

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ Ni/C, Co/C И Cu/C С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАЛЛА

В.М. Богатырев, Н.В. Борисенко, Е.И. Оранская, М.В. Галабурда, С.Н. Махно,
П.П. Горбик

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: vbogat@ukr.net*

Последовательным двухстадийным методом, включающим механохимическую обработку полиэтиленгликоля и ацетатов меди, никеля и кобальта с последующим пиролизом смеси в токе аргона при 700 °С, синтезированы наноконпозиты Cu/C, Ni/C и Co/C со средними размерами нанокристаллитов металла 50, 18 и 20 нм, соответственно. Содержание углерода в композитных порошках составляет от 5,2 до 17,2 % масс. Удельная поверхность порошков варьирует в пределах 28–41 м²/г. Исследована устойчивость к гидротермальной обработке наноконпозитов и определены электрофизические характеристики нанопорошков.

Введение

Металлические электропроводящие наполнители широко используются для придания полимерным композиционным материалам специфических свойств. Для этих целей применяют порошки железа, алюминия, меди, свинца, цинка, серебра, сплавы кобальта, никеля, марганца и железа. Металлические порошки могут иметь различную форму – сферическую, чешуйчатую, дендритную. Размер, форма и природа поверхности металлических частиц оказывает решающее влияние на свойства полимерных композитов [1].

В последние десятилетия научно-производственными компаниями в различных странах освоены технологии производства нанопорошков металлов размером <100 нм. Наноразмерные металлические порошки интенсивно исследуются, разрабатываются новые методы синтеза, расширяются области их применения [2, 3].

Наноразмерные порошки меди, кобальта и никеля используют для создания электропроводящих полимерных материалов, красок, покрытий и чернил, а также катализаторов в разнообразных химических процессах [4–8] и смазочных составах [9]. Бицидные свойства нанопорошков меди используют в медицине для создания бактерицидных материалов [10]. Ферромагнитные свойства никеля и кобальта нашли применение в материалах, экранирующих СВЧ [11–14].

Высокая реакционная способность нанопорошков влияет на стабильность характеристик материалов. В спецификациях нанопорошков Co (CAS 7440-48-4), Cu (CAS 7440-50-8) и Ni (CAS 7440-02-0) указано на необходимость избегать хранения в контакте с воздухом и беречь от влаги. Аппретирование и химическое модифицирование поверхности наночастиц органическими соединениями для защиты от окисления не всегда удовлетворяет условиям эксплуатации. Наиболее термостойкой защитой поверхности наночастиц металлов от окисления рассматривается создание углеродных оболочек на частицах металла. Эффективность такой защиты определяется способами обработки, используемыми реагентами и условиями проведения процесса [15, 16].

Цель данной работы – синтез наноразмерных металл-углеродных композитных порошков меди, никеля и кобальта без использования растворителей, а также оценка их электрофизических характеристик и гидролитической стойкости.

Материалы и методы

Для синтеза использованы: ацетат меди моногидрат $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ «чда» ГОСТ 5852-79, ацетат кобальта тетрагидрат $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CHOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «чда» ГОСТ 5861-79, ацетат никеля тетрагидрат $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CHOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «чда» ТУ 6-09-3848-87 и полиэтиленгликоль 1500 ТУ 2483-008-71150986-2006. Синтез металлических порошков проводили в две стадии. На первой стадии ацетат металла размалывали с полимером в шаровой мельнице с фарфоровым барабаном. На второй – полученный продукт пиролизовали в вертикальном реакторе из нержавеющей стали в токе аргона при температуре 700 °С в течение 2 ч [17]. Полученный продукт выгружали после остывания реактора до комнатной температуры в токе аргона. Мольное отношение ацетата металла и звена макромолекулы полиэтиленгликоля для всех образцов выбирали равным 1:4.

Удельную поверхность определяли стандартным хроматографическим методом по низкотемпературной десорбции аргона (ГОСТ 28794-90) в сравнении со стандартным образцом силихрома С-80.

Термоокислительную деструкцию образцов после пиролиза исследовали методом термогравиметрии с использованием дериватографа “Q-1500 D”, оснащенного компьютерной системой регистрации измерений. Навески образцов массой 200 ± 5 мг нагревали в керамических тиглях со скоростью 10 град/мин в статической атмосфере воздуха.

Рентгенофазовый анализ композитов проводили на дифрактометрах ДРОН-УМ1 и ДРОН-4-07 с монохроматическим CoK_α и отфильтрованным CuK_α излучением для Ni-, Co-содержащих и Cu-содержащих образцов, соответственно, в геометрии съемки по Брэггу–Брентано. Для определения среднего размера кристаллитов кристаллических фаз использовали уравнение Шеррера [18].

Исследование действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости композитов проведено в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне 8–12 ГГц с помощью интерферометра на основе измерителя разности фаз РФК2-18 и измерителя коэффициента стоячих волн и ослабления Р2-60 безэлектродным методом, а электропроводность на низких частотах 1 кГц двухконтактным методом с помощью измерителя иммитанса Е7-14.

Содержание металла и углерода в образцах нанокompозитов рассчитывали с использованием результатов термогравиметрии и рентгенофазового анализа.

Гидролитическую стабильность металл-углеродных образцов определяли после термообработки в воде по методике, описанной в [17]. Суспензию порошка массой 1,2 г в 80 мл дистиллированной воды в стеклянном стакане упаривали на электроплитке и окончательно сушили до сыпучего состояния при 200 °С в сушильном шкафу. Обработывали всю серию образцов одновременно.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ синтезированных металл-углеродных композитов Cu/C, Ni/C, Co/C, дифрактограммы которых приведены на рис. 1, 2, показал присутствие меди (JCPDS № 4-856), никеля (JCPDS № 4-850) и кобальта (JCPDS № 15-806). На дифрактограммах образцов Ni/C и Co/C присутствует также рефлекс, относящийся к структуре графита, с индексами дифракции (002). Возможность образования графита в металл-углеродных нанокompозитах, полученных с использованием полимеров другой природы, показана в [19]. Средний размер кристаллитов металлов и графита, а также другие характеристики композитов приведены в табл. 1. Наблюдается различие в размерах кристаллитов меди и двух других металлов, у меди он больше приблизительно в два раза. Размер кристаллитов графита у Ni-, Co-содержащих образцов имеет величину порядка 5–7 нм. Приведенные значения размеров

кристаллитов металлов и графита в пределах 5–50 нм соответствуют представлению о синтезированных образцах как о наноккомпозитах.

Согласно рентгенодифракционным данным образцов композитов, нагретых в печи дериватографа до 1000 °С в воздушной атмосфере (рис. 1 и 2 б), фиксируется образование оксидов меди CuO (JCPDS № 48-1548), никеля NiO (JCPDS № 47-1049), кобальта Co₃O₄ (JCPDS № 78-1969) и менее 5% CoO (JCPDS № 48-1719).

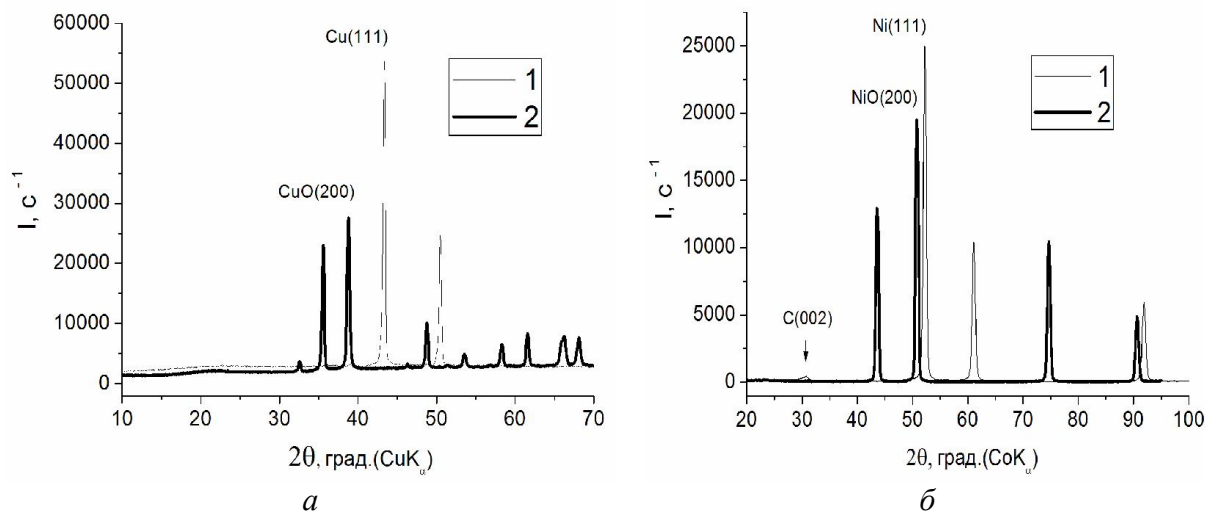


Рис. 1. Дифрактограммы образцов Cu/C (а) и Ni/C (б) до (1) и после (2) термогравиметрических измерений (1000 °С).

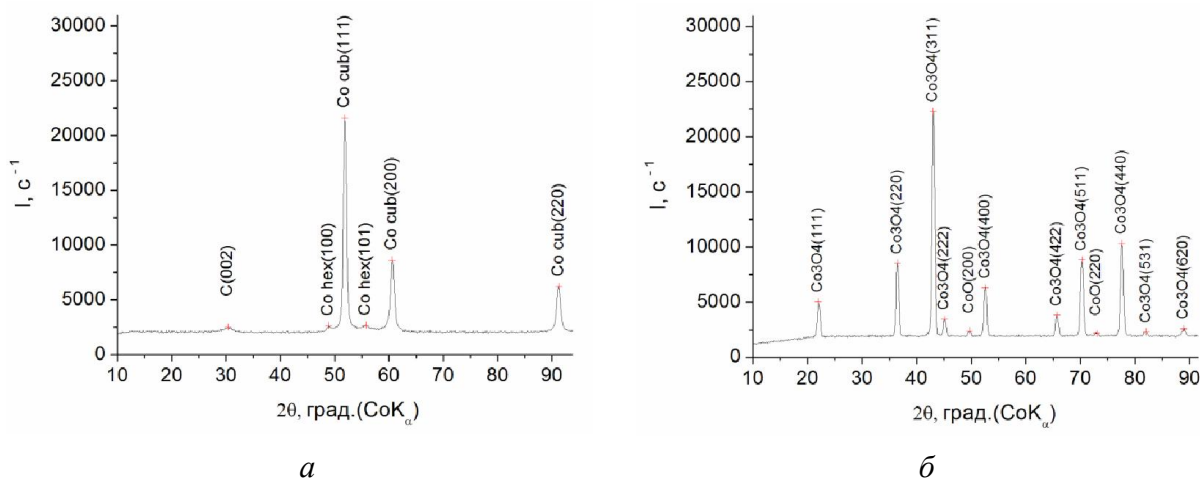


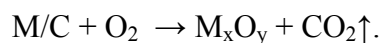
Рис. 2. Дифрактограммы наноккомпозита Co/C до (а) и после (б) термогравиметрических измерений (1000 °С).

Таблица 1. Характеристика образцов металл–углерод

Наименование	Cu/C	Ni/C	Co/C
S _{БЭТ} , м ² /г	39	28	41
Металл, % масс.	94,4	84,8	82,8
С, % масс.	5,6	15,2	17,2
Средний размер кристаллитов металла, нм	50	18	20
Средний размер кристаллитов графита, нм	—	5-7	5-7

Соотношение металла и углерода в наноккомпозитах определяли, основываясь на данных термогравиметрии и фазового состава исходных и нагретых в печи

дериватографа образцов. В процессе термогравиметрических исследований окислительной деструкции металл-углеродных нанокompозитов состава М/С до 1000 °С под действием кислорода воздуха протекают реакции, которые можно представить общей схемой



В результате полного окисления металл-углеродного композита в остатке образуется оксид соответствующего металла. Зная фазовый состав образца до и после термогравиметрии, химическую формулу оксида и атомный вес металла, можно определить содержание металла в образовавшемся оксиде металла

$$m(\text{мг}) = \frac{N(\text{мг}) \cdot A \cdot n}{MO},$$

где m (мг) – содержание металла в исследуемой навеске нанокompозита, мг; N – вес образовавшегося оксида по данным ТГ, мг; A – атомный вес металла; n – число атомов металла в формуле оксида; MO – молекулярный вес оксида.

В таком случае процентное содержание металла в углеродном нанокompозите определяется из соотношения

$$m = \frac{N \cdot A \cdot n}{MO},$$

где m – содержание металла в нанокompозите, %; N – изменение веса образца по данным ТГ в %; A – атомный вес металла; n – число атомов металла в формуле оксида; MO – молекулярный вес оксида. Изменение веса образца (N) определяется прибавлением к 100 % результата ТГ при увеличении веса образца, или вычитанием от 100 % – при уменьшении веса образца. Полученные данные приведены в табл. 1.

Анализ термогравиметрических зависимостей синтезированных нанокompозитов показал следующее. На термограммах всех нанокompозитов наблюдается увеличение массы образцов при температуре выше 230 °С (рис. 3 а). При этом для образца Cu/С происходит практически монотонное увеличение массы до полного окисления при температуре 630–650 °С. Для композита Ni/С на кривых ТГ в области 480–710 °С регистрируется уменьшение массы образца. Термоокислительная деструкция образца Co/С характеризуется тремя этапами увеличения массы в области 320, 460 и 620 °С до полного окисления кобальта при 650 °С. Дальнейшее повышение температуры выше 920 °С сопровождается уменьшением массы этого образца. Однако при охлаждении окисленного материала, начиная с температуры ~ 870 °С происходит увеличение массы образца (рис. 3 б). Наблюдаемое увеличение массы на кривых ТГ для всех образцов выше 230 °С объясняется окислением частиц углерода с образованием структурных кислородных групп на поверхности и началом окисления поверхности наиболее мелких частиц металлов. При дальнейшем повышении температуры развиваются два основных процесса окисления металл-углеродного композита. Окисление металла с образованием оксидов металлов сопровождается увеличением массы образца, а окисление углерода приводит к образованию летучих продуктов и уменьшению массы образца. Баланс между двумя этими процессами, на протекание которых влияет природа металлов и строение композитов, отражается на форме кривых ТГ.

Уменьшение массы образца Co/С выше 920 °С объясняется следующими процессами. При температуре 650 °С частицы кобальта окисляются до оксида Co₃O₄.

Известно, что Co_3O_4 разлагается до CoO при температуре выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ [20], что и регистрируется на кривых ТГ потерей массы образца. Однако при снижении температуры после завершения программированного нагрева происходит обратный процесс. В области $850\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ полученный оксид CoO интенсивно присоединяет кислород воздуха с образованием Co_3O_4 (рис. 2 б).

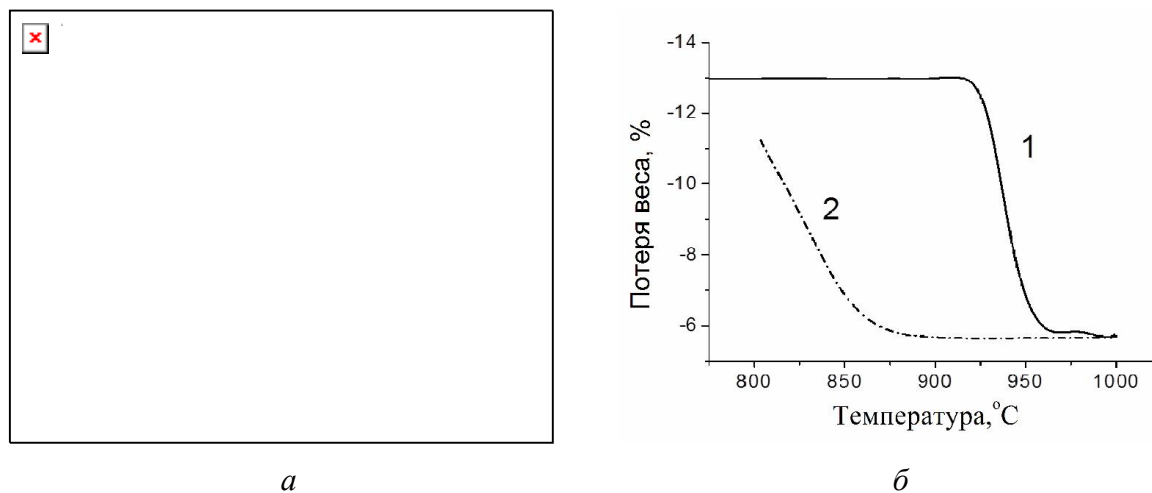


Рис. 3. Кривые ТГ нагревания (а) образцов Ni/C (1), Co/C (2), Cu/C (3) и кривые ТГ образца Co/C (б) в режиме нагревания (1) и охлаждения (2).

При равном мольном соотношении металл–полимер в исходных смесях содержание углерода в композитах после пиролиза изменяется от 17,2 до 5,2 % масс. в ряду $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$. Известно, что никель и кобальт могут быть катализаторами формирования высокоупорядоченных углеродных структур. Пиролиз механических смесей полимера и солей Ni и Co может сопровождаться образованием многослойных углеродных оболочек на наночастицах металла, как показано в [21]. Там же, методом рамановской спектроскопии было показано, что кобальт в большей степени, чем никель, способствует образованию упорядоченных углеродных структур. На дифрактограммах образцов Ni/C и Co/C зафиксированы рефлексы от образовавшихся частиц графита (рис. 1). По-видимому, именно образование графитных структур приводит к увеличению содержания углерода в композитах.

Удельная поверхность синтезированных нанокомпозитов находится в пределах $28\text{--}41\text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1). Достаточно высокие значения удельной поверхности композитов могут быть следствием микропористости углеродной составляющей.

Электрофизические характеристики полученных нанокомпозитов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Электрофизические свойства композитов металл–углерод.

Наименование	Cu/C	Ni/C	Co/C
ε' (9 ГГц)	6,1	4,6	8,3
ε'' (9 ГГц)	4,7	5,4	8,9
ρ , г/см ³	3,58	3,03	2,49
σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹ (1кГц)	28	12	7,5

Примечание: ρ – плотность порошков, спрессованных в таблетку для измерения, г/см³.

Диэлектрические характеристики композитов определялись в волноводе на частоте 9 ГГц при насыпной плотности, значение которой зависит от дисперсности

порошков и плотности исходных веществ, поэтому, сильно отличается для различных образцов. Наибольшую насыпную плотность имеют композиты с медью, а наименьшую – с никелем. При этом более высокие значения ϵ' и ϵ'' имеют композиты с кобальтом. Возможно, это связано с наличием магнитной проницаемости и магнитных потерь в композитах с кобальтом в этом частотном диапазоне. Действительно, при измерении порошков Ni/C и Co/C в резонаторе на частоте 8 ГГц, значения относительной комплексной магнитной проницаемости достигают для Ni/C $\mu' = 1.3$, $\mu'' = 0.6$, а для Co/C $\mu' = 1.9$, $\mu'' = 1.5$. Такие результаты объясняются преобладанием магнитных потерь над диэлектрическими.

Электропроводность определяли двухконтактным методом на частоте 1 кГц путем припрессовки контактов из графитовой фольги. При этом плотность образцов коррелирует с их электропроводностью. Уровень значений электропроводности в композитах указывает, что основной вклад в электропроводность вносят контактные явления на поверхности частиц.

Сравнение дифрактограмм исходных и подвергнутых гидротермальной обработке металл-углеродных композитов (рис. 4) показало идентичность фазового состава и среднего размера кристаллитов металла в Ni-содержащих композитах и выявило отличие этих характеристик в Cu-, Co-содержащих образцах. После гидротермальной обработки в композите Cu/C был обнаружен оксид меди Cu_2O (JCPDS № 74-1230), а в композите Co/C гидроксид кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ (JCPDS № 74-1057) с содержанием данных фаз около 5 % масс. по отношению к Cu и Co и размером кристаллитов ~ 10–12 нм. При этом размер кристаллитов Cu вырос до 57 нм, а размер кристаллитов Co уменьшился до 17 нм (см. табл.1).

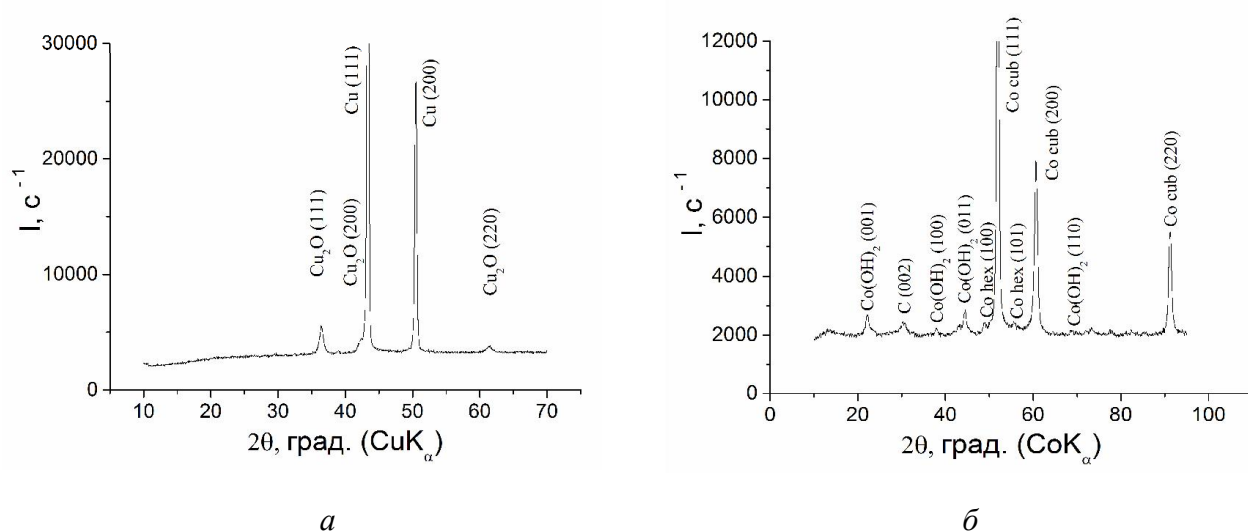


Рис.4. Дифрактограммы нанокompозитов Cu/C (а) и Co/C (б) после гидротермальной обработки.

Таким образом, с учетом содержания углерода в металл-углеродных композитах, изменения фазового состава и размера частиц металлического компонента после гидротермальной обработки по устойчивости к гидролизу порошки композитов можно расположить в ряд Ni/C > Cu/C ≈ Co/C.

Выводы

При последовательном применении механохимического и пиролитического методов синтеза нанокompозитов состава металл–углерод, с использованием полиэтиленгликоля и ацетатов меди, никеля и кобальта в качестве исходных

материалов, получены порошки Cu/C, Ni/C и Co/C со средними размерами нанокристаллитов металла 50, 18 и 20 нм, соответственно. Методами ТГ и РФА оценено содержание компонентов в металл-углеродных материалах. Установлено, что содержание углерода в композитных порошках составляло от 5,2 до 17,2 % масс., а металлов – 82,8 – 94,4 % масс. Удельная поверхность синтезированных нанопорошков варьируется в пределах 28–41 м²/г.

Показано, что наивысшие значения комплексной диэлектрической проницаемости на сверхвысоких частотах при насыпной плотности порошка имеет композит Co/C. Для него характерны также в 1,5 раза большие значения действительной составляющей комплексной магнитной проницаемости и в 2,25 – мнимой по сравнению с композитом Ni/C.

Установлено, что устойчивость к гидротермальной обработке изменяется в ряду Ni/C > Cu/C ≈ Co/C.

Литература

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие. Пер. с англ., – Москва: Химия, 1981. 736 с.
2. Handbook of Nanophysics. Vol. 7: Nanomedicine and Nanorobotics / Ed. Sattler K.D. – CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York. – 2011. – 829 p.
3. Fedlheim D.L., Foss C.A. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications. New York-Basel: Marcel Dekker, Inc., 2002. – 352 p.
4. Din M.I., Rehan R. Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles // Analytical Letters. – 2017. – V. 50, No. 1. – P. 50-62.
5. Chang H., Su H.-T. Synthesis and magnetic properties of Ni nanoparticles // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2008. – V. 18. – P. 667-675
6. Magdassi Sh., Grouchko M., Kamyshny A. Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability // Materials. – 2010. – V. 3. – P. 4626-4638.
7. Chaturvedi S., Dave P.N. A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate // J. Saudi Chem. Soc. – 2013. – V. 17. – P. 135-149.
8. Jain Sh., Nagar N., Devra V. Synthesis and characterization of highly efficient copper nanoparticles and their catalytic application in oxidative kinetic study // Adv. Appl. Sci. Res. – 2015. – V. 6, Iss. 6. – P. 171-180.
9. Zin V., Agresti F., Barison S., Colla L., Gondolini A., Fabrizio M. The synthesis and effect of copper nanoparticles on the tribological properties of lubricant oils // IEEE Transactions on nanotechnology. – 2013. – V. 12, No. 5. – P. 751-759.
10. Gupta N. K., Khurana N. S., Adivarekar R. V. Synthesis And Application Of Nano Copper Oxide For Antimicrobial Property // International Journal of Engineering Research & Technology. – 2013. – V. 2, Iss. 4. – P. 2583-2595.
11. Lü Y., Wang Y., Li H., Lin Y., Jiang Zh., Xie Zh., Kuang Q., Zheng L. MOF-Derived Porous Co/C Nanocomposites with Excellent Electromagnetic Wave Absorption Properties // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – V. 7. – P. 13604-13611.
12. Chang H., Yeh Y.-M., Huang K.-D. Electromagnetic Shielding by Composite Films Prepared with Carbon Fiber, Ni Nanoparticles, and Multi-Walled Carbon Nanotubes // Materials Transactions. – 2010. – V. 51, No. 6. – P. 1145-1149.
13. Bobrowska M., Typek J., Zolnierkiewicz G., Wardal K., Guskos N., Pelech I., Podsiadly M., Narkiewicz U. Magnetic resonance study of carbon encapsulated Ni nanoparticles // Cent. Eur. J. Chem. – 2012. – V. 10. – P. 1963-1968.

14. Typek J., Krupska A., Guskos N. Magnetic nanocomposite under pressure: a case study of Ni/C nanoparticles in polymer matrix // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2013. – V. 35. – P. 67-74.
15. Yan J.-M., Zhang X.-B., Han S., Shioyama H., Xu Q. Synthesis of Longtime Water/Air-Stable Ni Nanoparticles and Their High Catalytic Activity for Hydrolysis of Ammonia-Borane for Hydrogen Generation // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, – P. 7389–7393.
16. Grass R. N., Athanassiou E. K., Stark W. J. Covalently Functionalized Cobalt Nanoparticles as a Platform for Magnetic Separations in Organic Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 4909-4912.
17. Богатырев В.М., Галабурда М.В., Оранская Е.И., Борисенко Н.В., Васильева Е.А., Войтко И.И. Синтез и адсорбционные свойства магниточувствительных наноконпозитов на основе системы С/Ni // *Поверхность.* – 2016. – Вып. 7(22). – С. 196-204.
18. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учебное пособие для вузов, 4-е издание. – М.: Изд-во Национального исследовательского технологического университета „МИСиС“, 2002. – 359 с.
19. Galaburda M., Bogatyrov V., Oranska O., Gun'ko V., Skubiszewska-Zięba J., Urubkov I. Synthesis and characterization of carbon composites containing Fe, Co, Ni nanoparticles // *J. Therm. Analysis and Calorimetry.* – 2015. – V. 122, Iss. 2. – P. 553-561.
20. Химическая энциклопедия. Т. 2. – М.: Советская энциклопедия. – 1990. – С. 825-826.
21. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Tomaszewski W., Oranska O.I., Borysenko M.V., Skubiszewska-Zięba J., Gun'ko V.M. Adsorption/desorption of explosives on Ni-, Co-, and NiCo-carbon composites: Application in solid phase extraction // *Colloids and Surfaces A.* – 2017. – V. 529. – P. 950–958.
22. Махно С.Н., Богатырев В.М., Оранская Е.И., Гуня Г.М., Чернявская Т.В., Борисенко Н.В., Горбик П.П. Синтез и электрофизические свойства композитов на основе пористого углерода и наночастиц никеля // *Наноструктурное материаловедение.* 2013. – № 2. – С. 79-85.

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛ-ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ Ni/C, Co/C ТА Cu/C З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ МЕТАЛУ

**В.М. Богатирьов, М.В. Борисенко, О.І. Оранська, М.В. Галабурда, С.М. Махно,
П.П. Горбик**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: vbogat@ukr.net*

Послідовним двоетапним методом, що включає механохімічну обробку поліетиленгліколю і ацетатів міді, нікелю та кобальту, з подальшим піролізом отриманої суміші в струмі аргону при 700 °С, синтезовано наноккомпозити Cu/C, Ni/C та Co/C з середніми розмірами нанокристалітів металу 50, 18 і 20 нм, відповідно. Вміст вуглецю в композитних порошках становить від 5,2 до 17,2 % мас. Питома поверхня порошків варіює в межах 28–41 м²/г. Досліджено стійкість до гідротермальної обробки наноккомпозитів і визначено електрофізичні характеристики нанопорошків.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF METAL-CARBON NANOCOMPOSITES Ni/C, Co/C AND Cu/C WITH HIGH METAL CONTENT

**V.M. Bogatyrov, M.V. Borysenko, O.I. Oranska, M.V. Galaburda, S.M. Makhno,
P.P. Gorbyk**

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine 17 General Naumov
Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

Cu/C, Ni/C and Co/C nanocomposites with average size of crystallites of 50, 18, and 20 nm, respectively, have been synthesized, using two-step method, which includes mechanochemical treatment of polyethylene glycol and acetates of copper, nickel and cobalt, followed by pyrolysis of the mixture in an argon flow at 700 °C. The carbon content in the composites was 5.2 - 17.2 wt.%. The specific surface area of the powders varies between 28-41 m²/g. The resistance to hydrothermal processing of nanocomposites was established and the electrophysical characteristics of nanopowders were investigated.