

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ТЕРМОРАСПАДЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Афанасьева А.Е., Жарикова Н.В.

научный руководитель канд. физ.-мат. наук Исаков В.П.
Институт инженерной физики и радиоэлектроники, СФУ

Термораспад металлоорганических соединений с образованием неорганических твердых тел из паровой фазы изучается уже в течение многих лет (в литературе его называют метод MOCVD). В данной работе рассматривается только распад ацетилацетонатов металлов. В настоящее время этот метод широко используется в материаловедении для получения металлических и металлосодержащих наночастиц осажденных на разные материалы. Основное достоинство данного метода – возможность получать различные наноматериалы при относительно низких температурах. Метод требует использования летучих соединений металлов, которые при термораспаде разлагаются на твердофазные неорганические соединения и летучую органическую часть. Схематермического распада летучих ацетилацетонатов металлов ($Me(acac)_n$) приведена на рисунке 1.

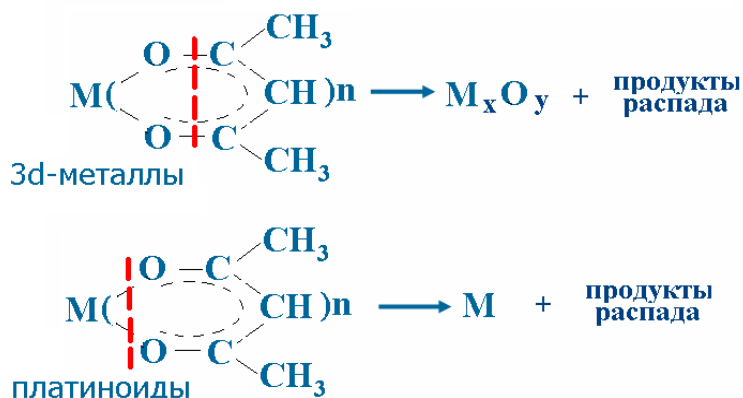


Рисунок 1. Схемы термораспада летучих ацетилацетонатов металлов ($Me(acac)_n$) в инертной среде

При получении композиционных материалов CVD-методом разложение осуществляется на поверхности летучей соли металла, нагретой до температуры, необходимой для термического распада. Процесс требует использования достаточно сложной аппаратуры (проточные реакторы, вакуумная аппаратура).

В данной работе в основе метода модифицирования поверхности углеродных наноматериалов наноразмерными частицами платины и палладия лежат термические реакции наноуглерода и летучего ацетилацетоната металла, которые осуществляются нагреванием на воздухе свободно насыпанных порошковых смесей реагентов. Ранее в работах Исаковой В.Г и Исакова В.П. было показано, что нагревание твердофазных порошковых смесей углеродных наноматериалов с летучими ацетилацетонатами переходных металлов на воздухе протекает с самовозгоранием и последующим горением порошков в режиме тления.

Горение является следствием термораспада летучего комплекса металла и экзотермической реакции окисления органического лиганда. В зависимости от вида металла конденсированными продуктами горения комплексов металлов являются наноразмерные частицы металла, либо оксида металла.

Исследование состава и морфологии продуктов, образующихся в реакции горения порошков углеродных наноматериалов с ацетилацетонатами платины и палладия в зависимости от соотношения углеродных наноматериалов и соли металла в исходной смеси порошки углеродных наноматериалов и ацетилацетонаты Pt и Pd смешивали, помещали в открытый тигель и нагревали до самовозгорания. При температуре 160-180°C наблюдалось начало самовозгорания порошковой смеси, далее реакция протекала в режиме тления при температуре $\approx 230^\circ\text{C}$.

ДНА были синтезированы взрывной технологией и выделены из шихты с использованием процесса сжигания «неалмазной» фракции, горение было инициировано введением $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в алмазосодержащую шихту. На рисунках 2 и 3 представлены дифрактограммы продуктов термических реакций углеродных наноматериалов с $\text{Pt}(\text{acac})_2$ и с $\text{Pd}(\text{acac})_2$ соответственно.

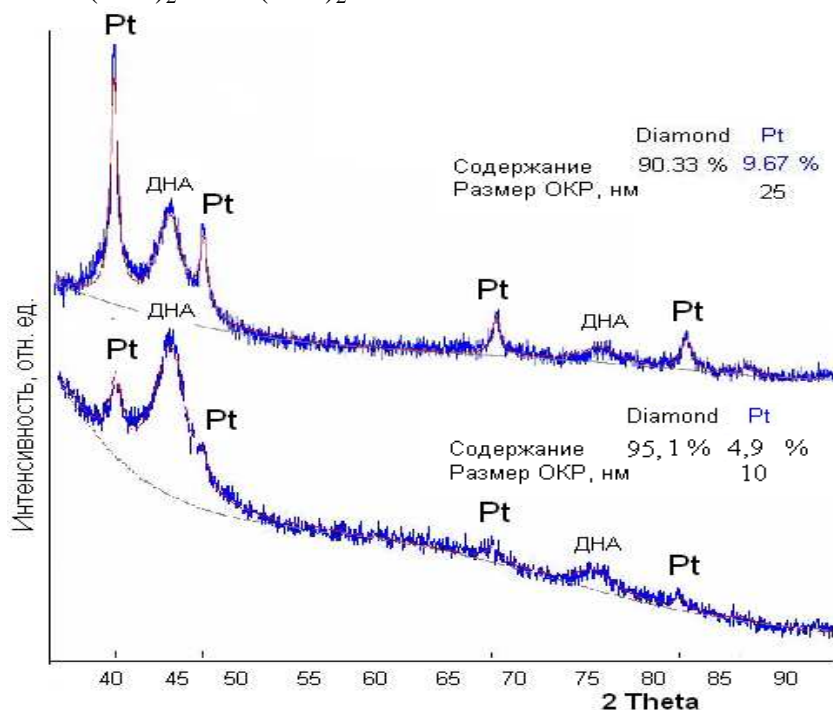


Рисунок 2. Дифрактограмма продуктов термических реакций углеродных наноматериалов с $\text{Pt}(\text{acac})_2$, дифрактометр Bruker D8 Advance.

Размер частиц платины уменьшается с уменьшением содержания платины в используемых материалах. На дифрактограммах продуктов горения $\text{Pt}(\text{acac})_2$ с ДНА, начиная с $\theta \approx 40^\circ$, помимо пиков, соответствующих наноуглероду, наблюдаются только рефлексы, отвечающие гранцентрированной кубической решетке (ГЦК) металлической платины.

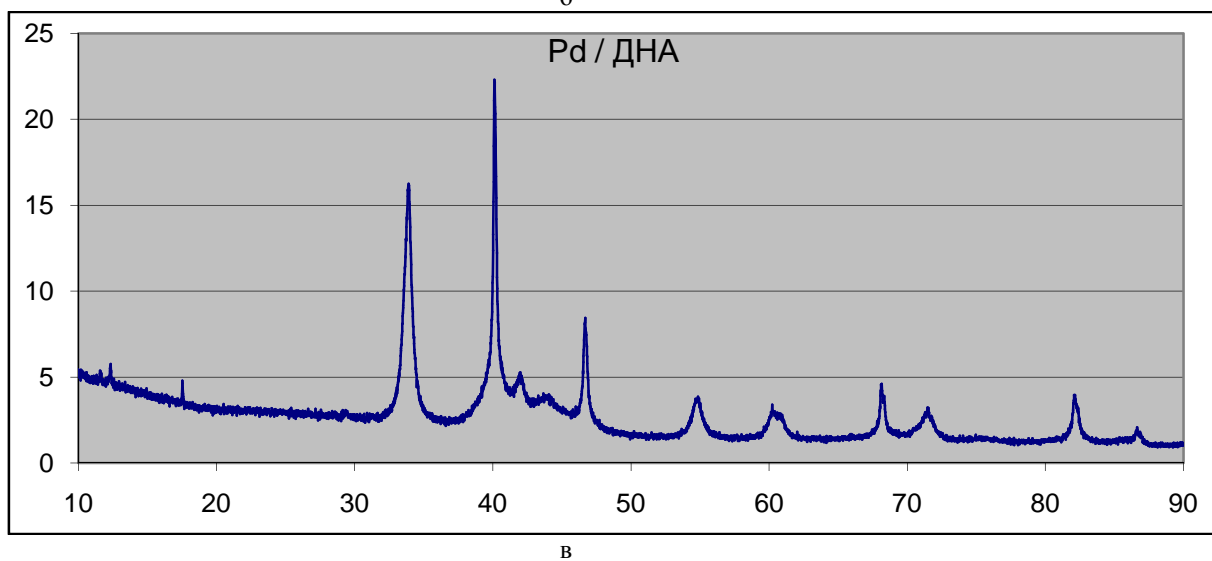
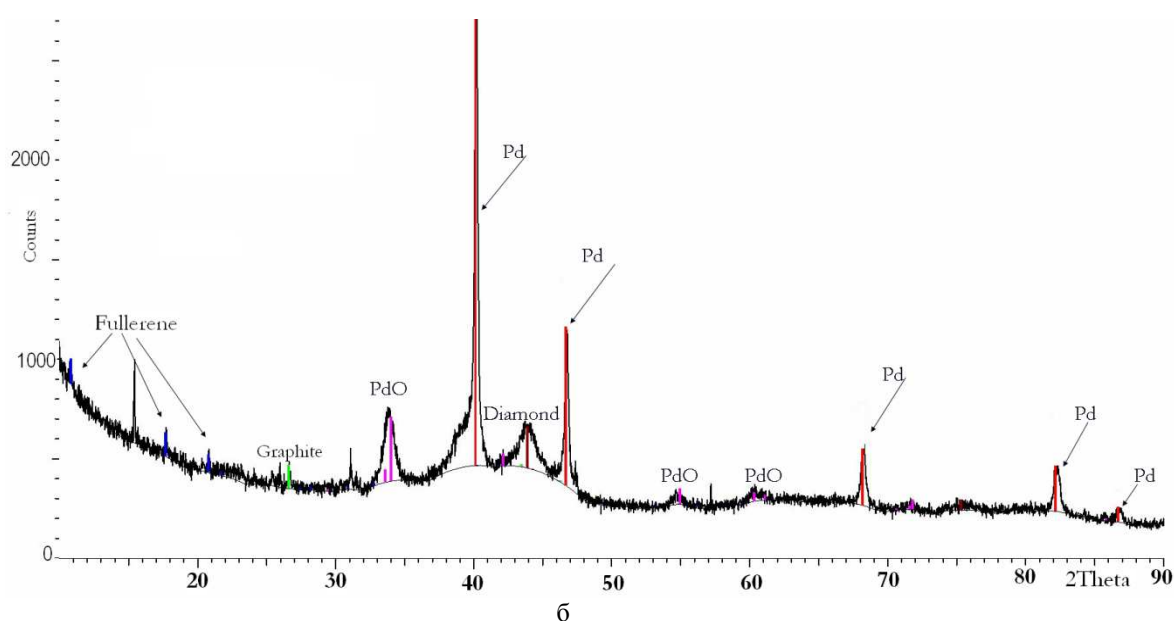
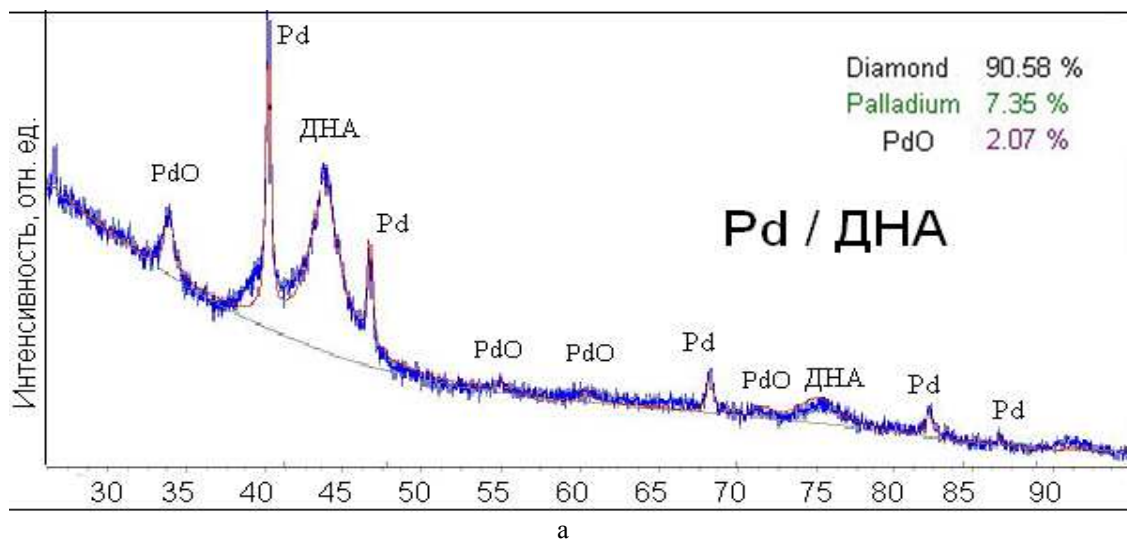


Рисунок 3. Дифрактограммы продуктов термических реакций углеродных наноматериалов с Pd(асас)₂ дифрактометр Bruker D8 Advance: а – содержание Pd 7,35%, б – содержание Pd 20% от массы ДНА, в – содержание Pd 20% от массы ДНА.

На дифрактограммах продуктов реакций $\text{Pd}(\text{acac})_2$ с ДНА присутствуют рефлексы соответствующие Pd и PdO при углах выше 30° (рис. 3,а). Возможно, в силу более высокой реакционной способности Pd, происходит его частичное окисление. Также на дифрактограммах можно увидеть рефлексы, соответствующие фуллеренам. Эксперименты показали, что их интенсивность меняется в зависимости от концентрации Pd и температурного режима реакции. Рисунок 3,б соответствует более высокому температурному режиму ($t \sim 200-250^\circ \text{C}$), а рисунок 3, в – более низкому ($t \sim 180-230^\circ \text{C}$). Исходя из этих данных можно увидеть, что интенсивность рефлексов выше для температуры $200-250^\circ \text{C}$. Таким образом, для получения более точной информации относительно образования фуллеренов необходимо провести исследования с разным содержанием Pd при разных температурных режимах.