

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 548.73 + 54–74

ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ НА РАЗМЕР И СТРУКТУРНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ
В КОМПОЗИТАХ С/Cu–Zn

© 2020 г. М. Н. Ефимов^{a,*}, Э. Л. Дзидзигури^b, А. А. Васильев^{a,b}, Д. Г. Муратов^{a,b},
Е. Н. Сидорова^b, Г. П. Карпачева^a

^aРоссийская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

^bНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*e-mail: efimov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 11.07.2019 г.

После доработки 11.07.2019 г.

Принята к публикации 15.09.2019 г.

Синтезированы металл-углеродные наноконпозиты на основе биметаллических наночастиц Cu–Zn и пиролизованного полиакрилонитрила под действием ИК-излучения. Исследовано влияние лигандного окружения металлов в прекурсор на фазовый состав и структурные характеристики наноконпозитов, а также на размер биметаллических наночастиц. Показано изменение структуры полученных наноконпозитных систем и размера областей когерентного рассеяния в зависимости от температуры синтеза.

Ключевые слова: металл-углеродные наноконпозиты, биметаллические наночастицы, Cu–Zn, полиакрилонитрил

DOI: 10.31857/S0044453720070109

В последнее время пристальное внимание исследователей привлекают металлические наночастицы благодаря своим уникальным многофункциональным свойствам и, как следствие, широкому диапазону применений в науке и промышленности [1–3]. Часто для придания новых или улучшения существующих свойств, а в ряде случаев и удешевления наноматериалов, предлагается использование биметаллических наночастиц, которые представляют собой наночастицы сплавов двух или более металлов или структуру “ядро–оболочка” [4]. Так, биметаллические наночастицы на основе системы Cu–Zn предлагаются в качестве материалов с антибактериальными свойствами и катализаторов различных процессов, в том числе синтеза метанола и производства водорода [5–9]. Известно, что помимо самой природы металла на функциональные свойства наносистем влияют и используемые носители [10, 11]. Так, в зависимости от цели использования в качестве носителей металлических наночастиц выступают оксидные, полимерные, углеродные или гибридные материалы. Перспективность использования углеродных материалов определяется рядом преимуществ перед остальными типами носителей, а именно благодаря устойчивости к агрессивным средам, термостабильности, возможности получения высокой

удельной поверхности и большому разнообразию прекурсоров. Суммируя, можно утверждать, что свойства металл-углеродных систем определяются множеством факторов, среди которых важнейшими являются природа металла и структурные характеристики носителя. Однако, значительный вклад в функциональные свойства могут вносить такие параметры, как размерность металлических наночастиц и особенности их фазового состава [2, 12]. Ранее нами был предложен способ одновременного формирования биметаллических наночастиц и углеродного носителя на основе карбонизованных полимеров [13, 14]. В данной работе исследовано влияние лигандного окружения металлов в прекурсор на фазовый состав и размер биметаллических наночастиц Cu–Zn, распределенных в матрице пиролизованного под действием ИК-излучения полиакрилонитрила (ПАН).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали: ПАН ($M_n = 73.6 \times 10^3$, $M_w = 232.3 \times 10^3$), синтезированный по методике [15], диметилформамид, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, CuO, ZnO, CuCl_2 , ZnCl_2 . Металл-углеродные нанокон-

позиты синтезировали путем приготовления совместного раствора (суспензии в случае использования оксидов металлов) полимера и соединений металлов в диметилформамиде с последующей сушкой в термошкафу при 70°C до постоянной массы. Полученную пленку, измельчали и подвергали двухстадийной температурной обработке под действием ИК-излучения в лабораторной установке [16]. Первую стадию проводили на воздухе, использовали ступенчатый нагрев с выдержкой при 150 и 200°C в течение 15 мин для каждой ступени. Вторую стадию термообработки образцов проводили в температурном диапазоне 300–700°C со скоростью нагрева 50 К/мин с выдержкой при заданной температуре 2 мин в инертной атмосфере (азот). Массовое соотношение металлов составляло 7 : 3. Суммарное содержание металлов в прекурсор составляло 20 мас. % относительно углерода, содержащегося в полимере.

Изучение фазового состава и структуры нанокompозитов С/Cu–Zn проводили на рентгеновском дифрактометре Дифрей-401 при комнатной температуре на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Распределение областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам рассчитывали по методике Селиванова–Смылова [17]. Измерения размеров частиц проводили с помощью компьютерной программы *MicroAn* в ручном режиме с погрешностью не более 5% по микрофотографиям, полученным с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) LEO 912 AB. Элементный анализ полученных материалов проводили на рентгеновском аналитическом микроскоп-микроскопе “РАМ-30м”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предложенный метод “one-pot” формирования металл-углеродных нанокompозитов, заключающийся в одновременном формировании углеродного носителя и металлических наночастиц под действием ИК-излучения, позволяет значительно сократить процесс синтеза многих функциональных материалов на основе наночастиц. Исходным веществом для формирования углеродного носителя служит полимер, например, ПАН, пиролиз которого сопровождается выделением водорода и монооксида углерода, что обеспечивает восстановление металлов.

Для исследования фазового состава и структурных характеристик синтезированных металл-углеродных нанокompозитов был проведен рентгенофазовый анализ. На рис. 1а–1г представлены дифрактограммы нанокompозитов С/Cu–Zn, полученных с использованием нитратов, оксидов, ацетилацетонатов и хлоридов.

По данным рентгенофазового анализа было установлено наличие в синтезированных материалах фазы, близкой к гранцентрированной кубической (ГЦК) решетке меди, при этом фазы цинка не обнаружено. Исходя из диаграммы состояния, можно предположить [18], что Cu и Zn образуют твердый раствор, существование которого можно определить методом рентгеноструктурного анализа. В образцах на основе нитратов и ацетилацетонатов при всех температурах синтеза наблюдаются фазы углерода и твердого раствора Cu–Zn на основе ГЦК-решетки меди. В нанокompозитах, при синтезе которых использовались оксиды меди и цинка, также обнаружены фаза меди и графитоподобная структура. Кроме этого, обнаружена фаза ZnO в образцах, полученных при 400 и 500°C (рис. 1в). Данный результат связан с тем, что оксид цинка начинает восстанавливаться водородом при 450°C, но с заметной скоростью эта реакция идет выше температуры 550°C [19]. Дифрактограммы нанокompозитов, полученных на основе хлоридов металлов, в зависимости от температуры синтеза сильно отличаются от описанных выше образцов. Так, при температуре синтеза вплоть до 600°C, на дифрактограммах присутствует только фаза графита, дифракционные максимумы от металлов отсутствуют. И только при температуре синтеза 700°C начинают появляться пики дифракции твердого раствора Cu–Zn на основе ГЦК-решетки меди. Это может быть связано с образованием наночастиц Cu–Zn размером менее 5 нм при температурах ниже 700°C.

В табл. 1 предоставлены экспериментальные значения периодов решетки фазы Cu–Zn, определенные для синтезированных образцов. Для сопоставления результатов определения структурных характеристик отдельно был синтезирован образец С–Cu. Период решетки для наночастиц меди составил 0.3596 нм. Следует отметить, что, как правило, значения периода решетки металла в наносостоянии меньше, чем период решетки металла в массивном состоянии [13, 20].

Как видно, экспериментально определенные периоды решетки отличаются от значения для чистой меди. Увеличение параметра решетки свидетельствует об образовании твердого раствора Cu–Zn. Таким образом, в образцах системы С–Cu–Zn независимо от используемого исходного соединения металла наблюдается образование твердого раствора на основе меди. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, представленные в табл. 1, показывают, что соотношения металлических компонентов в синтезированных образцах достаточно близки к заданным.

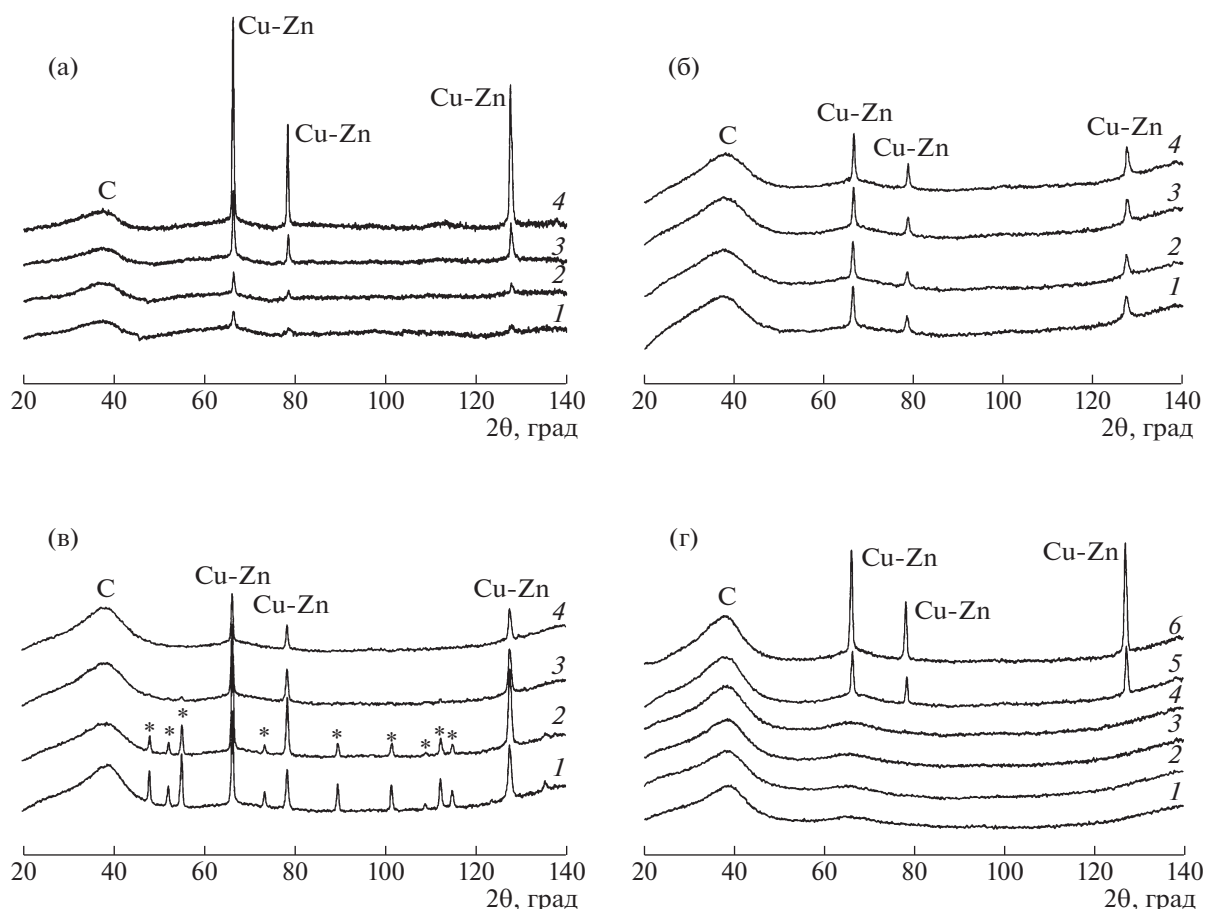


Рис. 1. Дифрактограммы металл-углеродных наноконкомпозитов C/Cu–Zn, полученных из нитратов (а), ацетилацетонатов (б), оксидов (в) и хлоридов (г), полученных при различных температурах: 1 – 400, 2 – 500, 3 – 600, 4 – 700, 5 – 800, 6 – 900°C. Фаза * – ZnO.

В качестве примера на рис. 2 представлена микрофотография ПЭМ системы C/Cu–Zn, полученной на основе ацетилацетонатов меди и цинка. На изображении видна полупрозрачная углеродная матрица, в которой хорошо различимы металлические наночастицы (темные включения). Более светлые участки округлой формы могут быть следами от металлических наночастиц, перемещенных диффузией в другую область.

Анализ ПЭМ-микрофотографий образцов позволил определить средние размеры металлических наночастиц. Также на основании данных, полученных при рентгеновском анализе образцов, были рассчитаны средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Сравнение установленных средних размеров частиц и ОКР представлены в табл. 2.

Анализ зависимости размера биметаллических наночастиц Cu–Zn от температуры синтеза наноконкомпозитов и типа исходных соединений металлов показал, что самые крупные частицы металлической фазы образуются в материалах, полученных из нитратов: 40–80 нм. Самые мелкие

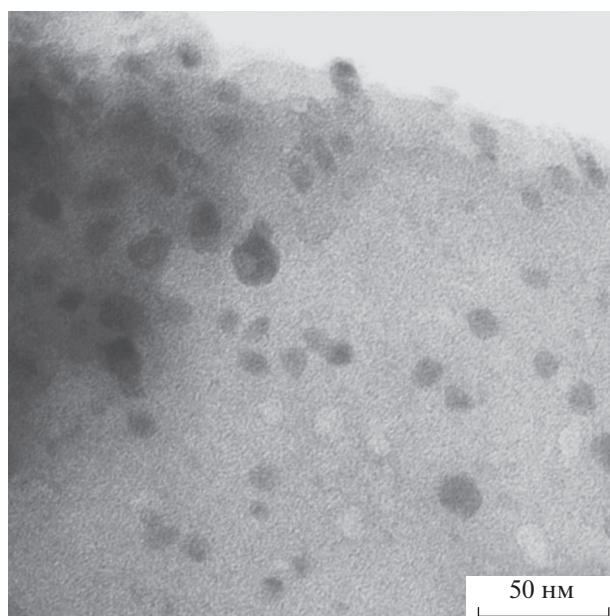


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ образца C/Cu–Zn, синтезированного на основе ацетилацетонатов меди и цинка при 700°C.

Таблица 1. Соотношение Cu : Zn и периоды решетки (*a*) фазы меди в образцах системы C/Cu–Zn для различных исходных соединений

<i>T</i> , °C	Cu : Zn, мас. %	<i>a</i> , нм
Нитраты		
400	66 : 34	0.3604
500	67 : 33	0.3601
600	66 : 34	0.3607
700	71 : 29	0.3609
Оксиды		
400	76 : 24	0.3608
500	79 : 21	0.3609
600	75 : 25	0.3610
700	71 : 29	0.3609
Ацетилацетонаты		
400	70 : 30	0.3613
500	69 : 31	0.3612
600	77 : 23	0.3610
700	69 : 31	0.3611
Хлориды		
400	72 : 28	—
500	68 : 32	—
600	65 : 35	—
700	70 : 30	—
800	69 : 31	0.3614
900	58 : 42	0.3618

Таблица 2. Средние размеры биметаллических наночастиц (*d*) и ОКР (*d*₀) в образцах C/Cu–Zn (*T*_{отж} – температура отжига)

<i>T</i> _{отж} , °C	<i>d</i> , нм	<i>d</i> ₀ , нм
Нитраты		
400	39	12
500	46	15
600	52	22
700	80	39
Оксиды		
400	13	14
500	15	16
600	15	17
700	26	29
Ацетилацетонаты		
400	7	10
500	10	13
600	12	14
700	11	14
Хлориды		
800	15	13
900	15	12

частицы металла присутствуют в образцах, полученных из хлоридов и ацетилацетонатов. Независимо от температуры пиролиза их размер составляет ~10–15 нм. Для всех образцов на основе различных соединений металлов прослеживается тенденция укрупнения металлических наночастиц с увеличением температуры синтеза. Сравнение диаметров частиц и ОКР показывает, что металлические частицы, полученные из нитратов, состоят из нескольких областей когерентного рассеяния. В сериях образцов, синтезированных из оксидов, ацетилацетонатов и хлоридов размеры частиц и ОКР близки, что свидетельствует о монокристалличности металлических включений.

Таким образом, синтезированы металл-углеродные наноконкомпозиты при одновременном формировании биметаллических наночастиц Cu–Zn и углеродного носителя на основе пиролизованного полиакрилонитрила под действием ИК-излучения. Структурные исследования показали особенности формирования металл-углеродных наноконкомпозитов. Показано отличие фазового состава образцов в зависимости от температуры синтеза металл-углеродных наноконкомпозитов и лигандного окружения металлов. Установлено, что в образцах C/Cu–Zn независимо от лигандного окружения металлов присутствует твердый раствор на основе Cu, состав которого близок к исходному соотношению металлов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schröfel A., Kratošová G., Šafařík I. et al.* // Acta. Biomater. 2014. V. 10. P. 4023.
2. *Cuenya B.R.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127.
3. *Evans E.R., Bugga P., Asthana V. et al.* // Mater. Today. 2018. V. 21. P. 673.
4. *Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А. и др.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
5. *Carbone M., Briancesco R., Bonadonna L.* // Environ. Nanotechnology, Monit. Manag. 2017. V. 7. P. 97.
6. *Antonoglou O., Moustaka J., Adamakis I.-D.S. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 4450.
7. *Wang Z., Wang G., Louis C. et al.* // J. Catal. 2017. V. 347. P. 185.
8. *Erdelyi B., Oriňak A., Oriňaková R. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 396. P. 574.
9. *Deerattrakul V., Dittanet P., Sawangphruk M. et al.* // J. CO₂ Util. 2016. V. 16. P. 104.
10. *Fu T., Jiang Y., Lv J. et al.* // Fuel Process. Technol. 2013. V. 110. P. 141.

11. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M. et al.* // Catal. Today. 2016. V. 268. P. 60.
12. *Karelovic A., Ruiz P.* // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 869.
13. *Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 730. P. 8.
14. *Муратов Д.Г., Васильев А.А., Ефимов М.Н. и др.* // Физика и химия обработки материалов. 2018. № 6. С. 26.
15. *Юшкин А.А., Ефимов М.Н., Васильев А.А. и др.* // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2017. Т. 59. № 6. С. 548.
16. *Ефимов М.Н., Васильев А.А., Муратов Д.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1559.
17. *Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф.* // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 3. С. 174.
18. *Барабаш О.М., Коваль Ю.Н.* Структура и свойства металлов и сплавов Справочник. Киев: Наукова думка, 1986. 598 с.
19. *Ключников Н.Г.* Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1965. 391 с.
20. *Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Муратов Д.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 892.