

УДК 541.14

МЕДНО-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫМ ПИРОЛИЗОМ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

А.С. МАНУКЯН¹, А.А. МИРЗАХАНИЯН¹, Т.К. ХАЧАТРЯН¹,
Г.Р. БАДАЛЯН¹, К.Г. АБДУЛВАХИДОВ²,
Л.А. БУГАЕВ², Э.Г. ШАРОЯН¹

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в редакцию 15 июня 2012 г.)

Методом твердофазного пиролиза фталоцианина меди получены наночастицы меди в углеродной матрице. Элементный состав, структура и морфология нанокompозитов исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и рентгеноструктурного анализа. В зависимости от температуры и времени пиролиза размеры наночастиц меди меняются от ~10 нм до ~400 нм. Структура углеродной матрицы также сильно зависит от условий пиролиза, что позволяет синтезировать нанокompозиты с заданными свойствами.

1. Введение

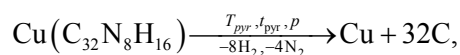
В последние годы металлоуглеродные (М/С) нанокompозиты вызывают большой интерес как с научной точки зрения, так и в связи с возможными применениями. В частности, они могут быть использованы в биомедицине, спинтронике, катализе, как сенсоры, поглотители энергии электромагнитного поля, в качестве армирующих материалов, магнитных красок, в суперконденсаторах и т.п. (см., например, работы [1-3]). Известно несколько методов получения металлоуглеродных нанокompозитов, например, дуговой разряд, лазерная абляция, гидротермальный метод, магнетронное напыление, химическое газозофазное осаждение и твердофазный пиролиз [4-6]. Последний метод характеризуется простотой и экономичностью: в частности, в нем не требуется прокачки газовых компонент.

Одними из подходящих материалов для твердофазного пиролиза являются металл-фталоцианины ($MPc \equiv MC_{32}N_8H_{16}$), поскольку они нетоксичны и одновременно содержат атомы металла и углерода (в соотношении 1:32), которые в результате пиролиза могут образовывать различные М/С нанокompозиты с контролируемыми свойствами [7-9]. Существенно, что углеродное окружение является биосовместимым, а также препятствует процессам окисления и агрегации наночастиц.

В настоящей работе нами показано, что твердофазный пиролиз фталоцианина меди является простым, одностадийным и эффективным методом для синтеза нанокompозитов Cu/C. Путем изменения условий пиролиза получены наночастицы меди различных размеров в углеродных матрицах с различной степенью графитации. Отметим, что ранее нанокompозиты Cu/C были получены в ряде работ (см., в частности, [10-12]), однако в них метод синтеза был сложным и менее эффективным.

2. Методика эксперимента

Для синтеза нанокompозитов Cu/C мы использовали предварительно очищенный двойной возгонкой поликристаллический порошок фталоцианина меди. Процесс твердофазного синтеза был аналогичен описанному в работах [7,8] и соответствовал следующей реакции:



где $T_{\text{пир}}$ – температура пиролиза (700–1000°C), $t_{\text{пир}}$ – время пиролиза (5–400 мин) и p – самогенерированное давление в реакционной камере. Пиролиз проводился в замкнутой ампуле из кварцевого стекла, с начальным давлением $p = 10^{-6}$ бар.

Элементный состав, морфология и размеры полученных нанокompозитов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA TS 5130MM (Tescan) с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA energy 300. Структура нанокompозитов изучалась с помощью рентгеновской установки ДРОН-4 (излучение Cu K_α).

3. Результаты и обсуждение

Полученные образцы представляли собой устойчивые на воздухе, черные порошки, состоящие из углеродной матрицы с диспергированными в ней наночастицами меди. Плотность образцов, измеренная флотационным методом, составляла ≈ 0.9 г/см³, что свидетельствует о значительной пористости нанокompозитов.

На рис.1 и 2 приведены СЭМ-изображения нанокompозитов, полученных при различных температурах пиролиза. Видно, что нанокompозиты состоят из углеродной матрицы с включенными в нее наночастицами меди. Форма наночастиц меди близка к сферической, а их размеры зависят от условий пиролиза, меняясь в пределах 10–400 нм. Другой особенностью нанокompозитов Cu/C является наличие графитированной оболочки вокруг наночастиц меди (рис.2), аналогично случаю нанокompозитов Ni/C [7-9]. Отметим, что в нанокompозитах наблюдаются также углеродные микросферы диаметром 1.5–4 мкм.

Результаты энергодисперсионного микроанализа подтверждают приведенные выше данные. Состав образцов достаточно однороден и они в основном содержат атомы углерода и меди (~3 ат%). При $T_{\text{пир}} < 900^\circ\text{C}$ в них есть также

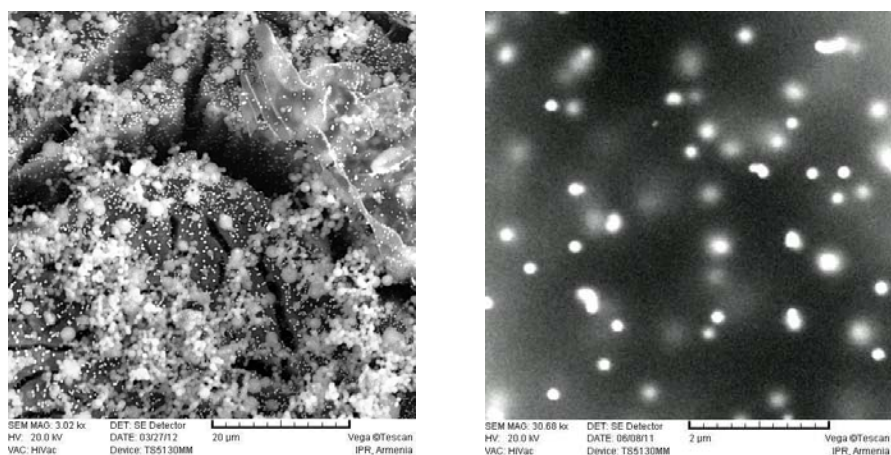


Рис.1. СЭМ-изображения нанокompозитов Cu/C, полученных при $T_{\text{пир}} = 700^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пир}} = 30$ мин.

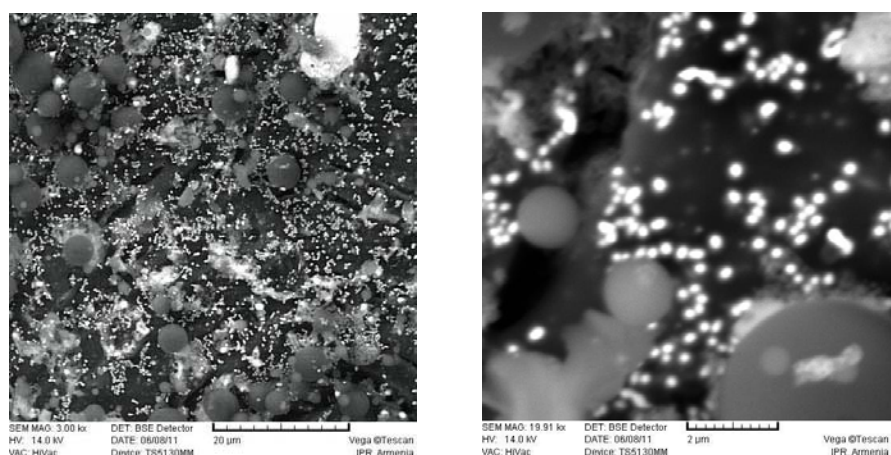


Рис.2. СЭМ-изображения нанокompозитов Cu/C, полученных при $T_{\text{пир}} = 900^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пир}} = 30$ мин.

небольшое количество азота (до 10 ат%), которое исчезает при более высоких температурах пиролиза.

Используя данные электронной микроскопии были построены распределения наночастиц меди по размерам (рис.3). Для каждого образца были учтены размеры 150–200 наночастиц. Как видно, распределения имеют логарифмически-нормальный вид, что характерно для процессов коалесценции. Отметим, что и в этом случае имеет место уменьшение среднего диаметра наночастиц (от ≈ 180 нм до ≈ 150 нм) при повышении температуры пиролиза, которое ранее наблюдалось для нанокompозитов Ni/C и было объяснено влиянием графитированных нанооболочек вокруг наночастиц [7]. Отметим, что при увеличении времени пиролиза до 400 мин средние размеры наночастиц меди увеличиваются на 40–50% по сравнению с данными на рис.3.

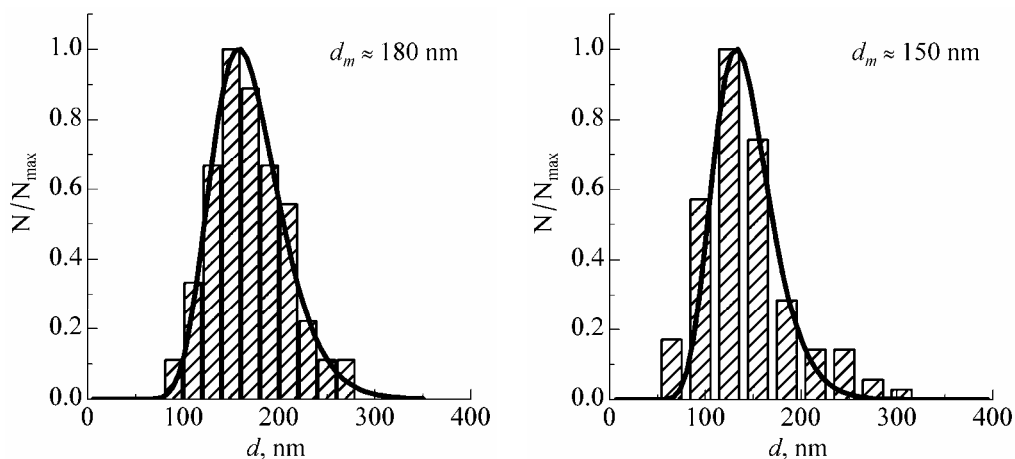


Рис.3. Распределения наночастиц меди по размерам для двух образцов: а) $T_{\text{пир}} = 700^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пир}} = 30$ мин, б) $T_{\text{пир}} = 900^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пир}} = 30$ мин.

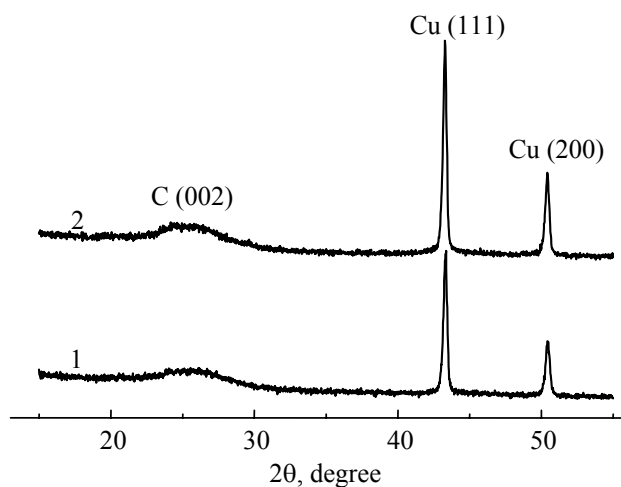


Рис.4. Рентгеновские спектры наночастиц меди в углеродных матрицах. Образцы получены при следующих условиях: 1) $T_{\text{пир}} = 700^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пир}} = 30$ мин, 2) $T_{\text{пир}} = 900^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пир}} = 30$ мин.

Рентгеновские спектры двух образцов представлены на рис.4. Видно, что спектр состоит из двух узких пиков при больших значениях 2θ и широкого пика при $2\theta \approx 26^{\circ}$. Сравнение с табличными данными [13] показывает, что узкие пики соответствуют нанокристаллам меди с гранецентрированной кубической решеткой, а широкий пик относится к графитированным углеродным капсулам и микросферам.

4. Заключение

Таким образом, нами показано, что путем твердофазного пиролиза фталоцианина меди можно получить нанокомпозиты Cu/C. Структура и свойства

наноккомпозитов существенно зависят от условий пиролиза, в частности, от температуры пиролиза. Наши исследования показывают, что с помощью данного метода можно получать также наносплавы меди с другим металлами [8]. Отметим также, что в работе [12] был рассмотрен сенсор температуры на основе наноккомпозита Cu/C.

Авторы выражают благодарность В. Мыхитаряну и Р. Хачатуряну за помощь при проведении работы.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Нанонаука и нанотехнологии. М., изд. Магистр-пресс, 2011.
2. **А.И.Гусев**. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., Физматлит, 2009.
3. **E.Roduner**. Nanoscopic Materials: Size-Dependent Phenomena. Cambridge, UK, RSC Publishing, 2009.
4. Magnetic Nanoparticles, **S.Gubin**, ed. Weinheim, 2009.
5. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, vol.1-5, **H.S.Nalwa**, ed. Boston, Academic Press, 2000.
6. Carbon Nanomaterials, **Y.Gogotsi**, ed. Boca Raton, London, New York, Taylor and Francis, 2006.
7. **А.С.Манукян, А.А.Мирзаханян, Г.Р.Бадалян, Г.О.Ширинян, Э.Г.Шароян**. Изв. НАН Армении, Физика, **45**, 202 (2010).
8. **A.S.Manukyan, A.A.Mirzakhanyan, T.K.Khachatryan, E.G.Sharoyan**, Proc. of the 8th Int. conf. Semiconductor Micro- and Nanoelectronics, July 1-3, 2011, Yerevan, Armenia, p.44.
9. **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).
10. **A.K.Schaper, H.How, A.Greiner, et al.** Appl. Phys. A, **78**, 73 (2004).
11. **A.K.Schaper, F.Phillipp, H.How**. J. Mater. Research, **20**, 1844 (2005).
12. **E.K.Athanassiou, R.N.Grass, W.J.Stark**. Nanotechnology, **17**, 1668 (2006).
13. **Л.И.Миркин**. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., ГИФМЛ, 1961.

COPPER-CARBON NANOCOMPOSITES PREPARED BY SOLID-PHASE PYROLYSIS OF COPPER PHTHALOCYANINE

A.S. MANUKYAN, A.A. MIRZAKHANYAN, T.K. KHACHATRYAN, G.R. BADALYAN,
K.G. ABDULVAKHIDOV, L.A. BUGAEV, E.G. SHAROYAN

By using solid-phase pyrolysis of copper phthalocyanine we have prepared copper nanoparticles in carbon matrices. The elemental composition, structure and morphology of nanocomposites were investigated by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis and X-ray diffraction. Depending on the temperature and time of pyrolysis the sizes of copper nanoparticles can be varied from 10 nm to 400 nm. The structure of carbon matrices also strongly depends on the pyrolysis conditions, which allows us to synthesize nanocomposites with given properties.