УДК 541.14

# СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МИКРОСФЕР, ПОЛУЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫМ ПИРОЛИЗОМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## А.С. МАНУКЯН<sup>1\*</sup>, А.А. МИРЗАХАНЯН<sup>1</sup>, Р.Д. ХАЧАТУРЯН<sup>1</sup>, А.Т. ГЮЛАСАРЯН<sup>1</sup>, А.Н. КОЧАРЯН<sup>2</sup>, Ю.И. ЮЗЮК<sup>3</sup>, Э.Г. ШАРОЯН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения <sup>2</sup>Калифорнийский государственный университет, Лос-Анджелес, США <sup>3</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: aman@ipr.sci.am

(Поступила в редакцию 20 января 2015 г.)

Путем твердофазного пиролиза полиэтилена и безметального фталоцианина получены углеродные микросферы со средним диаметром 3–3.5 мкм. Морфология, структура и магнитные свойства образцов исследованы с помощью электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, магнитометрии и электронного парамагнитного резонанса. Микросферы состоят из графитовых нанокристаллитов с продольными размерами 10–15 нм. В образцах обнаружен сильный парамагнетизм, причем в случае пиролиза безметального фталоцианина он примерно в 3 раза сильнее (~5×10<sup>19</sup> спин/г), что обусловлено неспаренными спинами примесных атомов азота.

## 1. Введение

Углеродные нано- и микросферы представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и в связи с возможными применениями [1-3]. В частности, они могут быть использованы в биомедицине, катализе, в газовых и жидкостных фильтрах, в топливных элементах, суперконденсаторах, композитных материалах и т.п.

В зависимости от метода синтеза и прекурсора углеродные сферы могут иметь различную внутреннюю структуру и физические свойства [3-8]. В нашей предыдущей работе [9] методом твердофазного пиролиза из безметального фталоцианина (БМФ)  $H_2C_{32}N_8H_{16}$  были получены углеродные микросферы с диаметром ~3 мкм, имеющие сильный сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Поскольку в образцах кроме углерода имеется и некоторое количество азота (5–10 ат%), то одной из причин парамагнетизма могут быть нескомпенсированные спины, возникающие при замещении атомов углерода азотом. С целью более глубокого исследования структуры и магнитных характеристик полученных микросфер в настоящей работе проведено сравнение их свойств с данными углеродных микросфер, синтезированных тем же методом из чисто углеродного прекурсора – полиэтилена. Показано, что наличие примеси азота значительно влияет как на структуру, так и на магнитные свойства микросфер.

#### 2. Методика эксперимента

Образцы микросфер были синтезированы методом твердофазного пиролиза органических и металлоорганических соединений, описанным в наших работах [9-11]. Ранее этим способом были получены нанокомпозиты Ni/C, Cu/C и наносплавы Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> в различных углеродных матрицах [10-13]. Данный метод отличается простотой, одностадийностью и большим выходом конечного продукта.

В настоящей работе предварительно очищенные прекурсоры – БМФ и полиэтилен (ПЭ), помещались в кварцевые ампулы объемом ~100 см<sup>3</sup> и запаивались при давлении ~10<sup>-6</sup> МПа. При быстром нагреве ампул до температуры выше 600°С происходят следующие реакции разложения прекурсоров:

$$(C_2H_4)_n \xrightarrow{T_p, t_p, P_p} 2nC,$$
(1)

$$H_{2}(C_{32}N_{8}H_{16}) \xrightarrow{T_{p}, f_{p}, P_{p}}{32C + xN},$$
(2)

где  $0 \le x \le 8$  есть количество атомов азота (из одной молекулы), вошедших в углеродную матрицу. Здесь  $T_p$  – температура пиролиза,  $t_p$  – время пиролиза,  $P_p$  – самогенерированное давление газов в ампуле. Нами были выбраны условия пиролиза  $T_p = 700^{\circ}$ С,  $t_p = 30$  мин, при которых распределение микросфер по размерам получается наиболее узким. Очевидно, что при x = 3-4 средняя концентрация азота составляет ~10 ат%. Таким образом, основное различие между образцами заключается в том, что при твердофазным пиролизе ПЭ получается чисто углеродный материал, а в продуктах пиролиза (ПП) БМФ имеется также некоторое количество атомов азота.

Структура, морфология и элементный состав образцов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega TS 5130 MM (TESCAN) с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy 300, просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 и рамановского спектрометра Renishaw InVia Reflex, с длиной волны возбуждающего излучения 514.5 нм. Магнитные характеристики углеродных микросфер измерялись на вибрационном магнитометре (VSM, Quantum Design) в магнитных полях до 60 кЭ и на ЭПР спектрометре X-диапазона при 300К.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены СЭМ изображения полученных образцов. Видно, что средние размеры углеродных микросфер составляют ~3 мкм для ПП ПЭ и ~3.5 мкм для ПП БМФ. Элементный анализ показал, что ПП ПЭ состоят только из углерода, а в ПП БМФ кроме углерода содержится ~10 ат% азота.



Рис.1. СЭМ изображения углеродных микросфер: (a) ПП ПЭ и (b) ПП БМФ.

ПЭМ изображения ПП БМФ, показанные на рис.2, согласуются с данными СЭМ. Видно, что микросферы являются сплошными (заполненными). При большом увеличении (рис.2, справа) видно, что поверхность микросфер достаточно гладкая и размеры пор не превышают 1 нм.



Рис.2. ПЭМ изображения углеродных микросфер, полученных твердофазным пиролизом БМФ.

Из рамановских спектров, приведенных на рис.3, видно, что "графитовый" G-пик на ~1600 см<sup>-1</sup> и "дефектный" D-пик на ~1350 см<sup>-1</sup> существенно отличаются для двух образцов. В частности, разлагая спектры на отдельные гауссовые компоненты для D- и G-пиков и учитывая, что отношение интенсивностей I(G)/I(D) пропорционально среднему продольному размеру (в плоскости *ab*) графитовых нанокристаллитов (см. формулы из работ [14–16]), можно оценить эти размеры для ПП ПЭ (~15 нм) и ПП БМФ (~10 нм). Наличие примеси азота в ПП БМФ приводит к значительному уширению рамановских D- и Gпиков, уменьшению отношения I(G)/I(D) и средних продольных размеров нанокристаллитов. Очевидно, что все это обусловлено увеличением разупорядоченности в ПП БМФ и уменьшением степени графитации нанокристаллитов. Отметим, что похожая зависимость наблюдалась и в спектрах рентгеновской дифракции данных образцов, где брэгговский пик от графитовых плоскостей (002) в ПП БМФ гораздо шире [9].



Рис.3. Рамановские спектры углеродных микросфер: (кривая *1*) ПП ПЭ и (кривая *2*) ПП БМФ.

Из экспериментальных зависимостей намагниченности образцов, полученных с помощью вибрационного магнитометра, следует, что наряду с диамагнетизмом (восприимчивость ~ $10^{-4}$  emu/гЭ) в микросферах имеется достаточная концентрация парамагнитных центров: ~ $3 \times 10^{19}$  спин/г в ПП БМФ и ~ $8 \times 10^{18}$  спин/г в ПП ПЭ.

Существенную информацию о магнитных свойствах образцов дают спектры ЭПР, полученные при 300К (рис.4). При довольно близких значениях *g*-факторов двух материалов ( $g \approx 2.0031$ ) видна значительная разница как в ширине линий ( $\Delta H = 0.8$  Э для ПП БМФ и 2 Э для ПП ПЭ), так и в интенсивности линий (отношение  $I_{\Pi\Pi}$  БМФ/ $I_{\Pi\Pi}$   $_{\Pi\ni} \approx 3$ ). Очевидно, что имеет место более сильное обменное сужение линий в ПП БМФ, связанное с высокой концентрацией парамагнитных центров ( $c \approx 5 \times 10^{19}$  спин/г). На наш взгляд, эта разница объясняется наличием примесных атомов азота, которые увеличивают концентрацию неспаренных спинов в ПП БМФ и приводят к более сильному обменно-



Рис.4. Спектры ЭПР ПП ПЭ (кривая 1) и ПП БМФ (кривая 2), измеренные при 300К.

му сужению ЭПР линии. Эти данные находятся в согласии с вышеприведенным анализом рамановских спектров. Учитывая высокую устойчивость обоих материалов на воздухе и узкую ширину резонансных линий, можно их использовать в качестве эталонов интенсивности для ЭПР спектрометров.

#### 4. Заключение

Методом твердофазного пиролиза органических соединений нами синтезированы углеродные микросферы с различной степенью графитации и различными магнитными характеристиками. Определены средние продольные размеры графитовых нанокристаллитов, входящих в состав микросфер, а также концентрации парамагнитных центров в них. Показано, что парамагнитные свойства в ПП БМФ гораздо сильнее, чем в ПП ПЭ, что обусловлено большей концентрацией неспаренных спинов из-за примесных атомов азота. На наш взгляд, подбором оптимальных условий пиролиза, а также других прекурсоров можно увеличить концентрацию магнитных центров и получить высокотемпературный ферромагнетизм в углеродных микросферах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта № SCS 13-1С090.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. M. Inagaki. New Carbons. Control of Structure and Functions. Amsterdam, 2000.
- 2. K.C. Hwang. J. Phys. D: Appl. Phys., 43, 374001 (2010).
- 3. J. Liu, P. Tian, J. Ye, et al. Chem. Lett., 38, 948 (2009).
- 4. Y.-Z. Mi, Y.-L. Liu. New Carbon Materials, 24, 375 (2009).
- 5. R. Alcantara, G.F. Ortiz, P. Lavela, et al. Chem. Mater., 18, 2293 (2006).
- 6. J.Y. Miao, D.W. Hwang, K.V. Narasimhulu, et al. Carbon, 42, 813 (2004).
- 7. W.G. Pol, M. Matiei, A. Gedanken, et al. Carbon, 42, 111 (2004).
- 8. X. Yang, C. Li, W. Wang, B. Yang, S. Zhang, Y. Qian. Chem. Commun., 342 (2004).
- 9. А.С. Манукян, А.А. Мирзаханян, Т.К. Хачатрян, Г.Р. Бадалян, Г.М. Арзуманян, Э.Г. Шароян. Изв. НАН Армении, Физика, 48, 63 (2013).
- 10. А.С. Манукян, А.А. Мирзаханян, Г.Р. Бадалян, Г.О. Ширинян, Э.Г. Шароян. Изв. НАН Армении, Физика, 45, 202 (2010).
- 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).
- 12. 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).
- 13. A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, T.K. Khachatryan, R.D. Khachaturyan, G.R. Badalyan, E.G. Sharoyan. Armenian J. Physics, 6, 61 (2013).
- 14. A.C. Ferrari, J. Robertson. Phyl. Trans. Roy. Soc. (London) A, 362, 2477 (2004).
- 15. L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, et al. Appl. Phys. Lett., 88, 163106 (2006).
- 16. L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, et al. Carbon, 46, 272 (2008).

#### OՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՊԻՆԴ-ՖԱՉԱՅԻՆ ՊԻՐՈԼԻՉՈՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱԾԽԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԿՐՈԳՆԴԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

## Ա.Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա.Ա. ՄԻՐՉԱԽԱՆՅԱՆ, Ռ.Դ. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ, Ա.Տ. ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ, Ա.Ն. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, ՅՈՒ.Ի. ՅՈՒՉՅՈՒԿ, Է.Գ. ՇԱՌՈՅԱՆ

Պոլիէթիլենի և անմետաղ ֆտալոցիանինի պինդ-ֆազային պիրոլիզով ստացված են 3– 3.5 մկմ միջին տրամագծով ածխածնային միկրոգնդեր։ Նմուշների ձևաբանությունը, կառուցվածքը և մագնիսական հատկությունները հետազոտված են էլեկտրոնային մանրադիտակներով, ռամանյան սպեկտրաչափությամբ, մագնիսաչափության և էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսի մեթոդներով։ Ցույց է տրված, որ միկրոգնդերը կազմված են գրաֆիտային նանոբյուրեղներից, որոնց երկայնական չափերը 10–15 նմ են։ Նմուշներում հայտնաբերված է ուժեղ պարամագնիսականություն, որը անմետաղ ֆտալոցիանինի պիրոլիզի դեպքում մոտավորապես 3 անգամ ավելի ուժեղ է (~5×10<sup>19</sup> սպին/գ) ինչը պայմանավորված է ազոտի խառնուկային ատոմների չզույզված սպիններով։

# STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF CARBON MICROSPHERES PREPARED BY SOLID-PHASE PYROLYSIS OF ORGANIC COMPOUNDS A.S. MANUKYAN, A.A. MIRZAKHANYAN, R.D. KHACHATURYAN, A.T. GYULASARYAN, A.N. KOCHARIAN, Yu.I. YUZYUK, E.G. SHAROYAN

We have prepared carbon microspheres with a mean diameter 3–3.5  $\mu$ m by solid-phase pyrolysis of polyethylene and metal-free phthalocyanine. Morphology, structure and magnetic properties of samples were investigated with electron microscopy, Raman spectroscopy and electron paramagnetic resonance. Carbon microspheres consist of graphitic nanocrystallites with longitudinal sizes 10–15 nm. A strong paramagnetism is revealed in samples; in the case of pyrolysis of metal-free phthalocyanine it is 3 times higher (~5×10<sup>19</sup> spin/g) which is caused by the unpaired spins of impurity nitrogen atoms.