

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК: 544.228

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ Co, Ni, Cu В СТЕКЛОУГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ

© 2022 г. Д. С. Толстогузов^а, Д. А. Жеребцов^{а,*}, О. Н. Груба^а, В. В. Авдин^а,
С. А. Найферт^а, М. А. Полозов^а

^а Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Российская Федерация

*e-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Поступила в редакцию 21.01.2021 г.

После доработки 30.05.2021 г.

Принята к публикации 29.06.2021 г.

Исследовано влияние природы органического аниона солей кобальта, никеля и меди на результаты синтеза композитных материалов, состоящих из нанодисперсных частиц этих металлов, распределенных в матрице стеклоуглерода. Изучены равномерность распределения частиц металла в матрице и оценены их размеры. Проведена сравнительная характеристика морфологии композитов, в процессе синтеза которых использовались 8-оксихинолин или бензойная, салициловая, фталевая, N-фенилантраниловая кислоты.

Ключевые слова: карбоксилаты, нанокompозиты, термолиз

DOI: 10.31857/S0044453722010241

Углеродные нанокompозитные металлсодержащие материалы применяются в качестве электродов химических источников тока и аппаратов для очистки воды, конденсаторов высокой емкости, катализаторов, газовых сенсоров, топливных элементов и др. [1–3]. Известны разнообразные методы получения наноструктурированных металл-углеродных композитов. Наиболее распространенными способами получения композитов наночастиц металла в углеродной матрице являются парофазное осаждение (CVD), электронно-лучевое воздействие, карбонизация [3–5], инкапсуляция в углеродную матрицу [6, 7], а в полимерной матрице – смешение дисперсии частиц наполнителя с расплавом полимера или раствором полимера с дальнейшим выпариванием растворителя [8].

Особенности термолиза карбоксилатов металлов как метода синтеза нанокompозитов изложены в [9, 10]. Методом термолиза малеатов [11–13], ацетилацетонатов [13], фталатов [11, 14], бифталатов [5, 11] и оксалатов [13] синтезированы композиты, состоящие из наночастиц металлов или их оксидов в углеродной матрице, состоящих из наночастиц оксидов металлов Mn₂O₃ и Mn₃O₄ [13], Fe₂O₃ [14], Fe₃O₄ [3, 14], CoO [14] или металлов Fe [14, 15], Co [11, 13, 15], Ni [11, 14, 15], Cu [11, 12, 14, 15]. Комплексы полидофамина с солями Fe, Co, Ni, Mn, Mo, V термолизом можно превращать в композиты углерода с наночастицами Fe₂O₃, CoO, NiO, Mn₃O₄, MoO₂, VO_x [16, 17]. Авторы [12, 18] сообщают о пиролизном методе полу-

чения углеродных нанокompозитов, содержащих наночастицы Ni, причем состав композита зависит от температуры пиролиза. Аналогичные результаты приводят авторы [14], получившие композиты с наночастицами Cu, Ni, Fe, Co.

Еще одним методом синтеза композитов является термолиз карбоксилатов металлов в полимерной матрице [10, 16]. Основными полимерными матрицами для синтеза нанокompозитов являются поливиниловый спирт, полиакрилонитрил, поливинилхлорид [5, 8, 10]. Близкой к использованной нами является методика синтеза нанокompозитных материалов [19]. В качестве прекурсоров для высокопористых углеродных композитов с наночастицами металлов могут быть использованы и металлоорганические каркасы [20].

Целью данной работы был синтез углеродных нанокompозитов из органических солей Co, Ni, Cu (8-оксихинолина и бензойной, салициловой, фталевой, N-фенилантраниловой кислот) и фенолформальдегидной смолы и изучение их структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композитных материалов применялись фенолформальдегидная смола и 8-оксихинолины, бензоаты, салицилаты, фталаты и N-фенилантранилаты Co, Ni, Cu. Синтез их проводился по реакции ионного обмена между натриевыми солями органических кислот и хлоридами Co, Ni, Cu. Данные органические соединения переходных металлов были выбраны потому,

что, являясь ароматическими, они должны хорошо растворяться и равномерно распределяться в связующем – новолачной фенолформальдегидной смоле, содержащей 60% этанола в качестве растворителя.

Для получения органических солей переходных металлов применяли реакции ионного обмена по методике [21] с применением NaOH. В процессе синтеза бензоата меди использовался диметилформамид (ДМФА) для перекристаллизации. В результате по данным термогравиметрии образовались бензоат меди (II) (темно-зеленого цвета, растворим в ДМФА) и гидроксibenзоат меди (II) (зелено-голубого цвета, малорастворим в ДМФА). Оба полученных соединения использовались в синтезе композитов.

Известно, что при нагревании в инертной атмосфере выше 400°C начинается термолитиз фенолформальдегидной смолы, при 900°C заканчивающийся образованием стеклоглерода. Соли металлов при нагревании также распадаются, что приводит к формированию по всему объему смолы вначале частиц оксидов металлов, а при более высокой температуре – к их восстановлению до частиц металлов.

Для синтеза композитов использовались навески 2 г новолачной смолы СФПР-054 (содержащей 20 мас. % гексаметилентетрамина), а также органическую соль металла и 4.5 г этанола, помещаемые в стеклянную склянку объемом 10 мл. Образцы этанольных растворов были нагреты до 60°C, перемешаны, высушены при этой температуре и далее помещены в склянках в муфельную печь в контейнере с древесным углем. В процессе последующей термообработки без доступа кислорода при нагревании до 900°C в течение 10 ч сформировался композитный материал, состоящий из стеклоглерода и наночастиц металлов Co, Ni, Cu. Масса соли металла выбиралась с расчетом на общую массу конечного композита 2 г и содержания в нем металла 10 мас. %. Необходимая масса фенолформальдегидной смолы вычислена из расчета, что при образовании из нее стеклоглерода масса материала уменьшается на 40 мас. %.

Морфологию и химический состав композитов исследовали с помощью электронного микроскопа Jeol JSM-7001F, оборудованного рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-taх 80, позволяющим проводить локальный анализ элементного состава. Фазовый состав композитов определяли при помощи рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенофазовый анализ органических солей позволил подтвердить формирование только не-

скольких соединений: $\text{Cu}(\text{HPhtal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{HSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{HSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{HSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Остальные соединения еще не имеют решенной структуры.

При исследовании композитов оценивались морфологические характеристики образцов, их локальный и усредненный химический состав, равномерность распределения металла в стеклоглеродной матрице. При этом из образца отбирались две пробы – из верхней и нижней его части. Это позволило оценить по соотношению среднего содержания металла в верхней и нижней части образца растворимость соединений переходных металлов в общем растворе, поскольку в нижней части оседали не полностью растворившиеся частицы этих соединений. Можно полагать, что в образцах, содержащих близкие количества металла в верхней и нижней частях образца растворимость соли оказывается выше.

На рис. 1 показана типичная морфология нанокompозита кобальта в стеклоглеродной матрице, полученного с использованием фталата кобальта. На изображениях, полученных в режиме отраженных электронов, можно наблюдать темную матрицу стеклоглерода и светлые включения более тяжелого элемента (кобальта). Очевидно, что в нижней части материала концентрация металлических включений выше, что свидетельствует об оседании в спиртовом растворе смолы частиц фталата кобальта. Частицы кобальта имеют более мелкий размер в верхней части образца (20–100 нм) по сравнению с нижней частью образца (100–250 нм).

Однородность композита может быть оценена как соотношение измеренных концентраций металла, указанных в табл. 1 как дробь, в которой в числителе указана концентрация в верхней и в знаменателе – в нижней части композита.

Наблюдаемые с помощью электронной микроскопии размеры частиц металла обобщены в табл. 2. Более, чем в половине случаев размеры различаются на один-два порядка, причем во многих из этих случаев можно отметить бимодальное распределение. В некоторых случаях по неправильной форме частиц можно предполагать, что крупные частицы представляют собой агломераты более мелких кристаллитов. Для оценки среднего размера кристаллитов были определены размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные из значений полуширины рентгеновских рефлексов (табл. 3). Среди прочих солей, салицилаты отличаются более мелкими размерами и более узким распределением размеров частиц.

Рентгенофазовый анализ нанокompозита Co/стеклоглерод, полученного с использованием фталата кобальта (рис. 2), позволил подтвердить образование кобальта в образце в виде ме-

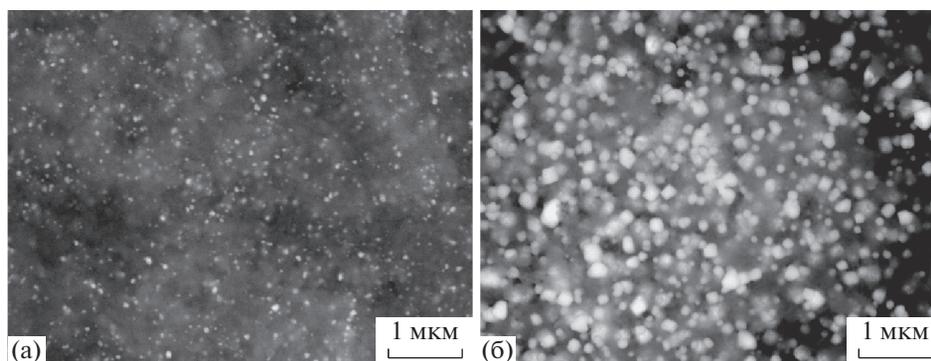


Рис. 1. Морфология нанокompозита Co/стеклоуглерод, полученного с использованием фталата кобальта: а) в верхней части, б) в нижней части образца.

талла с гранецентрированной кубической решеткой. На рис. 2 звездочкой отмечены пики гцк кобальта (а) и гцк меди (б), пик около $26.5^{\circ}2\theta$ соответствует графиту.

Рентгенофазовый анализ композита, полученного с использованием бензоата кобальта, позволил выявить в нем помимо рентгеноаморфного стеклоуглерода также CoO , Co_3O_4 , Co и графит. Фазовый состав композитов (без учета аморфного углерода) приведен в табл. 4.

Из рентгенофазового анализа следует, что в процессе синтеза композита из бензоата кобальта процесс восстановления происходит частично, в композите остаются оксиды кобальта, а фталат кобальта восстанавливается полностью и образующиеся частицы кобальта распределяются в материале более равномерно по объему. Также наблюдается различие в размере частиц восстановленного кобальта; при термолизе образца с фталатом кобальта образуются частицы кобальта меньшего размера, чем при термолизе смеси с бензоатом кобальта. Это позволяет предположить, что фталат кобальта лучше растворим в фенолформальдегидной смоле. В сравнении с ними салицилат образует композит с еще более мелкими и более равномерно распределенными частицами металла. Другие соли кобальта, напротив, приводят к образованию композитов с морфоло-

гией, сходной с бензоатом кобальта (табл. 1–4). Аналогичные корреляции можно проследить на органических солях меди.

На рис. 3 представлена морфология композитного материала, полученного с использованием фталата меди, где медь образует как мелкие наночастицы, так и сравнительно крупные частицы.

Из данных рентгеновской дифракции можно сделать вывод, что фталат меди восстанавливается полностью при термолизе (рис. 2), в отличие от бензоата меди (табл. 4). Также наблюдается различие в размере частиц восстановленной меди; при термолизе смеси смолы с фталатом меди образуются частицы меди большего размера (по среднему значению верхней и нижней части композита), чем при термолизе смеси с бензоатом меди.

Высокая дисперсия размеров частиц меди наблюдается в обоих случаях. Фталат меди лучше растворим в фенолформальдегидной смоле, образуя более равномерную смесь, однако и в этих композитах частицы первоначально образующегося оксида меди склонны к формированию крупных агломератов.

Сравнивая дисперсию размера частиц и их локализацию в композите, можно отметить, что в случае всех металлов наиболее крупные частицы металлов или их оксидов образуются либо на месте не растворившихся зерен органических солей

Таблица 1. Концентрации металла в композите, мас. %. В числителе указана концентрация в верхней, а в знаменателе – в нижней части композита

Катион	Анион				
	8-окси-хинолинат	Бензоат	Салицилат	Фталат	N-фенил-антранилат
Co	5.20/15.44	0.67/–	2.46/–	5.10/22.94	3.31/3.61
Ni	4.50/4.72	–/11.43	2.19/–	4.02/7.56	3.78/16.52
Cu	2.66/4.10	^a 1.24/–	^b 0.76/–	2.13/–	3.94/5.73

Обозначения: ^a – промытый ДМФА, ^b – перекристаллизованный из ДМФА.

Таблица 2. Размер частиц металла в композите по данным микроскопии, мкм. В числителе указан размер в верхней, а в знаменателе – в нижней части композита

Катион	Анион				
	8-окси-хинолинат	Бензоат	Салицилат	Фталат	N-фенил-антранилат
Co	0.01–0.7/0.02–0.7	0.01–0.2/–	0.02–0.03/–	0.02–0.07/0.07–0.2	0.02–0.5/0.03–1.0
Ni	0.02–0.4/0.01–0.3	–/0.01–0.3	0.01–0.1/–	0.03–3.0/0.01–0.3	0.05–0.5/0.05–1.0
Cu	0.1–2.0/0.04–1.0	^a 0.07–1.0/– ^b 0.7–1.0/–	0.7–1.0/–	0.02–0.40/0.02–3.0	0.05–5.0/0.03–4.0

Обозначения: ^a – промытый ДМФА, ^b – перекристаллизованный из ДМФА.

Таблица 3. Размер областей когерентного рассеяния частиц металла в композите по данным рентгенофазового анализа, мкм

Катион	Анион				
	8-окси-хинолинат	Бензоат	Салицилат	Фталат	N-фенил-антранилат
Co	0.079	0.094	0.004	0.070	0.085
Ni	0.038	0.028	0.026	–	0.072
Cu	0.046	0.5/0.050*	0.050	0.063	0.080

* в числителе – промыт ДМФА, в знаменателе – перекристаллизован из ДМФА.

(чаще в донной части композита), либо внутри пор композита. Поры изнутри покрыты крупными ограниченными кристаллами или же округлыми агломератами частиц металлов или их оксидов, что позволяет предположить, что при относительно низких температурах формирования окси-

дов данных металлов (предположительно, 70–300°C), в этих полостях существовал раствор этих солей, не смешивающийся с массой полимера. Вероятной причиной плохой смешиваемости может быть присутствие в растворе кроме этанола еще и воды, являющейся как продуктом заверша-

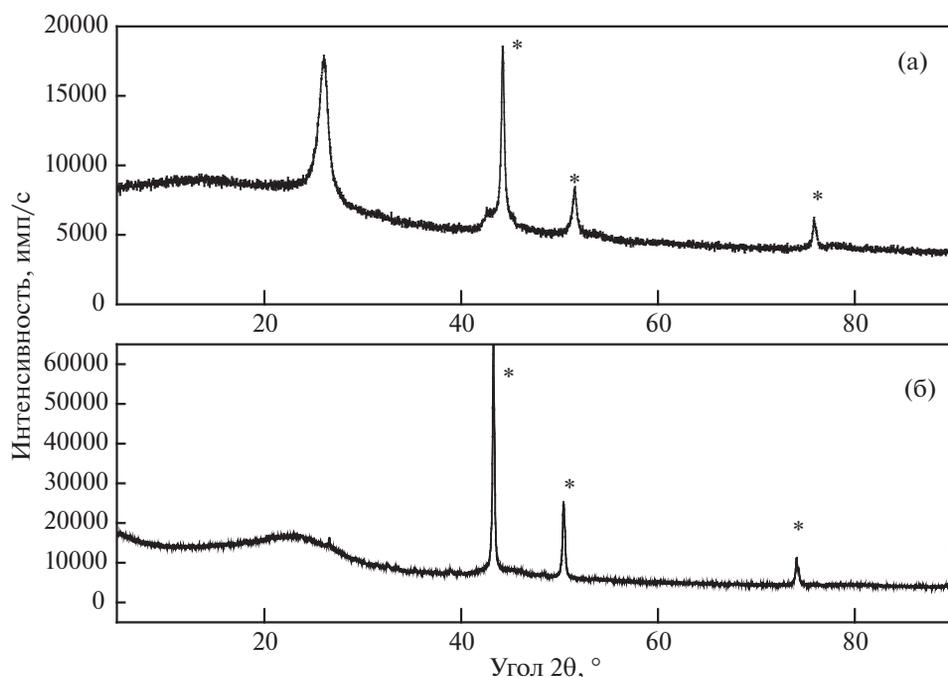
**Рис. 2.** Дифрактограммы композитов, полученных с использованием: фталата кобальта (а) и фталата меди (б).

Таблица 4. Содержание металла (в числителе) и графита (в знаменателе) в композите по данным рентгенофазового анализа, мас. %

Катион	Анион				
	8-окси-хинолинат	Бензоат	Салицилат	Фталат	N-фенилантранилат
Co	28/72	17 ^a /27	47 ^d /20	40/60	40/60
Ni	100/0	100/0	95 ^z /2	0 ^r /0	40/60
Cu	97 ^b /0	27 ^b /0(10 ^x /0) *	45 ^e /0	97/3	100/0

Обозначения: * без скобок – соль промыта ДМФА, в скобках – соль перекристаллизована из ДМФА. Совместно с металлическими фазами в композитном материале содержатся и оксидные фазы: ^a – 29% CoO, 28% Co₃O₄, ^b – 73% Cu₂O, ^c – 3% Cu₂O, ^d – 20% Ni₃S₂, 80% Ni₉S₈, ^e – 10% Co₃O₄, 23% CoO, ^f – 55% Cu₂O, ^g – 70% Cu₂O, 20% CuO, ^h – 3% NiO.

ющей поликонденсации смолы, так и продуктом разложения солей (кристаллизационная вода). В результате часть соли присутствует в растворе на основе смолы и этанола, а другая – в растворе на основе этанола и воды (в полостях). Первая часть соли после испарения растворителя остается в форме наиболее мелких кристаллов оксидов, распределенных внутри массивного полимера (и далее – стеклоуглерода). Росту этих частиц препятствует высокая вязкость раствора полимера. Вторая часть соли успевает сформировать гораздо более крупные кристаллы или агломераты частиц оксидов металлов, инкрустирующих полости, заполненные при соответствующих температурах маловязким раствором. Наконец, третья часть соли не способна раствориться (из-за недостаточно высокой растворимости в данных растворах) и достигает температуры термолитиза в форме осколков солей (в донной части образца).

Поскольку растворимость данных солей в растворе смолы в этаноле при 60°C неизвестна, о ней можно судить по соотношению концентраций металла в верхней и нижней частях композита (табл. 1). При низкой растворимости соли ее концентрация в верхней части композита низкая, а в

нижней части – высокая за счет оседания более тяжелых частиц соли. Кроме этого, хорошая растворимость часто коррелирует с низкой температурой плавления органической соли. При исследовании термолитиза данных солей в атмосфере аргона, результаты которого будут рассмотрены в другой работе, удалось зафиксировать сложный многоступенчатый механизм их разложения. Здесь уместно привести сведения о том, что большинство солей разлагалось без плавления. В этом случае при температуре 50–150°C из кристаллов удалялась кристаллизационная вода, а при 150–450°C в несколько этапов удалялись летучие продукты, по-видимому, с образованием оксидов металлов и некоторого количества углеродистого материала. Признаки плавления имеют лишь бензоаты никеля и меди. Из них можно выделить бензоат никеля, который позволил получить композиты, отличающиеся высокой концентрацией металла в верхней части образца, а также более мелкими и более однородными по размеру частицами.

Признаком хорошей растворимости солей в случае кобальта может служить более высокая доля графита (табл. 4). Следует предположить, что именно в растворенном виде катионы кобальта и железа (а также никеля в виде N-фенилантрани-

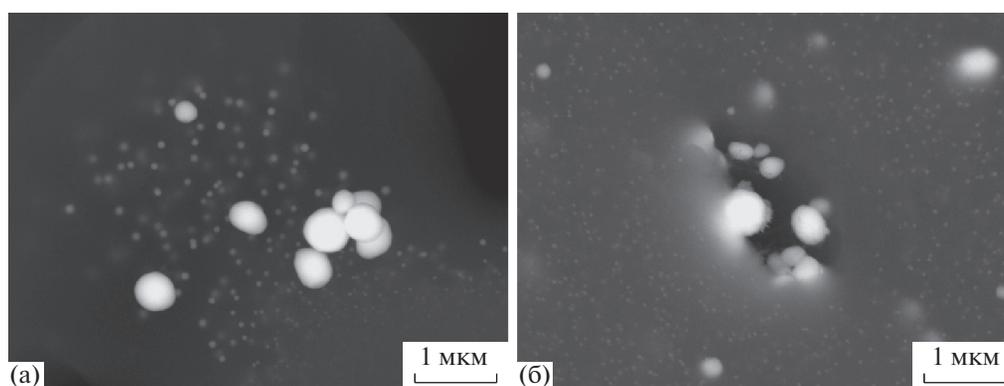


Рис. 3. Морфология нанокompозита Cu/стеклоуглерод, полученного с использованием фталата меди: в верхней части (а), в нижней части образца (б).

лата) вызывают упорядочение цепей полимера, что впоследствии приводит к его графитации. Действительно, на цитратах кобальта и железа, введенных в концентрациях от 1 до 7 мас. %, было показано, что количество образующегося графита пропорционально концентрации металла. Сравнимая доля графита в композитах, полученных из разных солей кобальта, можно заключить, что 8-гидроксихинолинат, фталат и N-фенилантранилат кобальта лучше других растворимы в исследуемых системах.

Таким образом, из исследования полученных композитных материалов можно заключить, что наиболее равномерное распределение частиц металла по объему композитного материала наблюдалось в случае использования 8-оксихинолината Ni (II), фталата Cu (II) и N-фенилантранилата Co (II). При термическом разложении солей металлов в фенолформальдегидной матрице образовывались преимущественно частицы металла в случае использования 8-гидроксихинолинатов Co (II) и Cu (II), бензоата Ni (II), фталатов Co (II) и Cu (II) и N-фенилантранилатов Co (II), Ni (II) и Cu (II). При этом наибольший размер частиц восстановленного металла (более 2 мкм) наблюдался в случае использования N-фенилантранилата Cu (II) и фталата Ni (II), а наименьший размер частиц (около 10 нм) – в случае использования 8-оксихинолинатов и бензоатов Co, Ni, салицилата и фталата Ni. Анализ результатов показал, что салицилаты Co, Ni, Cu дают композиты с наиболее монодисперсными и мелкими частицами металла. Следом идут фталаты, остальные соли замыкают ряд.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 20-33-90094 (С.А. Найферт) и № 20-33-90095 (М.А. Полозов)), элементный и фазовый анализы и микроскопические исследования проводились в научно-образовательном центре “Нанотехнологии” ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.А., Жилыева Н.А. и др. // VI Всеросс. конф. по наноматериалам. 2016. С. 456.
2. Захаров Ю.А., Сименюк Г.Ю. и др. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 2016. С. 72.
3. Zherebtsov D.A., Avdin V.V., Buskina K. et al. // Intern. J. of Environmental Science and Technology. 2020. № 17. С. 2455.
4. Павелко Н.В., Сименюк Г.Ю., Манина Т.С. и др. // Вестн. КемГУ. 2013. № 3. С. 100–103.
5. Кряжев Ю.Г., Запезалова Е.С., Семенова О.Н. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 181.
6. Taghaddosi S., Rezaee S., Shahrokhian S. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. 873. Article eaap 114473. (12 p.)
7. Xue Y., Wang Y. et al. // Journal of Power Sources. 2020. 451. Article eaap227747. (9 p.)
8. Шайдурова Г.И., Мальшиева А.В. // Master's journal. 2016. № 2. С. 87.
9. Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Семянников П.П. и др. // Координационная химия. 2010. Т. 36. № 1. С. 24.
10. Липанов А.М., Кодолов В.И., Тринеева В.В. // Проблемы механики и материаловедения. 2015. С. 153.
11. Logvinenko V., Yudanov L., Yudanov N. et al. // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2003. V. 74. № 2. P. 395.
12. Полозов М.А., Найферт С.А. и др. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 2. С. 39.
13. Муратов Д.Г., Якушко Е.В. и др. // Нанотехнологии и наноматериалы. 2013. № 1. С. 61.
14. Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Юданов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 896.
15. Кожитов Л.В., Козлов В.В. и др. // Наноматериалы и нанотехнология. Материалы электронной техники. 2012. № 3. С. 59–67.
16. Васильев А.А., Жилыева Н.А. и др. // VI Всеросс. конф. по наноматериалам. 2016. С. 456.
17. Peng J., Zhang W., Chen L. et al. // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 404. Article 126461. (8 p.)
18. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 272.
19. Тринеева В.В., Кодолов В.И. и др. // Механика и физико-химия гетерогенных сред, наносистем и новых материалов. 2015. С. 73.
20. Wu H.B., Lou X.W. // Science Advances. V. 3. 2017. Article eaap9252. (16 p.)
21. Фейзизоглу А., Алтун О. и др. // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2003. № 3. С. 58.