных и графитоподобных углеродных фаз с более интенсивной D-полосой (ν = 1340+1358 см⁻¹) по сравнению с G-полосой (ν = 1560+1580 см⁻¹) (см. рис. 3, кривая 1).

Полоса в области 1560—1580 см⁻¹ получила название G-пик. Этот пик присутствует в монокристаллическом графите и соответствует продольным колебаниям C—C-связей углерода с sp²-типом гибридизации. При разупорядочении кристаллической структуры графита происходит уширение этого пика. Для графеновых структур и нанотрубок углерода положение G-пика смещено в область 1600 см⁻¹. Принимая во внимание, что G-пик в исследуемых образцах расположен в области 1596 см⁻¹, можно предположить, что в структуре нанокompозитов FeNi₃/C, полученных при 600 и 700 °C, присутствуют образования в виде графеновых структур [14], наблюдаемых с помощью метода СЭМ (см. рис. 2, б).

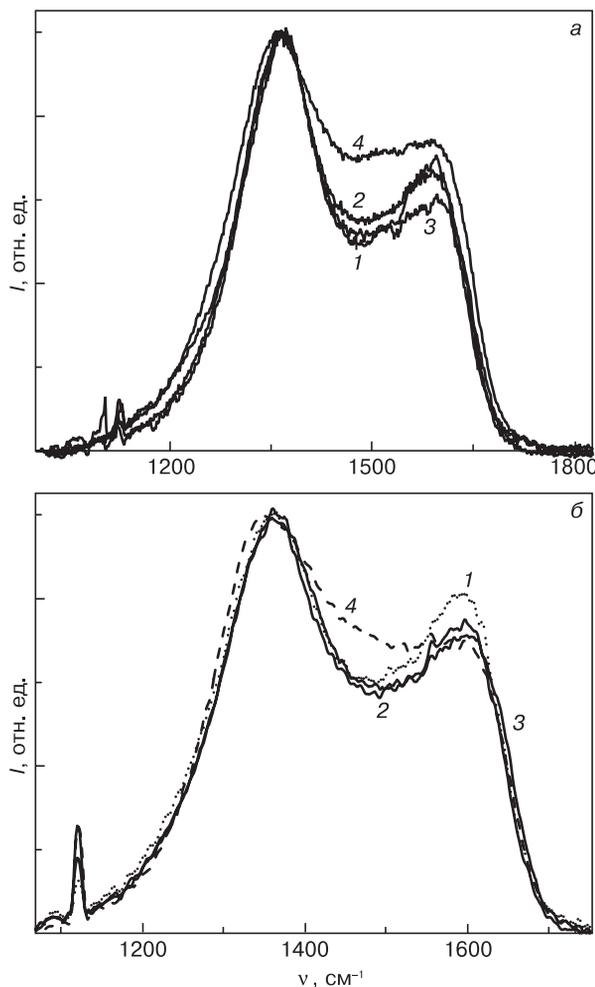


Рис. 4. Спектры КРС нанокompозитов FeNi₃/C, синтезированных при 600 (а) и 700 (б) °C с разной C_{Fe} = C_{Ni}, % (масс.): 1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 25

В области $1340\text{--}1358\text{ см}^{-1}$ присутствует D–пик, который соответствует поликристаллическому графиту. По мере уменьшения размеров кристаллитов положение максимума смещается в область меньших значений волновых чисел [15]. На спектре КРС (см. рис. 3, кривая 1) нанокompозита FeNi_3/C положение максимума D–пика соответствует значению $\nu = 1358\text{ см}^{-1}$, что указывает на присутствие в матрице исследуемых образцов микрокристаллов графитоподобной фазы; а увеличенная ширина полосы 1358 см^{-1} — на присутствие нанокристаллических образований графитоподобной фазы.

Заключение

Установлено, что в нанокompозите FeNi_3/C , синтезированном из раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$ с $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Ni}} = 5, 10, 20, 25\%$ (масс.) с ростом температуры ИК–нагрева от 500 до $700\text{ }^\circ\text{C}$ увеличивается размер наночастиц FeNi_3 приблизительно от 15 до 60 нм . При ИК–нагреве образуются аморфные, микрокристаллическая и нанокристаллическая графитоподобные углеродные фазы (гало при $2\theta \approx 8 \div 32^\circ$ на рентгеновских дифрактограммах), которые характеризуются более интенсивной D–полосой ($\nu = 1340 \div 1358\text{ см}^{-1}$) по сравнению с G–полосой ($\nu = 1560 \div 1596\text{ см}^{-1}$). Результаты анализа с помощью методов СЭМ и КРС (G–пик, $\nu = 1596\text{ см}^{-1}$) нанокompозитов FeNi_3/C говорят о возможности образования графеновых структур при 600 и $700\text{ }^\circ\text{C}$. Пик в области волнового числа 1120 см^{-1} и высокая интенсивность спектра КРС в области $1430\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ указывают на образование промежуточных продуктов деструкции полимера на границе наночастиц FeNi_3 .

Библиографический список

1. Кожитов, Л. В. Технология материалов микро- и наноэлектроники / Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин, В. В. Крапухин, Ю. Н. Пархоменко – М.: МИСиС, 2007. – 544 с.
2. Кожитов, Л. В. Синтез нанокompозита FeNi_3/C из системы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{полиакрилонитрил}$ при помощи нагрева инфракрасным излучением / Л. В. Кожитов, А. В. Костикова, В. В. Козлов, В. И. Хурса // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 3. – С. 48–52.

- 3 Пат. заявка № 2011123750. Способ получения нанокompозита $\text{FeNi}_3/\text{пиролизованый полиакрилонитрил}$ / Л. В. Кожитов, А. В. Костикова, В. В. Козлов; 14.06.2011.

4. Земцов, Л. М. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // ВМС. А. – 1994. – № 36. – С. 919–923.

5. Новакова, А. А. Углеродные наноструктуры, полученные на Fe–Ni катализаторе / А. А. Новакова, Т. Ю. Киселева, Ю. В. Ильина, Б. П. Тарасов, В. Е. Муродян // Internat. Sci. J. for Alternative Energy and Ecology. – 2004. – № 3(11). – С. 37–43.

6. Kozlov, V. V. Nanocomposites based on carbon nanotubes and Cu(Ni) nanoparticles / V. V. Kozlov, G. P. Karpacheva, Yu. M. Korolev // XI Internat. Conf. «Hydrogenmaterials science and chemistry of carbon nanomaterials» (ICHMS'2009). – Киев: АНЕУ, 2009. – P. 724–725.

7. Liu, X. G. Enhanced natural resonance and attenuation properties in superparamagnetic graphite-coated FeNi_3 nanocapsules / X. G. Liu, Z. Q. Ou, Z. Han, Z. G. Xie, Z. D. Zhang // Appl. Phys. – 2009. – V. 42. – P. 1–5.

8. Li, X. G. Preparation and magnetic properties of ultrafine particles of Fe–Ni / X. G. Li, A. Chiba, S. Takahashi // J. Magnetism and Magnetic Mater. – 1997. – V. 170. – P. 339–345.

9. Новоторцев, В. М. Образование летучего карбонила меди при получении медных наночастиц в гетерогенной системе гидрат ацетата меди – полиакрилонитрил под действием ИК–излучения / В. М. Новоторцев, В. В. Козлов, Р. С. Борисов, Ю. М. Королев, Г. П. Карпачева, Л. В. Кожитов // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 808–811.

10. Козлов, В. В. Структурные превращения композита на основе полиакрилонитрила и фуллерена C_{60} под воздействием ИК–излучения / В. В. Козлов, Ю. М. Королев, Г. П. Карпачева // Высокомолекулярные соединения. – 1999. – Т. 41, № 5. – С. 836–840.

11. Kozhitov, L. V. Novel metal–carbon nanocomposites and carbon nanocrystalline material obtained under IR heating of polymers / L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov // IX Internat. scientific conf. «Solid state chemistry: monocrystals, nanomaterials, and nanotechnologies». – Kislovodsk; Stavropol: NCSTU, 2009. – P. 41–55.

12. May, P. W. Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond CVD: experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size / P. W. May, M. N. R. Ashfold // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101. – P. 053115.

13. Lee, Y.-C. Prenucleation techniques for enhancing nucleation density and adhesion of low temperature deposited ultrananocrystalline diamond / Y.-C. Lee, S.-J. Lin, C.-Y. Lin, M.-C. Yip, W. Fang, I.-N. Lin // Diamond and related materials. – 2006. – V. 15, N 11–12. – P. 2046–2050.

14. Kuilla, T. Recent advances in grapheme based polymer composites / T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee // Progress in Polymer Science. – 2010. – V. 35. – P. 1350–1375.

15. Ramammurti, R. Raman spectroscopy study of the influence of processing conditions on the structure of polycrystalline diamond films / R. Ramammurti, V. Shanov, R. N. Singh, S. Mamedov, P. Boolchand // J. Vacuum Sci. and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films. – 2009. – V. 24, N 2. – P. 179–189.

* * *