

2. **Chu, S. Z.** Highly porous (TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub>—TeO<sub>2</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanostructures on glass with enhanced photocatalysis fabricated by anodization and sol-gel process / S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, S. Awatsu // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, N 27. – P. 6586—6589.
3. **Mor, G. K.** Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays / G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5, N 1. – P. 191—195.
4. **Mura, F.** Stable TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with high UV photo-conversion efficiency / F. Mura, A. Masci, M. Pasquali, A. Pozio // *Electrochimica Acta.* – 2010. – V. 55, N 7. – P. 2246—2251.
5. **Michailowski, A.** Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates / A. Michailowski, D. Mawlawi, G. S. Cheng, M. Moskovits // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 349, N 1. – P. 1—5.
6. **Kobayashi, S.** Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents / S. Kobayashi, N. Hamasaki, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, N 23. – P. 6550—6551.
7. **Tian, Z. R.** Large oriented arrays and continuous films of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes / Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, H. Xu // *Ibid.* – 2003. – V. 125, N 41. – P. 12384—12385.
8. **Yao, B. D.** Formation mechanism of TiO<sub>2</sub> nanotubes / B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, N. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82, N 2. – P. 281—283.
9. **Yoriya, S.** Initial studies on the hydrogen gas sensing properties of highly-ordered high aspect ratio TiO<sub>2</sub> nanotube-arrays 20 μm to 222 μm in length / S. Yoriya, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, K. Shankar, M. Paulose, G. K. Mor, T. J. Latempa, C. A. Grimes // *Sens. Lett.* – 2006. – V. 4, N 3. – P. 334—339.
10. **Lai, Y.** Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes in mixed organic-inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance / Y. Lai, H. Zhuang, L. Sun, Z. Chen, C. Lin // *Electrochimica Acta.* – 2009. – V. 54, N 26. – P. 6536—6542.
11. **Peng, X.** TiO<sub>2</sub> nanotube arrays fabricated by anodization in different electrolytes for biosensing / X. Peng, B. G. Betzaida, G. Qing, L. Dawei, C. Guozhong // *Electrochem. Comm.* – 2007. – V. 9, N 9. – P. 2441—2447.
12. **Grimes, C. A.** Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis. / C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan. – Springer, 2008. – 546 p.
13. **Grimes, C. A.** TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: synthesis, properties and applications. / C. A. Grimes, G. K. Mor. – Springer, 2009. – 358 p.
14. **Lasia, A.** Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. / A. Lasia // *Modern aspects of electrochemistry.* – N.-Y.: Kluwer Academic Plenum. Publishers, 1999. – V. 32. – P. 148—248.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (Контракт П921).*

УДК 541.64:536.4

## НОВЫЕ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ И УГЛЕРОДНЫЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С ПЕРСПЕКТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОНИКИ

© 2012 г. Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, А. В. Костикова, А. В. Попкова  
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Для развития электроники предложены новые материалы на основе углеродного нанокристаллического материала и металлоуглеродных наноконструкций, которые обладают особыми свойствами и перспективны для использования при изготовлении электронных, электрохимических, сенсорных устройств и катализаторов.

**Ключевые слова:** металлоуглеродные наноконструктивы, катализаторы, сенсорные устройства.

### Актуальность развития наноматериалов

Мировой рынок продукции нанотехнологий в 2008 г. составил 11,6 млрд. долл. В ближайшие 3—4 года ожидается двукратное увеличение этого рынка. В Российской Федерации Стратегия развития науки и инноваций на период до 2015 г. также направлена на развитие исследований в области нанотехнологий и наноматериалов и внедрение их результатов в промышленное производство [1].

Для развития электроники на основе нанотехнологии находят применение новые материалы, представляющие углеродные на-

нокристаллические материалы и металлоуглеродные наноконструктивы. В наномасштабе эти материалы являются дисперсиями неорганических веществ (размер частиц приблизительно от 1 до 100 нм) в углеродной матрице и открывают широкие возможности для контролируемого получения нужных физико-химических свойств для различных применений [2—7].

Влияние квантово-размерного эффекта наноструктуры на свойства вещества, развитие органических полупроводников и открытие новых форм углерода (фуллерен, углеродные нанотрубки, углеродная пена, графен) стимулировали интерес к синтезу новых углеродных нано-

композитов с модифицированными химическими свойствами на основе полимеров, которые содержат искривленные углеродные плоскости (сферические, кольцеподобные и тубуленоподобные образования). Типы гибридизации  $sp^1$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$  химических связей атомов углерода и присутствие гетероатомов предполагает возникновение новых углеродных наноструктур, которые изменяют физические и химические свойства (электрическую проводимость, оптоэлектронные свойства, плотность, адсорбцию, работу выхода электронов, электромагнитное поглощение, каталитические и сенсорные свойства), что обеспечивает возможность изготовления электронных устройств, сопряженных с биологическими субстанциями [4—6].

Синтез функциональных углеродных нанокристаллических материалов и металлоуглеродных нанокompозитов с помощью термообработки является экономически эффективным методом, так как он основан на принципе самоорганизации, что позволяет, вводя малое количество наночастиц с высокой удельной поверхностью, обеспечить получение требуемых свойств материалов [8—11].

Получение углеродных наноматериалов с помощью ИК-нагрева полимеров решает важную экологическую проблему их утилизации, так как полимеры обладают высокой стойкостью к воздействию окружающей среды и сохраняются в естественных условиях в течение длительного времени.

Ниже рассмотрен синтез новых углеродного нанокристаллического материала (УНМ) и металлоуглеродных нанокompозитов (МУНК) Cu/C, Al/C, Ag/C, Fe/C, Co/C, Ni/C, FeNi<sub>3</sub>/C, синтезированных под действием ИК-нагрева полиакрилонитрила (ПАН), поливинилового спирта (ПВС), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиамида (ПА), с перспективными свойствами для развития электроники, а также результаты исследования их физических и химических свойств

#### Кинетика и механизм превращений в полиакрилонитриле, поливинилово м спирте и полиэтилентерефталате и металлополимерных нанокompозитах при ИК-нагреве

Использовали ПАН ( $M = (100 \div 150) \cdot 10^3$  а. е.), ПВС (Alfa Aesar 41241), ПЭТФ ( $M = (20 \div 50) \cdot 10^3$  а. е. (ОАО «Полиэф», г. Благовещенск).

Пиролиз прекурсоров на основе полимеров и солей металлов осуществляли в процессе ИК-нагрева. Для получения нанокompозита на основе пиролизованного полимера впервые использовали установку ИК-нагрева QHC-P610CP (фирма Ulvac RIKO, Япония). Она оснащена шестью ИК-лампами с максимальной интенсивностью излучения в диапазоне 0,8—1,2 мкм и способна нагревать образец до 1200 °С со скоростью 100 К/мин. ИК-лампы и система

электрических контактов изолированы от реакционной зоны с помощью кварцевой трубчатой камеры. Такая конструкция позволяет проводить процессы нагрева и в вакууме, и в атмосфере активных газов (аммиака, водорода, кислорода). Интенсивность ИК-излучения регистрировали по температуре нагрева, измеряемой при давлении  $P = 1$  Па с помощью термпары хромель-алюмель. Для обеспечения равномерного нагрева образца внутренняя поверхность реактора была покрыта слоем Au. Блок управления, соединенный с компьютером, осуществляет программируемый контроль технологического режима нагрева [12—14].

В раствор полимера вводили соли FeCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, что обуславливало уменьшение температуры фазовых превращений в полимере. Использование интенсивного ИК-облучения активизирует протекание процессов карбонизации и стимулирует образование развитой системы полисопряжения. Образующиеся в результате деструкции полимера газообразные продукты H<sub>2</sub> и CO способствуют восстановлению металлов из солей с последующим формированием наночастиц металла [15].

С помощью метода термогравиметрического анализа (ТГА) исследовали кинетику и механизм химических превращений в ПАН, ПВС и ПЭТФ при ИК-нагреве. Это позволило обосновать механизм процесса, для изучения которого были проанализированы кинетические данные термических превращений, полученные из зависимости степени превращения  $\alpha$  полимеров от температуры выдерживания образца, рассчитанной по формуле

$$\alpha = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{\max}}, \quad (1)$$

где  $\Delta m_i$  и  $\Delta m_{\max}$  — текущее и максимальное значения изменения массы соответственно.

Дифференциальные кривые пиролиза полимеров  $d\alpha/dT$  анализировали с помощью уравнений кинетики гетерогенных реакций, которые позволяют рассчитать энергию активации процесса  $E_a$  и предэкспоненциальный множитель  $k_0$ . Для расчета кинетических параметров проводили анализ кривой с целью поиска уравнений, описывающих экспериментальные данные термического разложения. Была выполнена математическая обработка экспериментальных данных термического разложения ПАН, ПВС и ПЭТФ. Выбор уравнения осуществляли по критерию Фишера.

В области 140—340 °С химические превращения в ПАН, ПВС и ПЭТФ при линейном подъеме температуры описываются уравнением реакции первого порядка

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT},$$

где  $q = dT/dt = \text{const}$  — скорость нагрева. Из уравнения реакции первого порядка определены значе-

**Кинетические параметры процессов образования углеродного нанокристаллического материала на основе полиакрилонитрила, поливинилового спирта и полиэтилентерефталата**

| Полимер | Температура превращения, °С | $E_a$ , кДж/моль | $k_0$ , $10^{12}$ мин <sup>-1</sup> |
|---------|-----------------------------|------------------|-------------------------------------|
| ПАН     | 240                         | 120,93           | 5,01                                |
| ПВС     | 250                         | 144,6            | 3,15                                |
| ПЭТФ    | 270                         | 200              | 7,02                                |

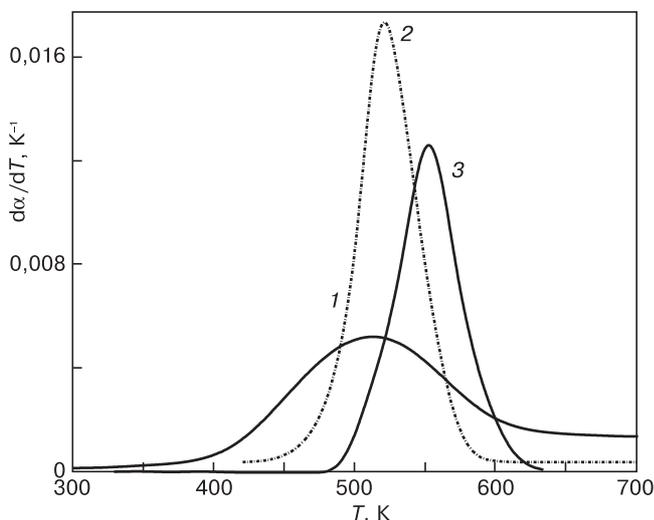


Рис. 1. Зависимости производной степени превращения по температуре  $d\alpha/dT$  от температуры ИК-нагрева для ПАН (1), ПВС (2) и ПЭТФ (3)

ния  $E_a$  и  $k_0$  (таблица). В диапазоне от 200 до 300 °С происходит образование полисопряженной системы в полимерах с одновременной деструкцией макромолекул. Анализ значений температур и энергий активации превращений показал, что термостойкость полимеров возрастает в ряду ПАН—ПВС—ПЭТФ (рис. 1). Из анализа данных таблицы следует, что процессы превращений в полимерах лимитирует кинетическая стадия образования полисопряженной системы, которая характеризуется высокой подвижностью сегментов макромолекул.

Результаты исследования ПВС с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что кристаллическая фаза в ПВС составляет ~65 %. Содержание аморфной и кристаллической фаз в ПВС подтверждено с помощью метода рентгенофазового анализа, тогда как ПЭТФ представляет аморфную фазу.

Весовые потери ПВС, достигающие 33 %, согласуются с данными по термической деструкции из-за элиминирования  $H_2O$ , полученными по методу изотермической ТГА при 200 °С в вакууме. ИК-спектр термообработанного ПВС при 200 °С содержит полосы 1705 и 1640  $cm^{-1}$ , которые относятся к альдегидным или кетонным группам, и двойным связям  $C=C$  в полимерной цепи соответственно. Большая часть весовых потерь в ПВС имеет место от 200 до 300 °С

и связана с дегидратацией и удалением боковых функциональных гидроксильных групп и образованием летучих продуктов (паров воды) и появлением в цепях полимера изолированных и сопряженных двойных связей [16].

При повышении температуры до 550 °С происходит дополнительная потеря массы с остатком, составляющим ~ 10 % (мас.). В результате образуются карбонильные группы на концах цепей. Полимер с двойными связями разлагается от 450 до 550 °С с образованием  $H_2O$ ,  $CO$ , формальдегида, ацетальдегида, кротонowego альдегида и бензола.

Установлено, что кристалличность ПВС не изменяется при удалении до 10 % (мас.) воды, но температура плавления  $T_{пл}$  кристаллитов уменьшается при увеличении количества элиминированной  $H_2O$ . Кроме того, можно отметить, что удаление воды первоначально происходит из аморфной фазы, так как кристаллические области более стабильны. Элиминирование воды уменьшало количество водородных связей в ПВС и, следовательно, понижало  $T_{пл}$ .

ИК-нагрев ПЭТФ до  $T > 200$  °С приводит к деструкции полимера и образованию  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ , толуола, бензальдегида, дивинилтерефталата, бензойной кислоты, циклических олигомеров до трех мономеров, ацетальдегида, винилбензоата, терефталевой кислоты, линейных димеров и нелетучего остатка, что было установлено с помощью метода масс-спектрометрии на масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL. Деструкция ПЭТФ происходит из-за внутримолекулярных реакций, ведущих к образованию циклических олигомеров до трех мономеров в размере и разрыву цепи, обуславливающей формирование винилового сложного эфира и кислотных концевых групп. При ИК-нагреве до 410 °С алифатические группы в ПЭТФ деструктируют до летучих продуктов, и возникает нелетучий остаток с выходом 18—20 % (мас.), представляющий, по данным ИК-спектроскопии, полиароматическую структуру.

При изучении кинетики гетерогенных химических реакций под действием ИК-нагрева в нанокompозитах  $Cu/C$  кинетические данные (порядок реакции,  $E_a$ ,  $k_0$ ) рассчитывали из зависимости степени превращения  $\alpha$  от температуры ИК-нагрева для смеси  $CuCl_2/ПАН$ , полученной из раствора  $CuCl_2$  и ПАН в  $HNO_3$  ( $C_{HNO_3} = 30$  % (мас.)). Зависимость рассчитывалась по формуле (1).

На рис. 2 приведены дифференциальные кривые пиролиза. Кинетические кривые первого пика в области температур 330—550 К (см. рис. 2, кривая 2) описываются уравнением реакции первого порядка. На основании этого уравнения рассчитаны  $E_a = 40,04$  кДж/моль и  $k_0 = 5,27 \cdot 10^8$  мин<sup>-1</sup>. Для композита  $Cu/C$  превращения ~ 403 К связаны с дегидратацией  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ .

Установлено, что соединения  $Cu$  образуют с нитрильными группами полимера донорно-акцепторные комплексы за счет взаимодей-

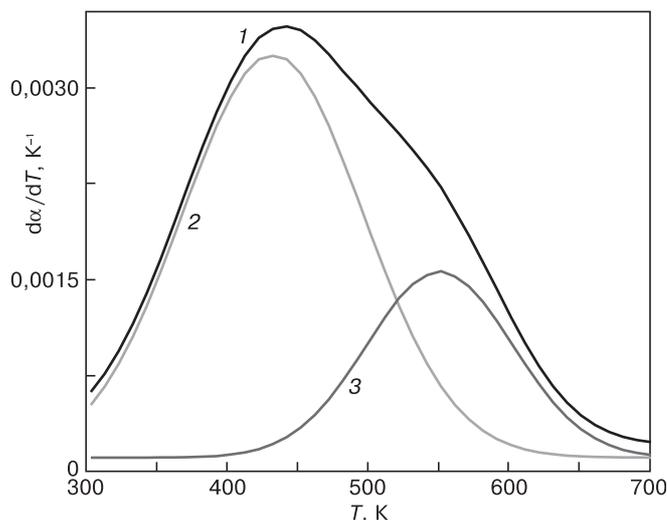


Рис. 2. Зависимости производной степени превращения по температуре  $d\alpha/dT$  от температуры для нанокompозита Cu/C:  
1 — результирующая кривая; 2, 3 — кинетические кривые в области первого и второго пика соответственно

ствия  $d$ -орбиталей переходного металла: или с неподеленной электронной парой атома азота, или с  $\pi$ -электронами тройной связи  $C\equiv N$ . Кинетическая кривая второго пика в области температур 450—650 К (см. рис. 2, кривая 3) удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка, на основе которого рассчитаны  $E_a = 154,6$  кДж/моль и  $k_0 = 2,43 \cdot 10^{14}$  мин $^{-1}$ . В результате разложения комплекса  $CuCl_2$  с нитрильными группами полимера в этой области температур образуются наночастицы Cu.

#### Физические и химические свойства углеродного нанокристаллического материала и металлоуглеродных нанокompозитов

Физические и химические свойства УНМ и МУНК изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Для исследования структуры и химического состава МУНК использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi S800 с рентгеновским микроанализатором INCA-350. Фазовые переходы изучали методом РФА, используя рентгеновский дифрактометр ДРОН-1,5 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение) с модернизированной коллимацией и ЭВМ ПР-14М. Структуру также исследовали методом комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре Renishaw Invia Raman microscope, оснащенный  $Ar^+$ -лазером ( $\lambda = 514,4$  нм). В диапазоне 100—3000  $cm^{-1}$  спектрометр обеспечивает разрешение 1,5  $cm^{-1}$ .

Электропроводность пленок МУНК измеряли четырехзондовым методом на установке ВИК УС-07. Магнитные свойства нанокompозитов Fe/C,

Co/C, Ni/C изучали в магнитном поле напряженностью 5,6 кЭ (1 Э = 79,577 А/м) с использованием микроверметра Ф-191.

Характер зависимости удельной электропроводности УНМ от температуры и продолжительности ИК-нагрева свидетельствует о том, что при ИК-нагреве в ПАН, ПВС и ПЭТФ происходят химические и структурные превращения, приводящие к образованию УНМ. При этом полимеры изменяют удельную электропроводность, согласно ряду диэлектрик—полупроводник—полуметалл. Уровень удельной электропроводности определяется образованием и протяженностью системы сопряженных  $\pi$ -связей с делокализованными электронами и возникновением графитоподобной структуры. С ростом температуры и продолжительности ИК-нагрева удельная электропроводность УНМ на основе ПАН возрастает (рис. 3).

В интервале температур получения 600—1000 °С удельная электропроводность увеличилась от  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $1,8 \cdot 10^3$  См/см (рис. 3, а) в результате процесса карбонизации, роста размеров кристаллитов графитоподобной фазы и уменьшения энер-

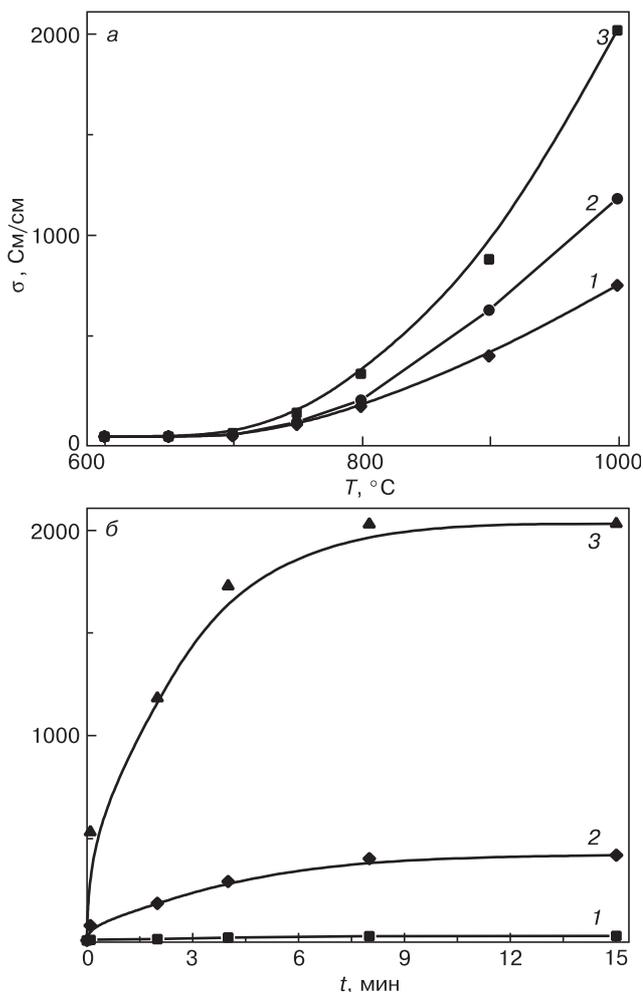


Рис. 3. Зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  УНМ от температуры получения  $T$  (а) и продолжительности нагрева  $t$  (б):  
а: 1 —  $t = 1$  мин; 2 — 2; 3 — 5;  
б: 1 —  $T = 700$  °С; 2 — 800; 3 — 1000

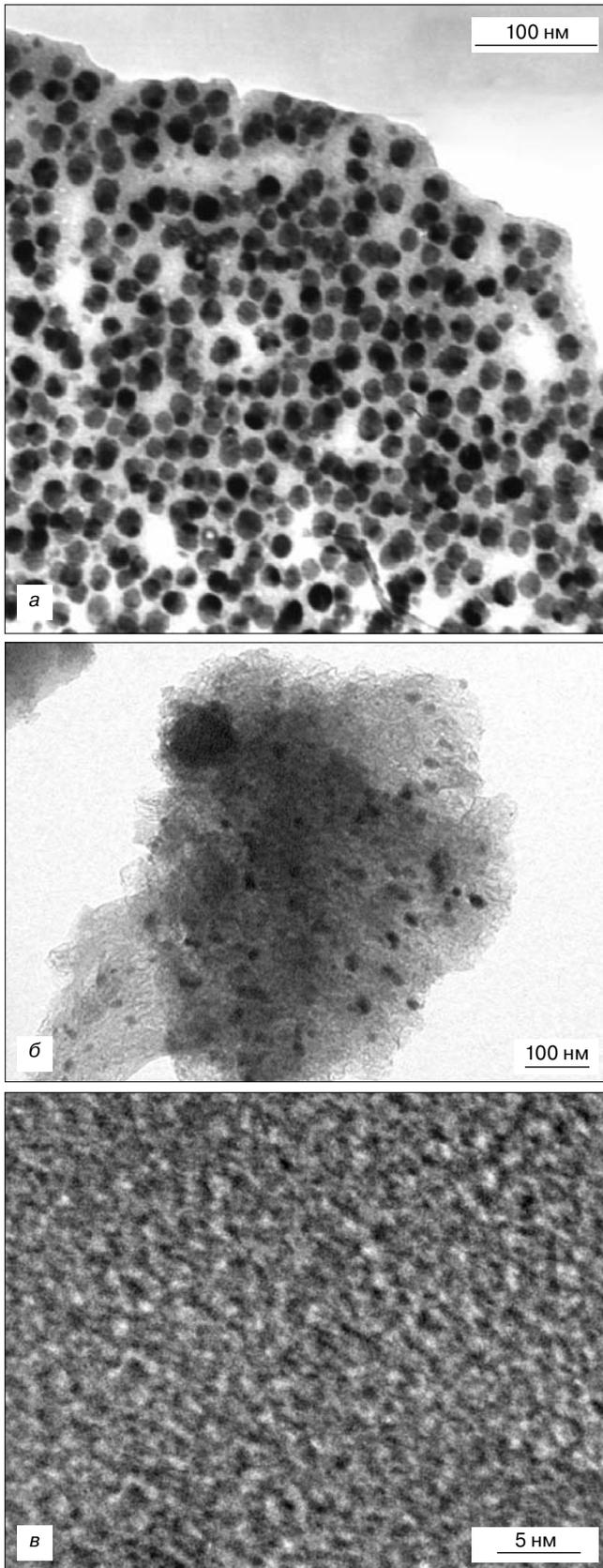


Рис. 4. Микрофотографии нанокompозитов Cu/C (а), Ni/C (б), Fe/C (в), полученные с помощью метода ПЭМ

гетического барьера для перехода электрона между электропроводными областями.

В случае синтеза нанокompозитов Cu/C в раствор полимера вводят соединения меди [17]. С помо-

щью масс-спектрометрии выяснено, что молекулы H<sub>2</sub>, выделяющиеся под действием ИК-облучения, восстанавливают ионы Cu<sup>2+</sup> до состояния Cu<sup>0</sup>. С помощью РФА определено, что в нанокompозите медь/полимер, при 140 °С формируются наночастицы меди ( межплоскостное расстояние  $d_{Cu(111)} = 0,2100$  нм;  $d_{Cu(200)} = 0,1817$  нм) размером 10 нм (рис. 4, а). Необходимо отметить, что повторный отжиг композита при 140 °С на воздухе не приводит к образованию оксидов. Наночастицы меди устойчивы при нагревании в воздухе, поскольку формируется прочный комплекс медь/полимер (см. рис. 4), способствующий равномерному распределению частиц в полимерной матрице [18]. Обнаружено [19], что аналогичные фазовые превращения происходят и в системе NiCl<sub>2</sub>—полимер (см. рис. 4, б).

В процессе ИК-нагрева молекулы ПАН подвергаются дегидратации, дегидрогенизации и деградации с выделением низкомолекулярных углеводородов (метан, пропилен, этилен). В присутствии металлов изменяется характер и температура химических превращений полимера. При нагреве композита-прекурсора образуется аморфный углеродный материал, в котором равномерно распределены наночастицы металла. А дальнейший ИК-нагрев приводит к каталитической графитизации аморфного углерода и образованию нанокompозитов Cu/C, Co/C, Ni/C, Fe/C и Ag/C (см. рис. 4) и формированию в присутствии CH<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> углеродных волокон и нанотрубок (рис. 5).

Удельное электрическое сопротивление металлоуглеродных нанокompозитов уменьшается с ростом температуры ИК-нагрева (рис. 6).

Установлено, что удельная намагниченность нанокompозитов Fe/C, Co/C, Ni/C возрастает с ростом температуры получения, увеличением времени выдержки при конечной температуре ИК-нагрева и ростом концентрации металла (рис. 7).

Механизм образования наночастиц металла, размер которых увеличивается при возрастании содержания металла в нанокompозите, лимитируется

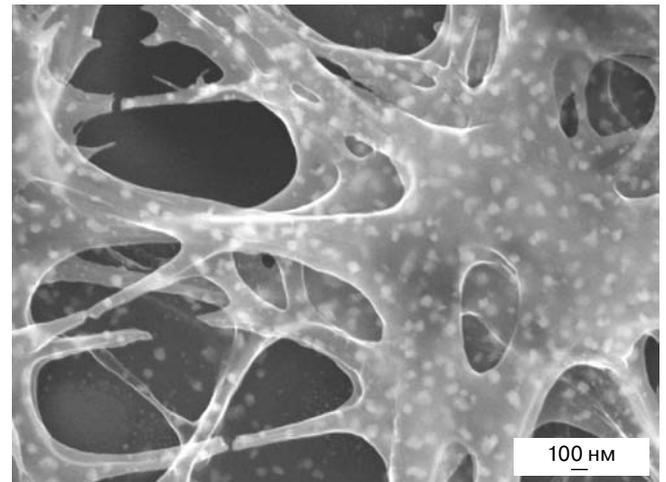


Рис. 5. Морфология поверхности пленки Ni/C, полученной при 700 °С

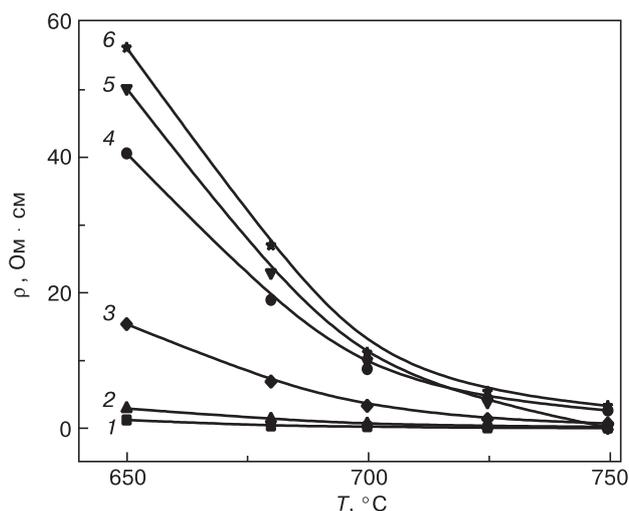


Рис. 6. Зависимости удельного сопротивления нанокompозитов Ag/C (1), Cu/C (2), Co/C (3), Fe/C (4), Ni/C (5) и УНМ (6) от температуры получения при  $C_{Fe} = C_{Ni} = 10\%$  (мас.)

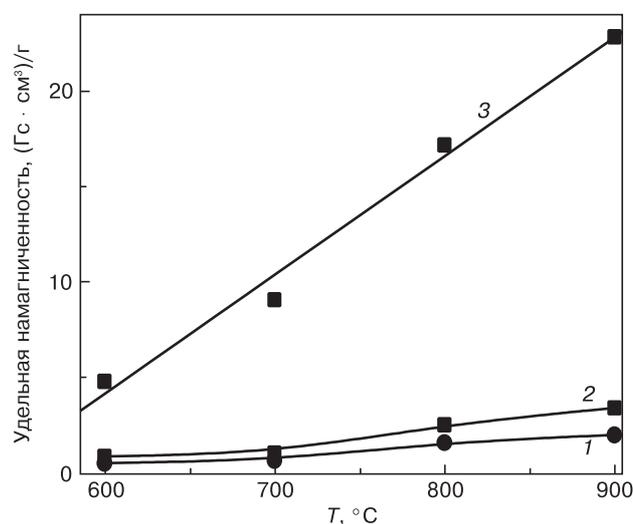


Рис. 7. Зависимости удельной намагниченности нанокompозитов Ni (20 % (мас.))/C (1, 3); Co(20 % (мас.))/C (2) от температуры получения при разном времени выдержки при конечной температуре ИК-нагрева, мин: 1, 2 — 1; 3 — 60

диффузией. Поэтому увеличение продолжительности и температуры ИК-нагрева приводят к возрастанию металлической фазы и повышению удельной намагниченности (см. рис. 7). Кроме того, ИК-нагрев способствует ускорению процессов карбонизации и образованию развитой системы полисопряжения, степень упорядочения которой определяется продолжительностью и температурой ИК-нагрева. Возникающая спиновая система развитой системы полисопряжения способна обеспечивать механизмы косвенного обменного взаимодействия несоседних наночастиц металла, образуя своеобразные «мостики» в объединении наночастиц металлов в единую обменно-связанную спиновую систему [16].

Для синтеза нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C был приготовлен раствор FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O/NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O/ПАН/диметилформамид (ДМФА). С помощью центрифуги наносили пленки раствора на кварцевые подложки, ко-

торые подвергали ИК-нагреву при 600 и 700 °C в течение 15 мин при P = 1 Па на установке QHC-P610CP [20]. Были изготовлены композиты с  $C_{Fe} = C_{Ni} = 5, 10, 20, 25\%$  (мас.).

На рис. 8 и 9 приведены спектры РФА и СЭМ-изображения нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C, синтезированного из композита FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O/NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O/ПАН. При ИК-нагреве восстанавливаются ионы металла до атомов металла, образующих наночастицы FeNi<sub>3</sub> в полимере, в результате деструкции полимера и выделения H<sub>2</sub> и CO [20].

Рентгеновские дифрактограммы композита с  $C_{Fe} = C_{Ni} = 10\%$  (мас.) после сушки при 80 °C и ИК-нагрева при 500 и 700 °C имеют гало при  $2\theta \approx 8-32^\circ$ , отвечающее за образование аморфной фазы (см. рис. 8). Анализ дифрактограмм показал, что введение солей Fe и Ni приводит к структурным превращениям матрицы уже при 80 °C (см. рис. 8, кривая 1). Это может быть связано как с каталитическим действием солей Fe и Ni, так и с возможностью комплексообразования металла с нитрильными группами полимера. Образование комплексов уменьшает внутри- и межмолекулярное диполь-диполь взаимодействия нитрильных групп полимера и обеспечивает большую подвижность макромолекул при ИК-нагреве [16]. 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 рент-

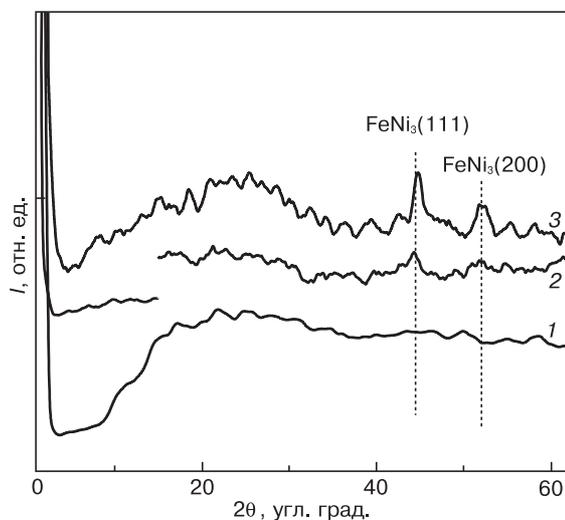


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы композита с  $C_{Fe} = C_{Ni} = 10\%$  (мас.) после термообработки при разных температурах T, °C: 1 — 80; 2 — 500; 3 — 700

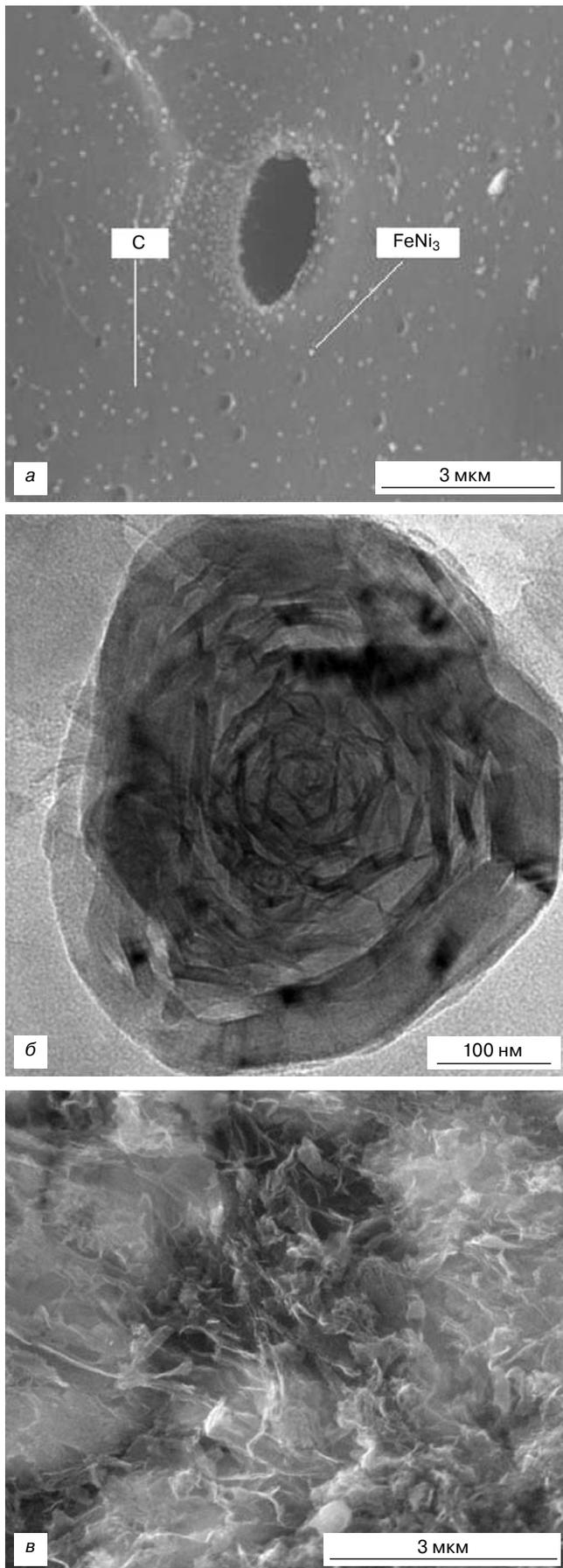


Рис. 9. СЭМ-изображения нанокompозита после ИК-нагрева при 700 (а) и 600 (б, в) °С

геновских дифрактограммах (см. рис. 8) в виде гало при  $2\theta \approx 8+32^\circ$  [21].

Образование различных углеродных фаз в нанокompозите FeNi<sub>3</sub>/C при ИК-нагреве подтверждается методом КРС, спектр которого имеет полосы (с волновым числом  $\nu = 1596; 1560\text{—}1580, 1340\text{—}1358, 1430\text{—}1480, 1200, 1300, 1140, 1120 \text{ см}^{-1}$ ), наблюдаемые для углеродных фаз (рис. 10).

Расчеты показали, что с ростом температуры ИК-нагрева от 500 до 700 °С увеличивается размер наночастиц FeNi<sub>3</sub> приблизительно от 15 до 60 нм (см. рис. 8). Увеличение размера наночастиц металла объясняется лимитированием механизма их синтеза стадией диффузии отвода продуктов реакции [2].

Активная деструкция в процессе ИК-нагрева полимера в присутствии солей Fe и Ni сопровождается выделением H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = NH [11], и образуется пористая структура углеродной матрицы (см. рис. 9, а). Наличие пор может быть вызвано присутствием наночастиц FeNi<sub>3</sub>, обладающих каталитическими свойствами при деструкции полимера и способствующих образованию промежуточных продуктов реакции. Этот вывод подтверждается результатами исследования методом КРС. На спектрах КРС нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C наблюдается пик в области 1120 см<sup>-1</sup> и высокая интенсивность комбинационного рассеяния в области 1430—1480 см<sup>-1</sup>, указывающие на высокую вероятность присутствия разнообразных макромолекул, содержащих атомы углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации (см. рис. 10, кривая 1). Исследования образцов, синтезированных при 600 и 700 °С показали (см. рис. 4, а и б), что с увеличением содержания металла (C<sub>Me</sub>) относительная интенсивность полос спектра КРС (в области 1430—1480 см<sup>-1</sup>) возрастает. Следовательно, предположение, что полосы в данной области обусловлены макромолекулами, содержащими атомы углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации и расположенными на границе наночастиц FeNi<sub>3</sub>, получает дополнительное подтверждение.

Спектры КРС пленок нанокристаллического алмаза, нанокристаллического графита, аморфного алмазоподобного углерода и поликристаллического графита (рис. 10, кривые 2—5) позволили сделать предположение, что структура углеродной матрицы нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C представляет собой смесь аморфных и графитоподобных углеродных фаз с более интенсивной D-полосой ( $\nu = 1340+1358 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с G-полосой ( $\nu = 1560+1580 \text{ см}^{-1}$ ) (см. рис. 10, кривая 1).

Полоса в области 1560—1580 см<sup>-1</sup> получила название G-пика, который присутствует в монокристаллическом графите и соответствует продольным колебаниям C—C-связей углерода с sp<sup>2</sup>-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<sup>-1</sup>.

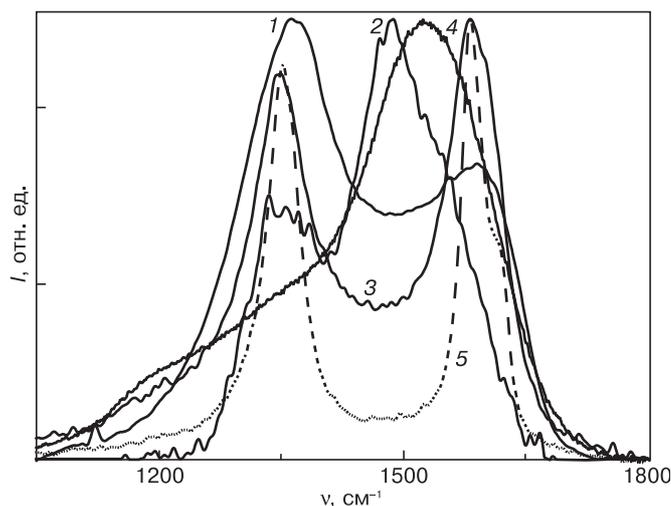


Рис. 10. Спектр КРС нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C с C<sub>Fe</sub> = C<sub>Ni</sub> = 10 % (мас.), полученного при 600 °C (1), в сравнении со спектрами различных углеродных форм (2–5): 1 — нанокompозит FeNi<sub>3</sub>/C с C<sub>Fe</sub> = C<sub>Ni</sub> = 5 % (мас.); 2 — нанокристаллический алмаз; 3 — нанокристаллический графит; 4 — алмазоподобный углерод; 5 — поликристаллический графит

Принимая во внимание, что G–пик в исследуемых образцах расположен в области 1596 см<sup>-1</sup>, можно предположить, что в структуре нанокompозитов FeNi<sub>3</sub>/C, полученных при 600 и 700 °C, присутствуют образования в виде графеновых структур, наблюдаемых с помощью метода СЭМ (рис. 9, б и в).

В области 1340–1358 см<sup>-1</sup> 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. 10, кривая 1) нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C положение максимума D–пика соответствует значению  $\nu = 1358$  см<sup>-1</sup>, что указывает на присутствие в матрице исследуемых образцов микрокристаллов графитоподобной фазы. Между тем увеличенная ширина полосы 1358 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии нанокристаллических образований графитоподобной фазы.

#### Применение углеродного нанокристаллического материала и металлоуглеродных нанокompозитов для изготовления электронных устройств и катализаторов

Впервые обнаруженная зависимость электрохимического потенциала УНМ от pH среды делает наноматериал перспективным для изготовления электродов для измерения pH раствора. Тангенс угла наклона зависимости электрохимического потенциала от pH в кислой и щелочной областях составляет 58 и 20 мВ/pH соответственно [22].

Нанокompозит Ag/ПАН применен для низкотемпературного соединения диодных, триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами при изготовлении силовых полупроводниковых приборов. Для пайки обычно используют серебро, кото-

рое не окисляется, существенно дешевле золота или палладия и имеет лучшую тепло- и электропроводность. Для осуществления процесса низкотемпературного соединения при изготовлении электронных устройств получен композит ПАН с наночастицами Ag. Во Всероссийском электротехническом институте пленки нанокompозита Ag/ПАН были использованы в многочисленных экспериментах по соединению чипов диодных и триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами. Результаты показали перспективность промышленного применения разработанного нанокompозита для изготовления силовых полупроводниковых приборов и модулей на их основе [23].

На основе нанокompозита Cu/C изготовлены катализаторы нового поколения для реакции низкотемпературного окисления CH<sub>3</sub>OH. Медьсодержащие системы широко используются в качестве катализаторов парциального окисления CH<sub>3</sub>OH в формальдегид. Особое значение эта реакция приобретает с разработкой топливного элемента, в котором химическая энергия окисления метанола превращается в электрическую [24].

Нанокompозиты FeNi<sub>3</sub>/C, синтезированные под действием ИК–нагрева полимеров, перспективны для создания образцов эффективных электромагнитных экранов (эффективность экранирования S более 20 дБ) в диапазоне частот 300 кГц — 30 ГГц, с малым удельным весом ( $\rho \approx 2,3$  г/см<sup>3</sup>), высокой твердостью (до 500 МПа), термостойкостью до 300 °C на воздухе и устойчивостью к климатическим воздействиям и агрессивным средам [25]. Эффективность экранирования нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C позволяет их использовать в качестве добавки в различные строительные материалы для поглощения внешних и внутренних электромагнитных полей с целью предотвращения облучения людей, обеспечения информационной безопасности в комнатах переговоров и стабильной работы электронной техники. На основе нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C возможно производить радиопоглощающие лакокрасочные покрытия, линолеумы, спецодежду для защиты технического персонала, чехлы для мобильных телефонов и порта-



Рис. 11. Полое волокно, образованное из УНТ. Катализатор — наночастицы FeNi<sub>3</sub>

тивной радиотехники, материалы покрытий безэховых камер, корпуса для электронных приборов.

Кроме того, наночастицы  $\text{FeNi}_3$  могут быть использованы в качестве катализатора для роста углеродных нанотрубок (УНТ). На установке CCVD-2P методом осаждения из газовой фазы, содержащей  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ , при  $600^\circ\text{C}$  выращены УНТ, образующие полое волокно с диаметром приблизительно 3 мкм (рис. 11).

На основе УНМ изготовлены газочувствительные сенсоры. Были проведены исследования газочувствительности пленки УНМ на присутствие  $\text{CO}_2$  в газовой атмосфере, используя эффект допирования полимеров с полупроводниковыми свойствами. В присутствии  $\text{CO}_2$  сопротивление УНМ увеличивается до 21 кОм. Сопротивление обратимо возвращается к исходному значению при удалении  $\text{CO}_2$  для УНМ в течение 3 мин. Результаты представляются перспективными для изготовления противопожарного датчика.

### Заключение

Показано, что новые материалы на основе УНМ и МУНК обладают особыми свойствами и перспективны для использования при изготовлении электронных, электрохимических, сенсорных устройств и катализаторов.

### Библиографический список

1. Киселев, Б. Г. Рынок нанопродукции: перспективы и ограничения / Б. Г. Киселев, Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, И. В. Ельцина, А. В. Костинова // Цветные металлы. – 2011. – № 10. – С. 7–11.
2. Кожитов, Л. В. Технология материалов микро- и нанoeлектроники / Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин, В. В. Крапухин, Ю. Н. Пархоменко. – М.: МИСиС, 2006. – 544 с.
3. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М.: Бином, 2006. – 293 с.
4. Губин, С. П. Химия кластеров / С. П. Губин. – М., 1987. – 262 с.
5. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 356 с.
6. Третьяков, Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю. Д. Третьяков. // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – С. 731.
7. Третьяков, Ю. Д. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – С. 867.
8. Киселев, Б. Г. Технично-экономическое обоснование рыночной стоимости технологии производства металлоуглеродных нанокмозитов / Б. Г. Киселев, Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, М. В. Пономарев // Цветные металлы. – 2010. – № 3. – С. 15–20.
9. Кожитов, Л. В. Металлополимерные нанокмозиты на основе ПВС и ПАН, полученные восстановлением солей 3d-металлов в гидразине / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, В. Г. Костишин, А. Т. Морченко // VII Национальная конф. «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (РСНЭ – НВИК 2009). Тез. докл. – М.: ИК РАН-РНЦ КИ, 2009. – С. 198.
10. Кожитов, Л. В. О синтезе и свойствах композитов на основе полимера (полиакрилонитрил и поливиниловый спирт) и наночастиц Fe / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, В. Г. Костишин, А. Т. Морченко // Труды IX Междунар. науч. конф. «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии». – Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2009. – С. 263–265.
11. Kozhitov, L. V. The effective method based on IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal-polymer nanocomposites / L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, V. G. Kostishyn, A. T. Morchenko, D. G. Muratov // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2009. – V. 5. – P. 012021.
12. Новоторцев, В. М. Новый функциональный материал на основе углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами меди / В. М. Новоторцев, В. В. Козлов, Ю. М. Королев, Л. В. Кожитов, Г. П. Карпачева // Координационная химия. – 2010. – Т. 36, № 5. – С. 366–369.
13. 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. неорганич. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 808–811.
14. Кожитов, Л. В. Нанотехнология на основе металлоуглеродных нанокмозитов и углеродных нанокристаллических материалов – шаг в будущее электроники / Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Г. П. Карпачева, С. А. Павлов, В. В. Козлов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2005. – № 3. – С. 64–67.
15. Козлов, В. В. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение. / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова, Д. Г. Муратов // Там же. – 2008. – № 1. – С. 59–64.
16. Козлов, В. В. Разработка основ технологии новых металлоуглеродных нанокмозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК-нагрева полимеров. Дисс. ... д-ра техн. наук. / В. В. Козлов – М.: НИТУ «МИСиС», 2009. – 308 с.
17. Пат. РФ № 2330864. Способ получения термостабильного нанокмозита Cu/Полиакрилонитрил / Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, В. В. Козлов, Г. П. Карпачева. Приоритет изобретения 28.02.2007. Зарег. 10 августа 2008 г.
18. Кожитов, Л. В. Многофункциональные металлоуглеродные нанокмозиты и углеродный нанокристаллический материал, полученные под действием ИК-нагрева полимеров. / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, А. В. Попкова / 3-я Всеросс. науч.-техн. конф. «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области». – Волгоград: ВолГУ, 2010. – С. 37–43.
19. Козлов, В. В. / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, Е. В. Кожина // Тр. VII Междунар. российско-казахстанско-японской науч. конф. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Волгоград, 2009. – С. 312–318.
20. Кожитов, Л. В. Синтез нанокмозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  из системы  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/$ полиакрилонитрил при помощи ИК-нагрева / Л. В. Кожитов, А. В. Костинова, В. В. Козлов, В. И. Хурса // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 3. – С. 48–52.
21. Новоторцев, В. М. Образование наночастиц нового метастабильного соединения меди в гетерогенной системе гидрат ацетата меди/полиакрилонитрил / В. М. Новоторцев, В. В. Козлов, Ю. М. Королев, Г. П. Карпачева, Л. В. Кожитов // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1087–1089.
22. Пат. РФ № 2353572. Способ получения углеродного нанокристаллического материала, чувствительного к pH среды. / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин. Приоритет изобретения 28.12.2007. Зарег. 27 апреля 2009 г.
23. Кожитов, Л. В. Свойства термообработанного полиакрилонитрила и его композита с наночастицами Ag / Л. В. Кожитов, А. В. Козлов, В. В. Козлов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 1. – С. 37–40.
24. Козлов, В. В. Высокоселективный низкотемпературный нанокмозитный катализатор Cu/C реакции окисления метанола / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Г. П. Карпачева, С. А. Павлов // Там же. – 2006. – № 3. – С. 73–76.
25. Патентная заявка № 2011123750. Способ получения нанокмозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  пиролизованный полиакрилонитрил. / Л. В. Кожитов, А. В. Костинова, В. В. Козлов. 14.06.2011.