

УДК 541.14

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МИКРОСФЕР, ПОЛУЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫМ ПИРОЛИЗОМ БЕЗМЕТАЛЬНОГО ФТАЛОЦИАНИНА

А.С. МАНУКЯН¹, А.А. МИРЗАХАНИЯН¹, Т.К. ХАЧАТРЯН¹,
Г.Р. БАДАЛЯН¹, Г.М. АРЗУМАНИЯН², Э.Г. ШАРОЯН^{1†}

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

†e-mail: sharoyan@ipr.sci.am

(Поступила в редакцию 18 августа 2012 г.)

Методом твердофазного пиролиза безметалльного фталоцианина ($H_2C_{32}N_8H_{16}$) получены углеродные микросферы со средним диаметром 2–3.5 мкм и достаточно узким распределением по размерам. Элементный состав, структура и морфология образцов исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и рентгеноструктурного анализа. В микросферах обнаружен сильный электронный парамагнетизм.

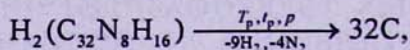
1. Введение

В последние годы, особенно после открытия новых модификаций углерода (фуллерены, нанотрубки, нанокapsулы, графен и т.п.) значительно возрос интерес к углеродным структурам, в частности, к углеродным нано- и микросферам (см., например, обзор [1]). Данные материалы обладают уникальными свойствами и могут быть использованы в качестве особо прочных композитных материалов, электродных материалов для литиевых аккумуляторов, черных пигментов для ксерографии, мезопористых материалов для очистки жидкостей и хранения газов (в частности, водорода), смазочных материалов, в биологии, биомедицине и т.д. [1]. В настоящее время известно несколько методов получения углеродных нано- и микросфер – в частности, дуговой разряд, лазерная абляция, гидротермальный метод, химическое газофазное осаждение и др. [2-12]. Однако эти методы требуют сложного оборудования и состоят из нескольких стадий.

В настоящей работе предложен простой, одностадийный метод синтеза углеродных микросфер с достаточно узким распределением по размерам. Этот метод основан на твердофазном пиролизе безметалльного фталоцианина. Отметим, что данный метод ранее был использован нами для получения наночастиц Ni, Cu и наносплавов Ni-Cu в различных углеродных матрицах [13-16].

2. Методика эксперимента

Для синтеза углеродных микросфер мы использовали предварительно очищенный двойной возгонкой поликристаллический порошок безметалльного фталоцианина ($\text{H}_2\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$). Процесс твердофазного пиролиза в данном случае можно представить в следующем виде:



где T_p – температура пиролиза (650–1000°C), t_p – время пиролиза (3–450 мин), и P – самогенерированное давление в реакционной камере. Пиролиз проводился в замкнутой ампуле из кварцевого стекла объемом до 100 см³ (с начальным давлением 0.1 Па).

Элементный состав, структура и морфология образцов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega TS 5130 MM (Tescan), энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора INCA Energy 300 и рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (излучение CuK_α). Магнитные свойства углеродных микросфер изучались с помощью ЭПР-спектрометра Х-диапазона в области температур 77–300 К.

3. Результаты и обсуждение

Полученные образцы представляли собой устойчивые на воздухе темные порошки с плотностью ≈ 0.9 г/см³. На рис.1 приведены СЭМ-изображения образцов, синтезированных при различных условиях пиролиза. Видно, что форма микросфер близка к сферической, а их размеры зависят от условий пиролиза.

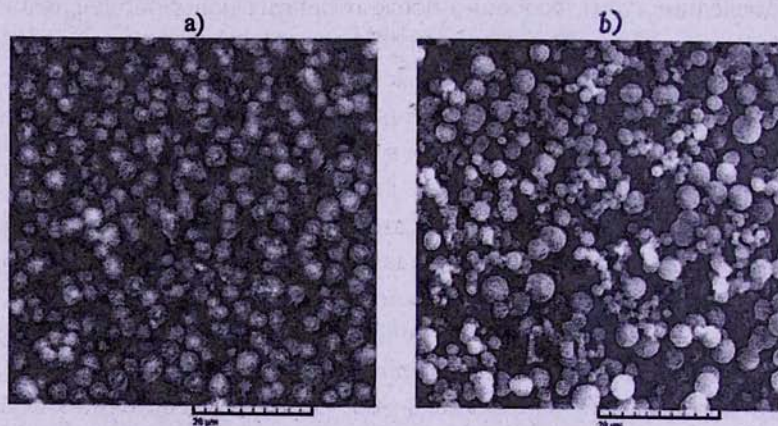


Рис.1. СЭМ-изображения углеродных микросфер, полученных при $T_p = 700^\circ\text{C}$, $t_p = 30$ мин (а) и $T_p = 900^\circ\text{C}$, $t_p = 30$ мин (б).

Существенно, что при низких температурах пиролиза (650–900°C) практически все образцы состоят только из углеродных микросфер, а выход конечного материала составляет 70–80 вес%. Из СЭМ-изображений разрушенных

микрофер видно, что все они являются сплошными, заполненными. Из элементного анализа следует, что микроферы в основном состоят из атомов углерода; лишь при низких температурах пиролиза ($T_p < 900^\circ\text{C}$) в них есть также небольшое количество азота ($< 10 \text{ ат\%}$).

Средние размеры углеродных микрофер для ряда образцов были определены из СЭМ-изображений путем анализа 200–250 микрофер для каждого образца. Распределения размеров микрофер достаточно хорошо описываются гауссовским распределением; в частности, на рис.2 представлено наиболее узкое распределение (соответствующее оптимальным условиям пиролиза) со средним диаметром $d_m \approx 3.35 \text{ мкм}$ и средним отклонением $\pm 0.04 \text{ мкм}$.

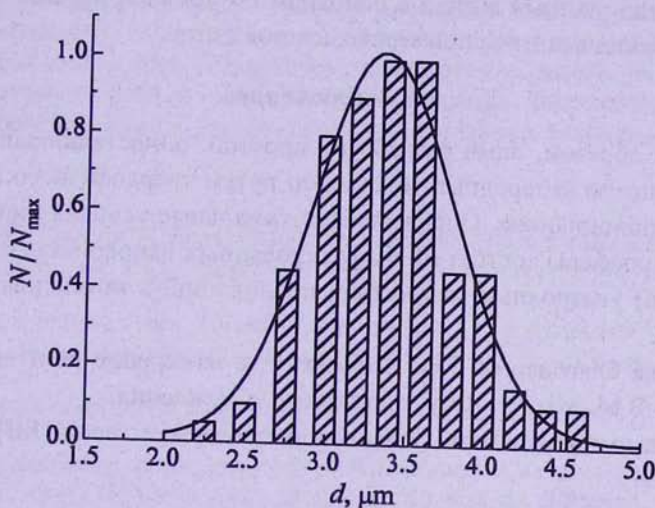


Рис.2. Распределение по размерам углеродных микрофер, полученных при 700°C , 30 мин.

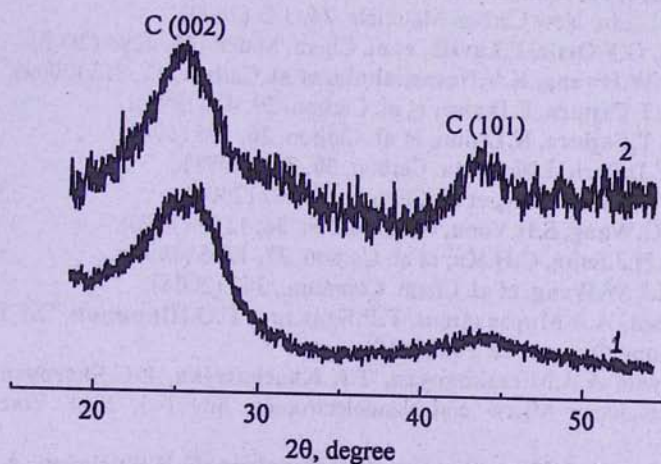


Рис.3. Спектры рентгеновской дифракции углеродных микрофер, полученных при 700°C , 30 мин (1) и 900°C , 30 мин (2).

Как известно, структура углеродных материалов может меняться в широких пределах – от аморфного углерода до кристаллического графита [17]. С целью определения структуры полученных нами образцов были измерены их дифракционные рентгеновские спектры (рис.3). В спектрах видны 2 широких пика на $\sim 25^\circ$ и $\sim 43^\circ$, которые соответствуют отражениям от графитовых плоскостей (002) и (101). Из анализа спектров следует, что углеродные микросферы состоят из слабографитированных нанокристаллитов с межплоскостным расстоянием d_{002} от ≈ 0.345 нм до ≈ 0.357 нм (в зависимости от условий пиролиза). Отметим, что углеродные микросферы обладают сильным парамагнетизмом: в спектре ЭПР наблюдается узкий интенсивный сигнал с g-фактором 2.003. По нашему мнению, данный сигнал в основном обусловлен парамагнитными центрами, возникающими из-за примесных атомов азота.

4. Заключение

Таким образом, нами разработан простой, одностадийный и эффективный метод синтеза углеродных микросфер путем твердофазного пиролиза безметалльного фталоцианина. Определены оптимальные условия пиролиза и показано, что микросферы состоят из графитированных нанокристаллитов. Выявлен парамагнетизм углеродных микросфер, приводящий к интенсивному и узкому сигналу ЭПР.

Авторы благодарны Г.О. Шириняну за измерение рентгеновских спектров, а также В.М. Мыхитаряну за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МИЦНТ №11710 (Дубна, ОИЯИ).

ЛИТЕРАТУРА

1. K.C.Hwang. J. Phys. D: Appl. Phys., 43, 374001 (2010).
2. J.Liu, P.Tian, J.Ye, et al. Chem. Lett., 38, 948 (2009).
3. Y.-Z.Mi, Y.-L.Liu. New Carbon Materials, 24, 375 (2009).
4. R.Alcantara, G.F.Ortiz, P.Lavela, et al. Chem. Mater., 18, 2293 (2006).
5. J.Y.Miao, D.W.Hwang, K.V.Narasimhulu, et al. Carbon, 42, 813 (2004).
6. M.Kodama, T.Fujiura, E.Ikawa, et al. Carbon, 29, 43 (1991).
7. M.Kodama, T.Fujiura, K.Esumi, et al. Carbon, 26, 595 (1988).
8. S.H.Yoon, Y.D.Park, I.Mochida. Carbon, 30, 781 (1991).
9. I.S.Qui, Y.F.Li, Y.P.Wang, et al. Carbon, 41, 767 (2003).
10. Y.Korai, Y.G.Wang, S.H.Yoon, et al. Carbon, 34, 1156 (1996).
11. Y.C.Chang, H.J.Sohn, C.H.Ku, et al. Carbon, 37, 1285 (1999).
12. X.Yang, C.Li, W.Wang, et al. Chem. Commun., 342 (2004).
13. A.C.Манукян, А.А.Мирзаханян, Г.Р.Бадалян, Г.О.Ширинян, Э.Г.Шароян. Изв. НАН Армении, Физика, 45, 202 (2010).
14. A.S.Manukyan, A.A.Mirzakhanyan, T.K.Khachatryan, E.G.Sharoyan. Proc. 8th Int'l conf. Semiconductor Micro- and Nanoelectronics, July 1–3, 2011, Yerevan, Armenia, p.44.
15. A.S.Manukyan, A.A.Mirzakhanyan, G.R.Badalyan, G.H.Shirinyan, A.G.Fedorenko, N.V.Lianguzov, Yu.I.Yuzyuk, L.A.Bugaev, E.G.Sharoyan. J. Nanopart. Res., 14, 982 (2012).

16. А.С.Манукян, А.А.Мирзаханян, Т.К.Хачатрян, Г.Р.Бадалян, К.Г.Абдулвахидов, Л.А.Бугаев, Э.Г.Шароян. Изв. НАН Армении, Физика, 47, 442 (2012).
17. M.Inagaki. New Carbons. Control of Structure and Functions. Amsterdam, Elsevier, 2000.

ԱՆՄԵՏԱՂ ՖՏԱԼՈՑԻԱԿՆԻ ՊԻԼ-ՖԱԶԱՅԻՆ ՊԻՐՈԼԻԶԻ ՄԵԹՈԴՈՎ ՍՏԱՅՎԱԾ ԱՐԽԱՏՆԱՅԻՆ ՄԻԿՐՈՍՖԵՐԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա.Ա. ՄԻՐԶԱԽԱՆՅԱՆ, Տ.Կ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ,
Գ.Ր. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Գ.Ս. ԱՐԶՈՒՄՆՅԱՆ, Է.Գ. ՇԱՐՈՅԱՆ

Անմետաղ ֆտալոցիանիկի ($H_2C_{32}N_8H_{16}$) պինդ-ֆազային պիրոլիզի մեթոդով ստացված են 2–3.5 մկմ միջին տրամագծով և ըստ չափերի բավականին նեղ բաշխվածությամբ ածխածնային միկրոսֆերաներ: Նմուշների տարրային կազմը, կառուցվածքը և ձևաբանությունը ուսումնասիրված են տեսաձևով էլեկտրոնային մանրադիտակի, էներգադիսպերսային ռենտգենյան միկրովերլուծության և ռենտգենականացվածքային վերլուծության մեթոդներով: Ստացված միկրոսֆերաներում բացահայտված է ուժեղ էլեկտրոնային պարամագնիսականություն:

INVESTIGATION OF CARBON MICROSPHERES PREPARED BY SOLID-PHASE PYROLYSIS OF METAL-FREE PHTHALOCYANINE

A.S. MANUKYAN, A.A. MIRZAKHANYAN, T.K. KHACHATRYAN,
G.R. BADALYAN, G.M. ARZUMANYAN, E.G. SHAROYAN

By using solid-phase pyrolysis of metal-free phthalocyanine ($H_2C_{32}N_8H_{16}$) we have prepared carbon microspheres with a mean diameter of 2–3.5 μm and a sufficiently narrow size distribution. The elemental composition, structure and morphology of samples were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis, and X-ray diffraction. A strong electron paramagnetism was revealed in the microspheres.