Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ)

На правах рукописи

БАЙРАМУКОВ Виктор Юрьевич

СТРУКТУРА ПИРОЛИЗАТОВ ДИФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Гатчина – 2018

Работа выполнена в Отделении нейтронных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Научный руководитель:	**Лебедев Василий Тимофеевич**, доктор физико-математических наук, заведующий Лабораторией нейтронных физико-химических исследований НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, ведущий научный сотрудник.
Официальные оппоненты:	**Анкудинов Александр Витальевич**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Лаборатории физико-химических свойств полупроводников Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук;
	Винтайкин Борис Евгеньевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Физика» Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана.
Ведущая организация:	Санкт-Петербургский государственный университет.

Защита состоится 20 декабря 2018 г., начало в 16.30, на заседании диссертационного совета Д 520.009.01 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, площадь Академика Курчатова, д. 1, Главное здание, конференц-зал (ауд. 231-236).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru

Автореферат разослан « » _____2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 520.009.01,
к. ф.-м. н.

А. В. Мерзляков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Образуя между собой химические связи, четырехвалентные атомы углерода испытывают смешение атомных орбиталей. В зависимости от числа электронов в этом участвующих (1; 2; 3) реализуется *sp*-, *sp*-^{2}, *sp*^{3}-гибридизация атомов в аллотропных формах углерода – карбине, графите, алмазе. Первый образован линейными (замкнутыми) цепями атомов, второй – углеродными плоскостями из шестичленных циклов, третий – непрерывный трехмерный каркас из сочлененных тетраэдров. Так устроены хорошо изученные кристаллические структуры углерода. Строение аморфного углерода может сильно различаться в зависимости от наличия тех или иных областей ближнего атомного порядка (слоев графита, фрагментов графена, фуллеренов, нанотрубок, углеродных цепей) с разными типами гибридизации атомов.

Так каркасные структуры (фуллерены, нанотрубки) образуются за счет *sp*^{2}-гибридизации, однако смешанные орбитали возмущены из-за искривления углеродных поверхностей, что придает химическую активность этим структурам. Для них особенно важны химические взаимодействия с атомами металлов, что позволяет синтезировать эндоэдральные комплексы, заключая атомы металла внутрь углеродных каркасов при конденсации металл-углеродной плазмы. Однако такие процессы малопродуктивны даже при наиболее производительном электродуговом синтезе. Поэтому **актуальна** проблема поиска эффективных способов инкапсулирования металлов в углеродные оболочки для огромного множества научно-технических, биомедицинских, промышленных применений (ядерная и «зелёная» энергетика, электроника и информационные технологии, разработки функциональных материалов для целей безопасности и обороны – антирадарные и огнезащитные покрытия, энергонасыщенные вещества).

Для решения этой проблемы, наиболее **актуально** использование молекулярных прекурсоров с атомами металла, координированными с органическим лигандами. Последующий пиролиз в вакууме (инертной атмосфере) даёт углеродные матрицы с прочно удерживаемыми атомами металла в наноразмерных пустотах, либо между углеродными атомными слоями (интеркалирование). Этот путь открывает перспективу технологиям новых «эндоэдральных» материалов. В них атомарное (кластерное) состояние металла стабилизировано, сохраняются присущие ему физико-химические

свойства (электронные, магнитные), т.к. прочная углеродная оболочка защищает атомы металла от химической атаки окружающей среды, а взаимодействие с оболочкой слабо искажает электронную структуру и состояние атома. Возможен перенос заряда от атома металла на оболочку с образованием комплексов, что характерно для эндофуллеренов.

Образование аморфных углеродные матриц с атомами металла можно рассматривать как результат агрегации и химического связывания углеродных ячеек, подобных эндофуллеренам, но с учетом того, что атомы могут быть кластеризованы и окружены многослойными углеродными оболочками.

Разработка и исследование подобных структур **актуальна** как в фундаментальном, так и практическом аспектах, учитывая потребности диверсификации физико-химических и функциональных свойств различных форм наноуглерода (термостойких, химически стойких, полупроводниковых, сверхпроводящих, фотолюминесцентных, высокотеплопроводных, сверхтвердых, химически и биологически инертных и т.д.). Эти качества можно усилить за счет введения металлов в наноуглерод. Поэтому важен поиск способов создания именно гибридных структур. Традиционные способы прямого внедрения металла в углеродные структуры немногочисленны. Это интеркаляция между слоями графита, инкапсулирование в фуллереновые кейджи, прививка атома металла снаружи (экзоэдральные соединения).

Предложенные в настоящей работе подходы, основанные на использовании молекулярных прекурсоров и пиролиза, продуктивнее и разнообразнее известных методов. Выбор способов координации металла и органических лигандов, их состава, размеров и массы не ограничен и может варьироваться в зависимости от целей получения конечного продукта (пиролизата).

Достижение этих целей подразумевает решение фундаментальных задач синтеза, анализа строения и физико-химических свойств новых наноуглеродных объектов. В данной работе эти задачи решены для соединений-прекурсоров класса порфиринов – дифталоцианинов редкоземельных элементов (РЗЭ) и актиноидов. Выбор прекурсоров связан с тем, что они являются весьма термостойкими среди металлоорганических молекул, по условиям синтеза можно варьировать способ координации металла и лигандов, регулировать доли металла относительно углерода. В результате

термообработки, из прекурсоров получены и исследованы физическими и химическими методами нанокомпозиты с металлами, введенными в углеродную матрицу и надежно удерживаемыми в ней согласно данным термических испытаний. Заключенные в углеродные оболочки атомы и частицы металла стабилизированы внутри матрицы и могут покидать её лишь в экстремальных условиях (температуры выше 1000°C). Такого рода углеродные матрицы с внедренными атомами РЗЭ и актиноидов востребованы в биомедицине и ядерной энергетике. В первую очередь пиролизованные дифталоцианины ряда металлов были получены в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ для целей радиохимии. В радиохимических экспериментах матрицы, синтезированные с изотопами РЗЭ и актиноидов, а также с азотнокислыми растворами отработанного ядерного топлива активностью ~ 5 Ки, показали высокие результаты по удержанию атома металла в тестах на химическую, термическую и радиационную устойчивость [3]. Однако по причине высокой активности для таких материалов не было проведено всестороннего изучения структуры и физико-химических свойств в зависимости от способа и условий синтеза и последующего отжига, химической природы инкапсулированных элементов.

Сознавая важность радиохимических применений таких материалов, следует пояснить, что данные ультрапористые вещества обладают нужной структурой и составом, чтобы использоваться в дальнейшем как сорбенты органических молекул и ионов металлов, а также играть роль гетерогенных катализаторов. В частности, для России актуальны проблемы фильтрации и разделения компонент пластовых флюидов при нефте(газо)добыче, переработки углеводородов, восстановления и модификации отработанных масел, что показывает огромный потенциал применений наноуглеродных структур, модифицированных металлами. Этим возможные применения пиролизатов не исчерпываются. Матрицы с атомами металла в углеродных оболочках способны также служить прекурсорами для синтеза эндофуллеренов.

Разработки такого рода должны опираться на научную базу структурных и физико-химических исследований свойств этих новых материалов, в том числе с помощью развитых подходов электронной и атомно-силовой микроскопии, рассеяния нейтронов.

Целью работы являлось изучение структуры пиролизатов моно- и дифталоцианинов металлов на нано(микро)масштабах общефизическими методами электронной, атомно-силовой микроскопии и рассеяния нейтронов при различных временах и температурах пиролиза, поиск закономерностей структурных превращений в исходной металлорганической молекуле в зависимости от того, как связан атом металла с органической частью молекулы: соединен с одним лигандом, либо заключен между лигандами, образуя с ним координационные связи.

Анализ закономерностей образования и превращений структур пиролизатов был выполнен в основном на модельных образцах, исходно дифталоцианине иттрия, который является редкоземельным металлом и по размерам атома подходит для моделирования структур для ряда РЗЭ и актиноидов в связи с задачами получения матриц с радиоактивными изотопами.

Для достижения поставленной цели были сформулированы ключевые задачи:

- Методами электронной, атомно-силовой микроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов исследовать структурные превращения дифталоцианинов при низкотемпературном и высокотемпературном пиролизе. Для образцов на ключевых этапах пиролиза определить характер образующихся структур, их параметры, особенности распределения металла в углеродных матрицах.
- Определить, как влияет строение исходной металлорганической молекулы моно- и дифталоцианина на механизм структурных превращений в ходе пиролиза, размеры и геометрию формирующихся фрактальных структур углеродных агрегатов.
- Исследовать структурные особенности пиролиза дифталоцианинов в зависимости от природы металла (РЗЭ, актиноид), сравнить структурные параметры образующихся ультрапористых углеродных матриц, выявить общие закономерности и различия в их строении.

Научная новизна заключается в том, что впервые и в сравнении систематически изучены неизвестные ранее закономерности структурных превращений дифталоцианинов различных металлов (РЗЭ, актиноиды) на нано(микро)масштабах в ходе пиролиза при низких и высоких температурах (900-1500°C). Установлено, что

повышение температуры термообработки ведет к перестройке структуры пиролизатов по общему механизму. Составляющие матрицы – массовые фрактальные агрегаты – превращаются в компактные глобулы размером ~ 1 нм из фрагментов графита. При низкотемпературном пиролизе (900°C) металл распределяется в матрице углерода в виде атомных примесей внедрения, тогда как при высокотемпературном пиролизе (1200-1500°C) атомы ассоциируют, создавая металлические нанокластеры в многослойных углеродных оболочках, что наблюдалось для образцов исходных дифталоцианинов. Таким образом, в итоге исследований построены структурные модели, выявлены законы эволюции структуры композитов по мере повышения температуры пиролиза, что позволяет управлять конечной структурой получаемых материалов.

Практическая значимость работы:

Понимание закономерностей образования структуры пиролизатов позволит управляемым образом формировать их структуры, задавать степень пористости, размер областей свободного объема и их связность, распределение атомов металла в виде примесей внедрения, наноразмерных кластеров. Таким образом, созданы научные основы технологии получения металл-углеродных нанокомпозитов, востребованных для научно-технических и промышленных применений, в т.ч. для инкапсулирования высокоактивных отходов ядерного топлива, делящихся материалов для автономных ядерных установок, медицинских изотопов, получения адсорбентов для улавливания органических примесей при очистке воды и промышленных стоков, медицинских материалов для гемосорбции, приготовления гетерофазных катализаторов для химической промышленности. В тонких химических технологиях полученные знания важны как основа разработок композитных металл-углеродных материалов для последующего синтеза эндофуллеренов с металлами для потребностей углеродной (молекулярной) электроники, фотовольтаики, получения химических и биологических сенсоров, магнитно-релаксационных МРТ-препаратов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Низкотемпературный пиролиз дифталоцианинов вызывает деструкцию с удалением легких атомов из молекул и за счет свободных связей углерода –

формирование углеродных агрегатов с распределенными в них атомами металла, что превращает кристаллы дифталоцианинов в аморфные углеродные матрицы.

2. При высокотемпературном пиролизе происходит локальная сегрегация металла с образованием наноразмерных кристаллов α-иттрия, относящихся к структурному типу магния, характерному для большинства лантаноидов и актиноидов (америций, кюрий). В углеродной матрице образуются локально упорядоченные кристаллические (графитовые) области, а вокруг нанокристаллов металла концентрируются фрагменты графита в виде многослойных оболочек.
3. Строение исходной металлоорганической молекулы предопределяет особенности структурных превращений при пиролизе в зависимости от того, связан атом металла с одним лигандом, либо заключен между лигандами, образуя с ними координационные связи, что сказывается на характере упаковки частиц металла в углеродные оболочки как при низких, так и при высоких температурах пиролиза.
4. При низких и при высоких температурах пиролиз дифталоцианинов протекает по единому механизму для различных металлов-комплексообразователей, атомы которых изолируются углеродными оболочками, что обеспечивает их надежное удержание в матрице вплоть до её нагревания до температуры 1500°C.

Личный вклад автора заключается постановке задач, приготовлении образцов, планировании, подготовке и проведении экспериментов, обработке, анализе, обобщении, публикации и представлении результатов в виде статей и докладов, подготовленной диссертации. Автор провел радиохимические работы с изотопными образцами пиролизатов, адаптировал и усовершенствовал методику атомно-силовой микроскопии для решения поставленных задач.

Степень обоснованности и достоверности полученных научных результатов обеспечивается использованием современного высокоточного сертифицированного оборудования, хорошо отработанных и тестированных взаимно-дополняющих экспериментальных методик, согласием результатов, полученных различными экспериментальными методами, воспроизводимостью результатов на разных образцах и в разных сериях измерений, взаимным соответствием параметров и согласованием полученных экспериментальных результатов.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на конференциях: International multidisciplinary microscopy congress, Antalya, Turkey, October 10-13, 2013; III International Conference on Small angle neutron scattering dedicated to the 80th anniversary of Yu.M. Ostanevich. Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia, June 6-9, 2016; Молодежный научный форум OpenScience-2016, ПИЯФ, Гатчина, Россия, 16-18 ноября 2016; Первый Российский кристаллографический конгресс, Москва, Россия, ВДНХ, 21-26 ноября 2016; XII Международный ядерный форум, Санкт-Петербург, Россия, 11-15 сентября 2017; МУРомец-2017, ПИЯФ, Гатчина, Россия, 20-22 сентября 2017; XIII Международная научно-практическая конференция «Комплексная безопасность и физическая защита», Санкт-Петербург, Россия, 24–26 октября 2017; Международная конференция «Материалы и технологии для Арктики», Стрельна, Санкт-Петербург, Россия, 13-14 декабря 2017; The Tenth International Conference on Material Technologies and Modeling, Ariel, Israel, 20-24 August 2018

Публикации. Результаты диссертационного исследования изложены в 5 публикациях, 3 из которых входят в перечень ВАК, 2 препринтах НИЦ КИ – ПИЯФ и 1 сообщении НИЦ КИ – ПИЯФ.

Работа поддержана грантами РФФИ, результаты отмечены премией им. А.П. Александрова:

1. РФФИ офи_м № 12-03-21 «Развитие технологии внедрения в углеродную матрицу пиролизованных дифталоцианинов высокоактивных отходов ОЯТ и исследование её структуры методами атомно-силовой микроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеноструктурного анализа»
2. РФФИ мол_а 18-32-00500 «Исследование структуры новых металл-углеродных нанокомпозитов – пиролизатов дифталоцианинов редкоземельных элементов и актиноидов»
3. Работа коллектива авторов: В.И. Тихонов, В.К. Капустин, В.Т. Лебедев, А.Е. Совестнов, В.Ю. Байрамуков, К.Я. Мишин «Углеродный композит на основе пиролизованных дифталоцианинов для иммобилизации высокоактивных отходов атомной промышленности» отмечена премией им. академика А.П. Александрова как лучшая работа в области ядерных технологий НИЦ «Курчатовский институт» за 2015 г.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы из 130 наименований. Объем диссертации – 150 страниц, включая 82 рисунка, 3 таблицы.

Ссылки на литературу по материалам диссертации представлены в «[]» скобках, на цитируемую литературу – в «{}» скобках.

Содержание работы

Во введении обосновывается выбор темы работы, ее актуальность, обозначаются перспективы применения результатов как для фундаментальных исследований, так и для научно-технических приложений, формулируются цели и задачи работы, характеризуется научная новизна и практическая значимость, формулируются положения, выносимые на защиту, приводятся данные по апробации и опубликованию результатов, содержанию диссертации.

Глава 1. Литературный обзор

Даются общие сведения об углероде, обсуждаются известные углеродные структуры с инкорпорированными атомами РЗЭ и актиноидов: соединения внедрения графита, эндофуллерены, углеродные нанотрубки, пиподы, онионы, а также природные металл-углеродные структуры – шунгит. Анализируются данные научной литературы по инкорпорированию РЗЭ и актиноидов в вышеперечисленные структуры. Приводится детальный анализ механизма пиролиза графитизируемого и неграфитизируемого углерода в зависимости от температурных условий. Обсуждаются структурные особенности дифталоцианинов РЗЭ и актиноидов и радиохимические эксперименты с пиролизатами дифталоцианинов. Приводятся данные о проведенных ранее исследованиях структуры матриц методами рентгеноструктурного анализа и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Обсуждаются физические основы экспериментальных методик. На основании проведенного анализа обосновывается актуальность настоящей работы.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Моно- и дифталоцианины получали, сплавляя соли соответствующих металлов с *о*-фталонитрилом при ~ 250-300°С в кварцевом реакторе в атмосфере азота, после чего в том же реакторе проводили пиролиз при 900°С. Пиролиз при более высоких температурах проводили в вакуумной печи, температуру контролировали пирометром.

Объектами исследований являлись пиролизаты моно- и дифталоцианинов. Порошки пиролизата дифталоцианина иттрия, полученные при различных температурах и временах пиролиза, были исследованы методами инфракрасной (ИК) спектроскопии, электронной микроскопии (ЭМ) и МУРН. Порошки пиролизата монофталоцианина железа были изучены методом ЭМ и мессбауэровской спектроскопии (МС). Объектами исследований атомно-силовой микроскопии (АСМ) являлись напыленные на сапфировое секло пленки дифталоцианинов иттрия и урана и их пиролизаты, полученные при различных температурах и временах пиролиза.

Глава 3. Инфракрасная спектроскопия и электронная микроскопия пиролизатов моно- и дифталоцианинов

В данной главе обсуждается ключевой вопрос о деструкции молекулы дифталоцианина, последующих структурных превращениях углеродной матрицы с атомами металла при различных температурах пиролиза. Показано влияние строения исходной металлорганической молекулы-прекурсора на образующиеся продукты пиролиза.

3.1. Закономерности деструкции дифталоцианина иттрия при пиролизе по данным инфракрасной спектроскопии

ИК спектры дифталоцианинов были впервые изучены в 1960-х годах. Из анализа области «отпечатков пальцев» (700-1500 см$^{-1}$) и сравнения результатов с ранее полученными {1} сделано заключение, что был синтезирован именно дифталоцианин (Рисунок 1а).

Пиролиз, ожидаемо, ведет к исчезновению характеристических полос, что указывает на полное разрушение фталоцианинового кольца. Полосы поглощения сглаживаются, их интенсивность уменьшается. В спектре пиролизатов видна главным образом полоса 1458-1464 см$^{-1}$, характерная для деформационных колебаний в

аморфном углероде, а также полосы при 3600-3800 см$^{-1}$, относящиеся к вторичным аминам. Полосы проявляются как слабые и очень слабые и относятся к остаткам химических связей. Интервал 2300-2400 см$^{-1}$ связан с поглощенным из атмосферы CO_2.

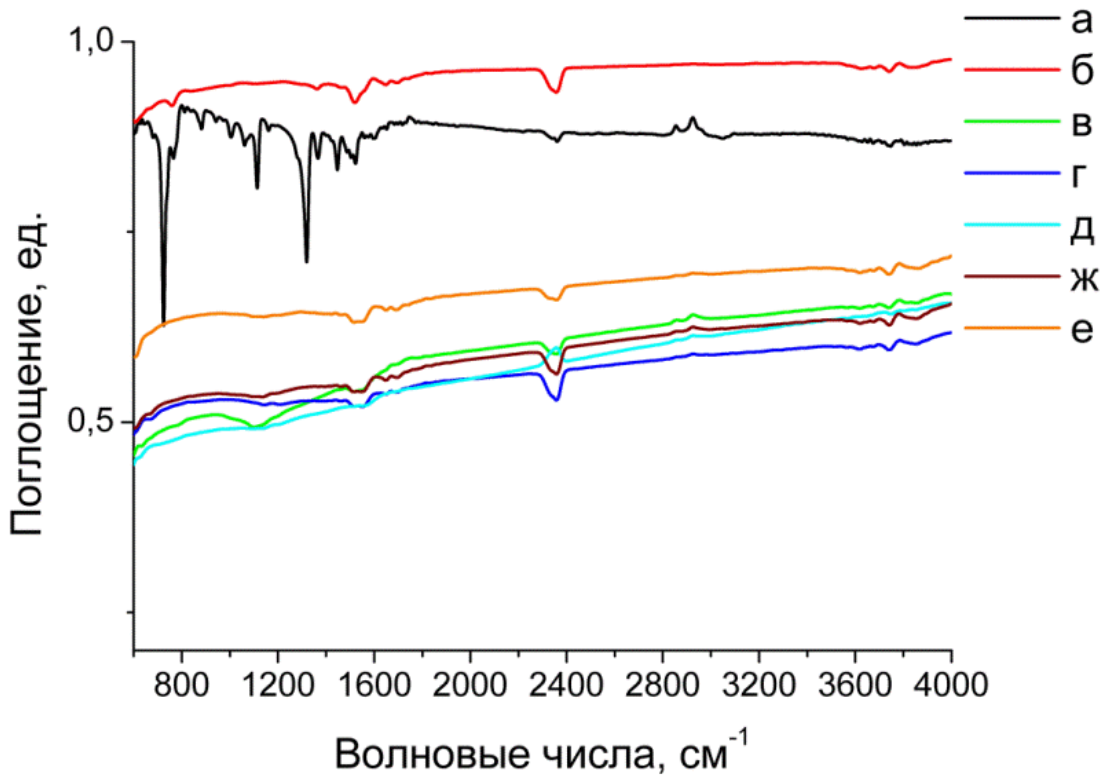


Рисунок 1 ИК спектр YPc_2 (а) и YC_x, пиролизованного при: (б) – 900°С 0 ч*; (в) – 900°С 1ч; (г) – 1270°С 1 ч; (д) – 1270°С 6 ч; (е) – 1270°С 11 ч; (ж) - 1450°С 1 ч
** синтез закончен сразу после прекращения выделения паров о-фталонитрила*

Для пиролизатов профили поглощения незначительно меняются в зависимости от температуры и продолжительности термообработки, что указывает на формирование стабильных структур, изученных далее методами ЭМ, АСМ и МУРН.

3.2. Исследование пиролизатов дифталоцианинов методом просвечивающей электронной микроскопии

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) установлено, что при низкотемпературном пиролизе (~900°С) в углеродной матрице преобладает аморфная структура (Рисунок 2А) [8], что соответствует представлениям о неотожженном неграфитизируемом углероде {2}. Двумерный спектр Фурье от изображения имеет вид аморфного гало (Рисунок 2Б), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) вблизи края поглощения углерода (283 эВ) обнаруживают слабый пик с энергией 286 эВ, соответствующий π-связи в графите и аморфном углероде (Рисунок 2В), и широкий пик в области 294-296

эВ, соответствующий σ-связям в аморфном углероде, что подтверждается литературными данными {3}.

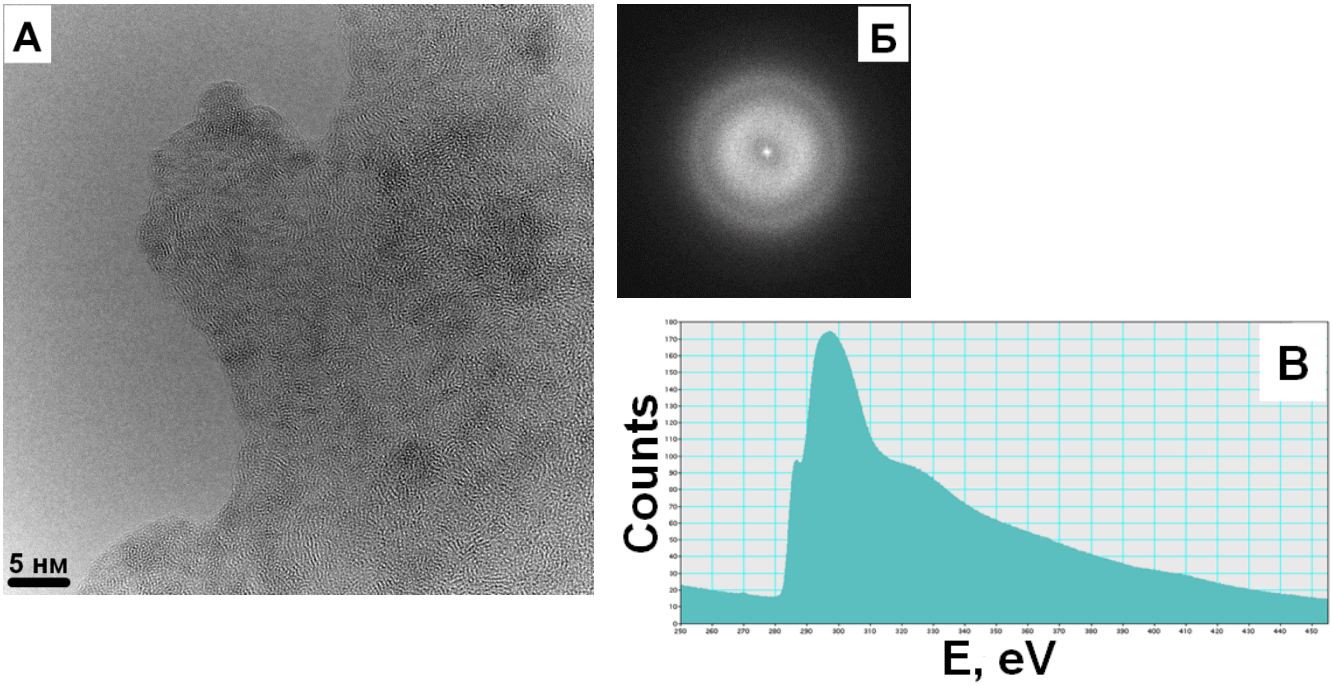


Рисунок 2 (А) – ПЭМ ВР YC_x (900°С, 1 ч); (Б) – Фурье-образ; (В) – СХПЭЭ [8]

Ключевой вопрос при исследовании структуры касается распределения атома металла в углеродной матрице при различных температурах пиролиза. Так, для низкотемпературного пиролизата методом просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с использованием высокоуглового кольцевого темнопольного детектора электронов (темнопольный режим) выявлено, что в объеме углеродной матрицы находятся как отдельные атомы, так и атомные кластеры металла (Рисунок 3).

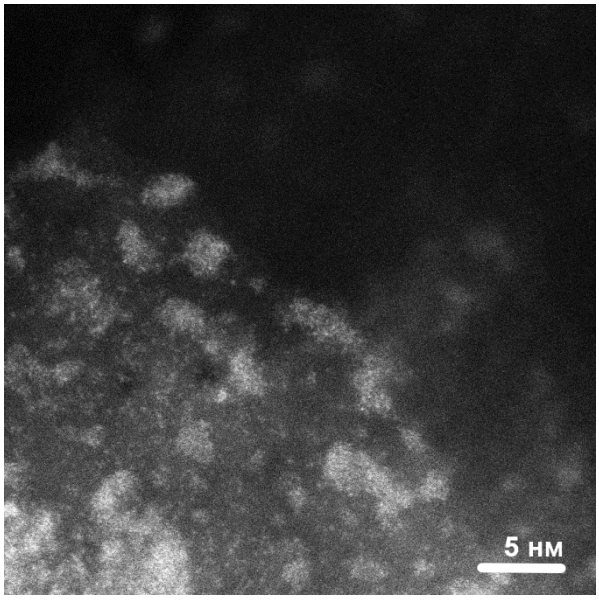


Рисунок 3 Темнопольная ПРЭМ YC_x (900°С, 1 ч) [8]

Отсутствует какой-либо порядок расположения металла в объеме углеродной матрицы, области с повышенной концентрацией металла чередуются с областями с пониженной концентрацией металла.

При высокотемпературном пиролизе (1270, 1450°C) структура углеродной матрицы кардинально меняется, как и картина распределения металла в ней. Так, измерения ПЭМ ВР для образцов YC_x (1270, 1450°C) показывают появление локально упорядоченных кристаллических (графитовых) областей (Рисунок 4А). Двумерный спектр Фурье от изображения демонстрируют рефлексы, характерные для графита (Рисунок 4Б), спектры СХПЭЭ вблизи края поглощения углерода (283 эВ) обнаруживают, что интенсивность пика при 286 эВ увеличивается, появляется характерный пик при 328 эВ, наблюдается расщепление пика в области 294-296 эВ (Рисунок 4В), что полностью соответствует спектру графита {3}. Таким образом, при высокотемпературном пиролизе в неграфитизируемом углероде реализуется хаотичная упаковка турбостратных упорядоченных кристаллических областей, которые связаны аморфными прослойками {2}.

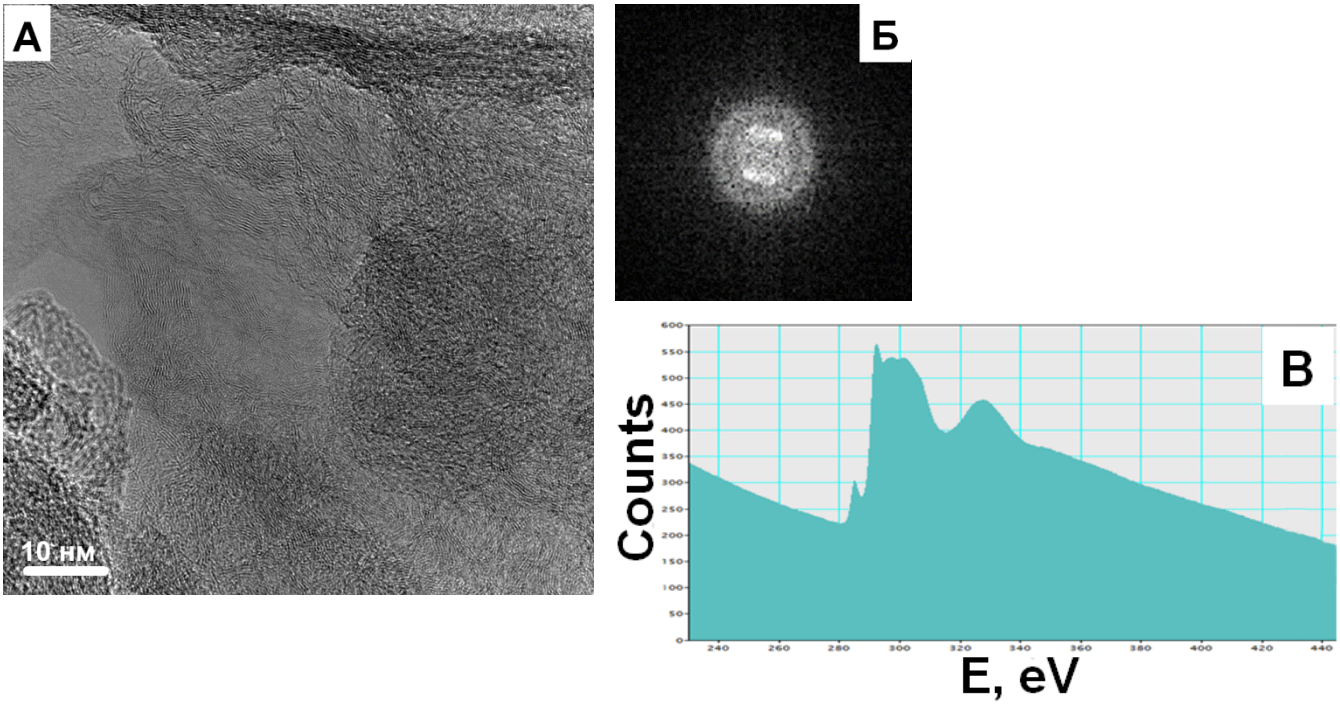


Рисунок 4 (А) – ПЭМ ВР YC_x (1270°C); (Б) – Фурье-образ; (В) – СХПЭЭ [8]

Металл в объеме углеродной матрицы образует уже не рыхлые кластеры, а плотные и более крупные агломераты размерами 10-100 нм (Рисунок 5А), которые представляют собой кристаллические частицы с дальним порядком в расположении атомов (Рисунок 5Б). При анализе Фурье-образов полученных изображений частиц

(Рисунок 5В) было выявлено соответствие параметров их кристаллической решетки кристаллам α-иттрия (Рисунок 5Г), т.е. структурному типу магния, которым обладают, помимо иттрия, большинство лантаноидов (Gd, Tb, Dy, Ho, E, Tm, Lu) и актиноиды – америций, кюрий.

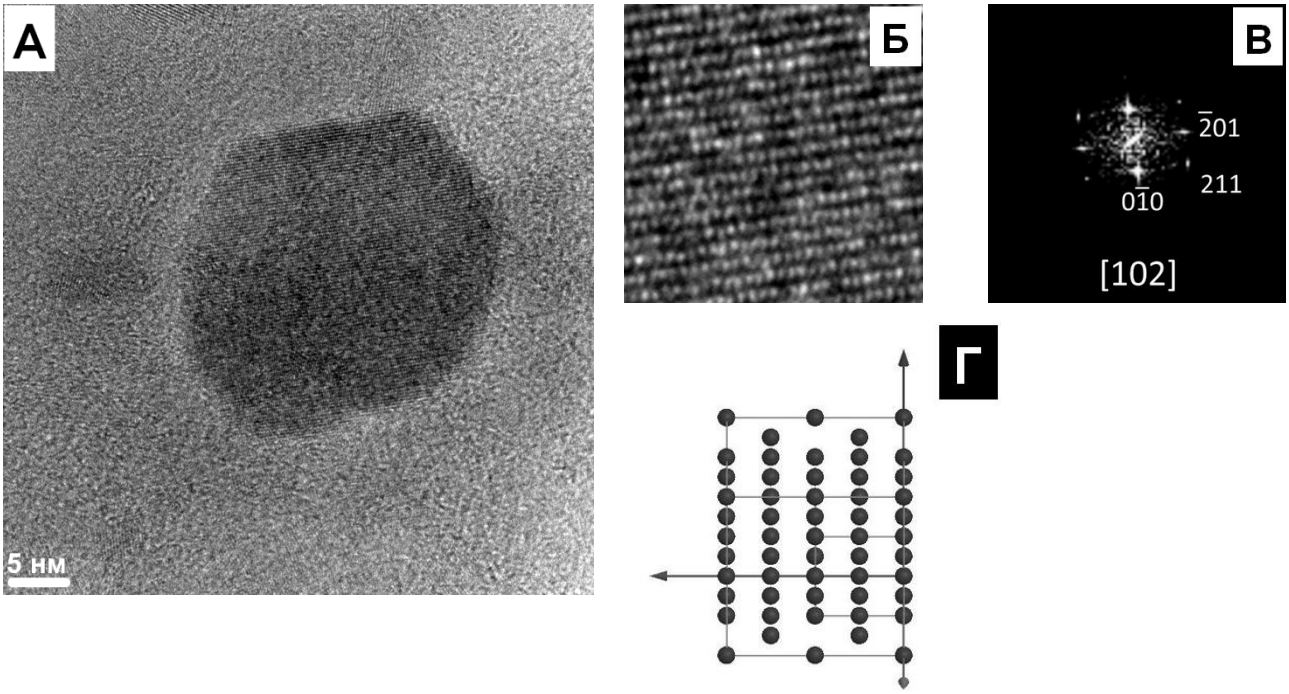


Рисунок 5 (А) – ПЭМ ВР кристалла α-Y (1270°C, 1 ч); (Б) – увеличенная область кристаллической решетки; (В) – Фурье образ; (Г) – модель кристаллической решетки для α-Y [8]

Данные закономерности наблюдаются также для температуры пиролиза 1450°C, что говорит о термической устойчивости таких структур. Помимо этого, варьируя фокусировку электронного пучка, можно наблюдать тонкие листы графита, окружающие кристаллы [8]. Наряду с выводами о наличии графитовых фрагментов в матрице пиролизатов, необходимо также отметить, что на всех анализированных ПЭМ ВР изображениях не обнаружены иные углеродных структуры типа углеродных нанотрубок (УНТ), онионов.

3.3. Исследование пиролизата монофталоцианина Fe методом просвечивающей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии

Чтобы понять, насколько строение молекулы-прекурсора влияет на структуру продуктов пиролиза, было произведено исследование морфологии пиролизата монофталоцианина железа методом ПЭМ ВР [5, 7].

ПЭМ ВР пиролизата FeC_x, полученного в близких физико-химических условиях, (1100°C, 1.5 ч) обнаруживает как аморфный углерод, так и частично графитизированную матрицу. Кроме того, видны наностержни, углеродные пустотелые нанополиэдры, УНТ (Рисунок 6). Моделирование путем сравнения электронно-дифракционных картин от разных фаз обнаруживает преобладание фазы графита, Fe_3C, α-Fe и γ-Fe (вставка на Рисунке 6).

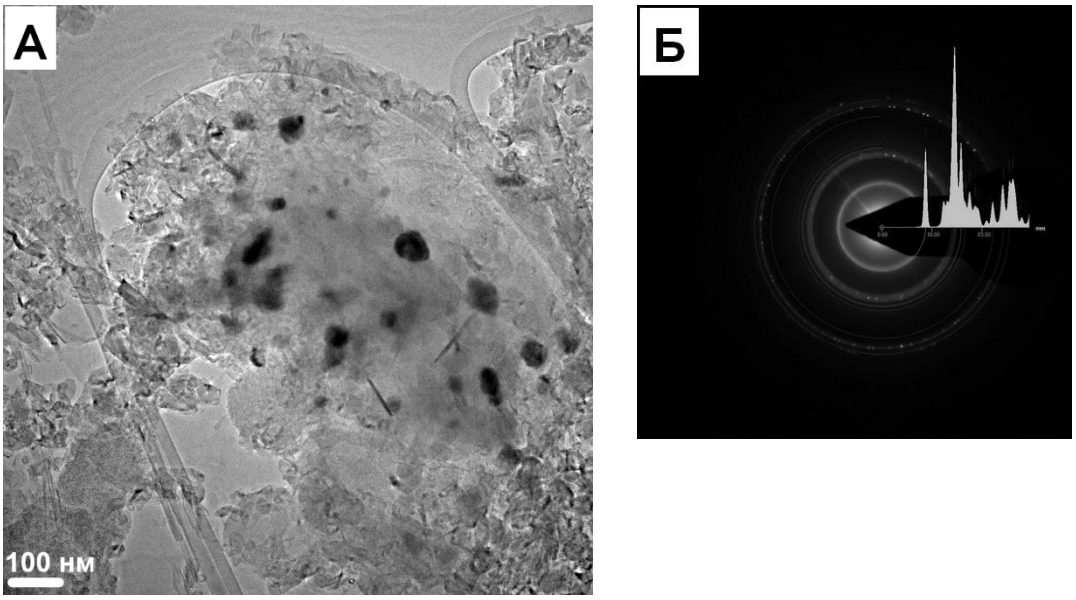
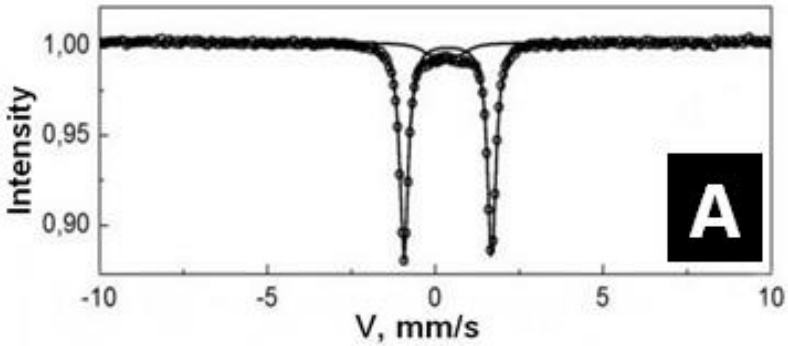


Рисунок 6 (А) – ПЭМ ВР FeC_x; (Б) – электронно-дифракционная картина [7]

Учитывая сложный характер распределения металлических фаз, для подтверждения данных были сняты мессбауэровские спектры на ядрах Fe^{57} в образце FeC_x (Рисунок 7). Согласно полученным данным, FeC_x включает нескольких железосодержащих фаз (α-Fe, γ-Fe, Fe_3C), а также две фазы магнетита, доля которого не превышает 9 %, что не было однозначно определено при моделировании электронно-дифракционных картин.



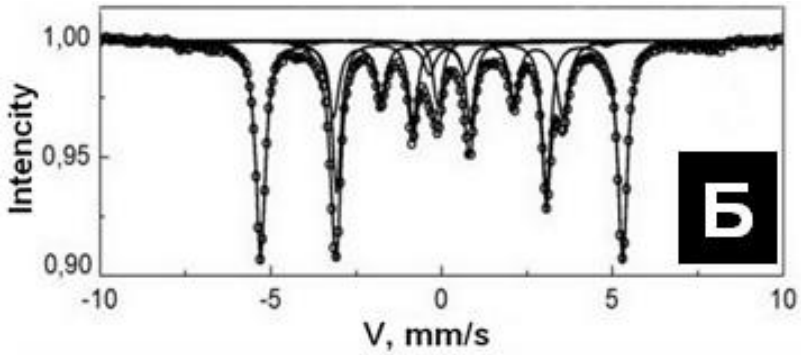


Рисунок 7 Мессбауэровские спектры (А) FePc и (Б) FeC_x (б) [7]

Химический состав пиролизатов FeC_x определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) (Рисунок 8).

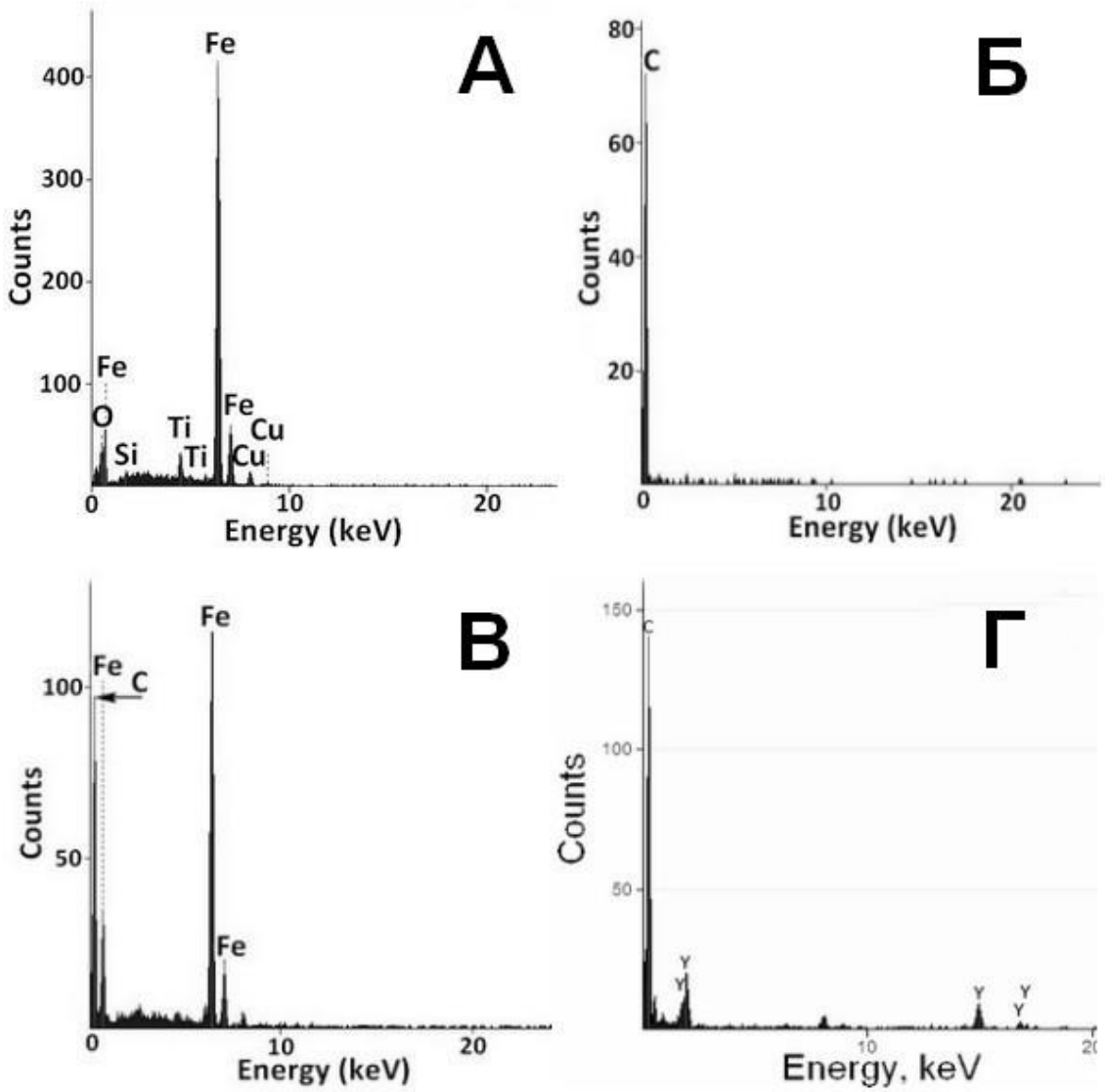


Рисунок 8 ЭДРС образцов FeC_x (а-в) и YC_x (г) [7]

На исследуемых участках доминировали рентгеновские линии железа при практически полном отсутствии линий углерода и кислорода (Рисунок 8А), что

свидетельствует о металлической фазе железа, которая, по данным МС, является фазой α-Fe. Также наблюдали спектр линий, характерный для чисто углеродной фазы матрицы (Рисунок 8Б) и фазы металлического железа, находящегося в объеме углеродной матрицы, соответственно (Рисунок 8В).

Сравнивая спектры ЭДРС для FeC_x и YC_x (1270, 1450°C, 1 ч) можно выявить кардинальные отличия: для высокотемпературных пиролизатов YC_x во всех исследуемых точках наблюдается только фаза иттрия, находящегося внутри углеродной матрицы (Рисунок 8Г) [7]. Содержание иттрия в исследуемых образцах находится в диапазоне 8-16 % ат. в согласии с данными {4}.

Таким образом, в отношении процессов структурирования атомов металла, основные отличия полученных в близких температурных условиях пиролизатов моно- и дифталоцианинов заключаются в том, что для монофталоцианина железа пиролиз ведет к образованию целого ряда частиц α-Fe, γ-Fe, Fe_3C и фазы магнетита, тогда как в пиролизатах дифталоцианина иттрия идет сначала рост разреженных кластеров (900°C), затем кристаллических наночастиц металла внутри углеродной матрицы (1270; 1450°C), т.е. состав продуктов пиролиза гомогенный. Данное обстоятельство обусловлено определяющим влиянием молекулы прекурсора – дифталоцианина – на структуру продукта пиролиза.

Глава 4. Атомно-силовая микроскопия пиролизатов дифталоцианинов

Методом АСМ исследованы закономерности процесса деструкции кристаллов дифталоцианинов и фрактальные свойства напыленных пленок.

4.1. Деструкция дифталоцианинов и формирование морфологии пиролизатов

В главе показано, что процессы деструкции для дифталоцианинов, образованных различными металлами-комплексообразователями (уран, иттрий), протекают примерно одинаково: исходные кристаллы дифталоцианина, напыленные на сапфировое стекло в вакууме при 500°C, при пиролизе (~800-900°C) образуют аморфные сферические частицы (10-30 нм), которые с увеличением температуры пиролиза (>1000°C) превращаются в крупные агломераты размером 150-200 нм. Изображения фазового контраста не выявили присутствия металла на поверхности углеродной матрицы.

Отличия заключаются лишь в первоначальных размерах образуемых кристаллов (Рисунок 9) [1, 2, 6].

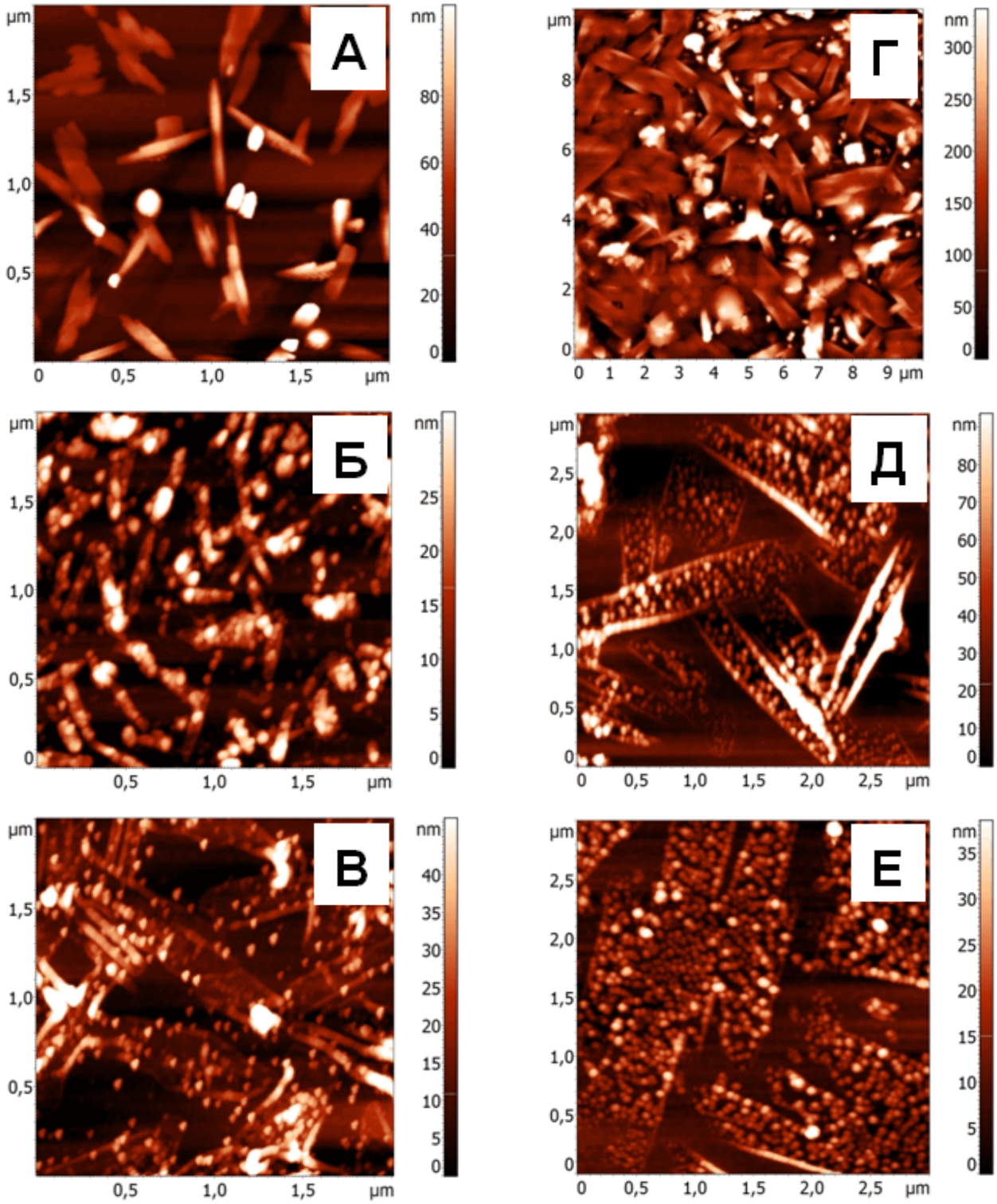


Рисунок 9 АСМ кристаллов дифталоцианинов и образование аморфной структуры пиролизата: (А) – UPc_2; (Б) – UC_x 800°C; (В) – UC_x 880°C; (Г) – YPc_2; (Д) – YC_x 790°C; (Е) – YC_x 850°C [1, 2, 6]

4.2. Исследование фрактальных свойств структур пиролизатов

Напыленные пленки дифталоцианинов состоят из сферических кластеров размерами 150-1000 нм, причем плотность упаковки таких кластеров варьируется в зависимости от базового элемента (Рисунок 10).

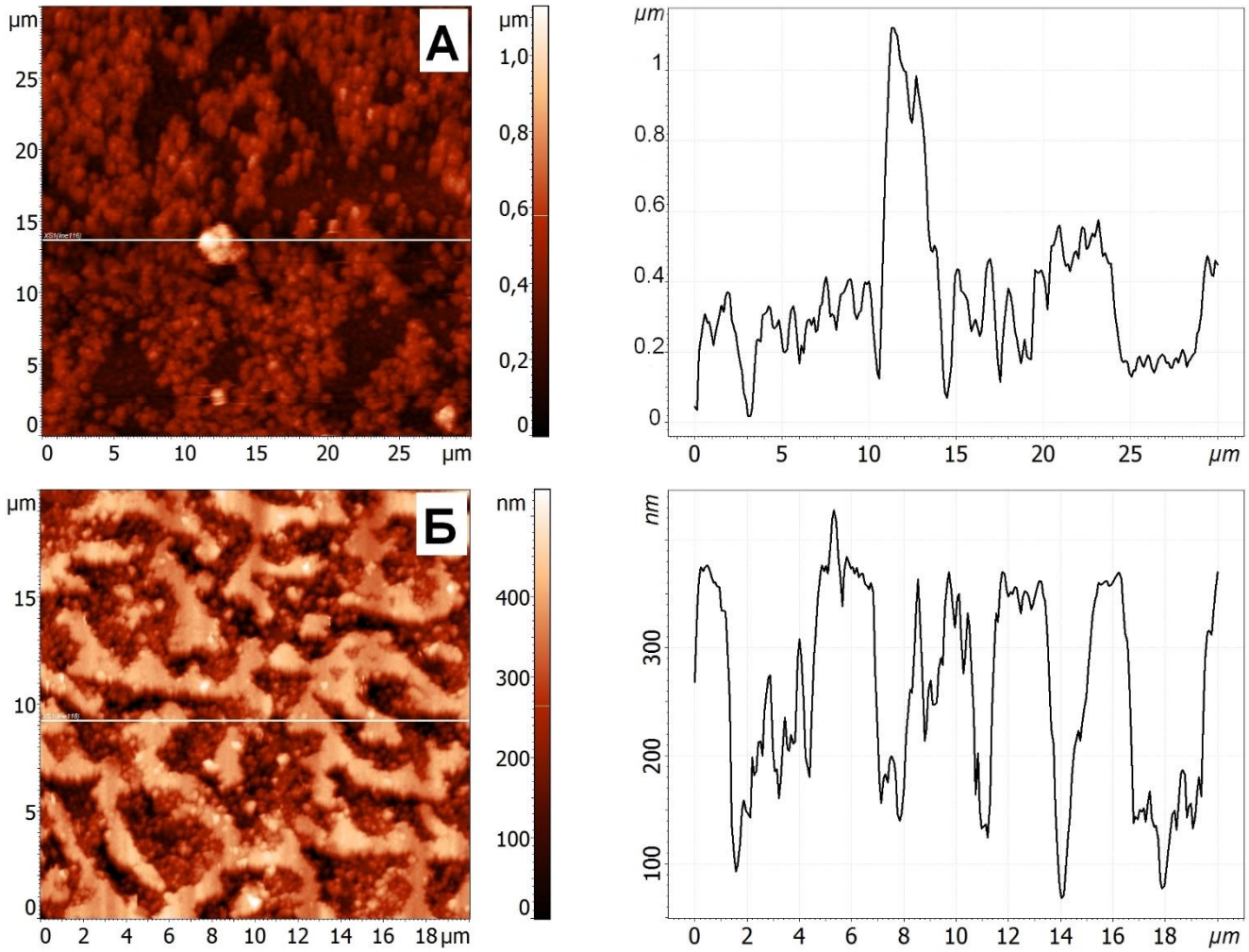


Рисунок 10 АСМ напыленных пленок UC_x (А) и YC_x (Б), полученных при 1300°С. Справа от изображений приводятся профили поперечного сечения [1, 2, 6]

Плотность упаковки оценена с помощью фрактальных моделей [2]. Для двух типов пиролизатов значения фрактальной размерности поверхности матрицы, найденные методами подсчета кубов, триангуляции и вариационным методом, лежат в узком интервале 2.3-2.4 (Таблица 1). Однако для пиролизата UC_x они систематически ниже, чем для пиролизата YC_x, что указывает на формирование более гладких поверхностей агрегатов при наличии урана, присутствие которого способствует формированию углеродных структур с более плотной упаковкой. Данное обстоятельств представляется важным для применений углеродных матриц в целях инкапсулирования нуклидов (актиноидов) и их длительного хранения, т.к. высокотемпературный пиролиз создает структуры с надежными барьерами для удержания тяжелых атомов.

Таблица 1 Значения фрактальной размерности для YC_x и UC_x

	YC_x	UC_x
Метод подсчёта кубов	2.276	2.246
Метод триангуляции	2.332	2.280
Вариационный метод	2.399	2.324

Глава 5. Малоугловое рассеяние нейтронов на порошках пиролизатов дифталоцианинов

АСМ позволила визуализировать процессы структурирования матриц на поверхности, структурирование в объеме на масштабах от единиц до десятков нанометров было изучено методом МУРН. Зависимости сечений рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ от переданного импульса *q* для порошков пиролизатов приведены на Рисунке 11.

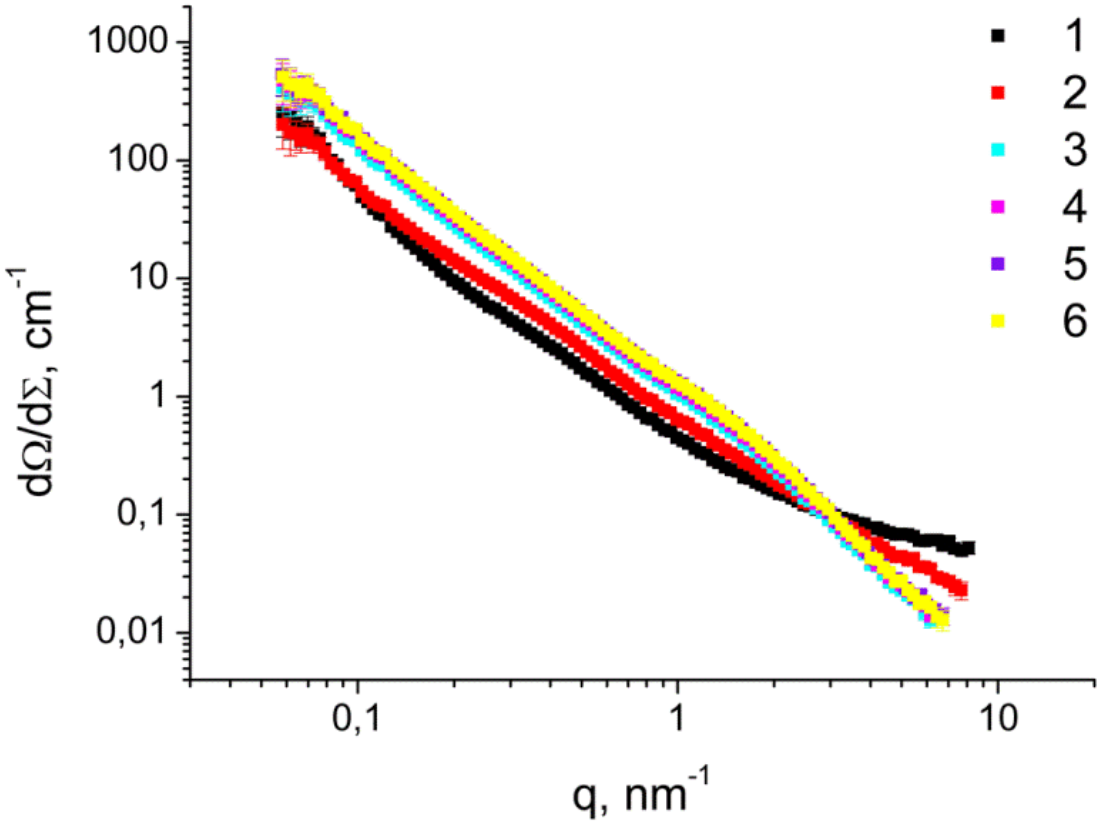


Рисунок 11 Зависимость $d\sigma/d\Omega$ от *q* YC_x, полученных при различных температурах и временах отжига: (1) – 900°C 0 ч*; (2) – 900°C 1ч; (3) – 1270°C 1 ч; (4) – 1270°C 6 ч; (5) – 1270°C 11 ч; (6) – 1450°C 1 ч [8]

* *синтез закончен сразу после прекращения выделения паров о-фталонитрила*

Модельная функция рассеяния для данного вида кривых описывается степенной функцией и модифицированной функцией Лоренца. Она представляет собой сумму вкладов от малых и крупных неоднородностей с асимптотиками фрактального типа (показатели D_L и D_S при низких и высоких импульсах):

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{A}{q^{D_L}} + \frac{\sigma_0}{[1+(qr_c)^2]^{\frac{D_S}{2}}} + B_g, \qquad (1)$$

где σ_o – сечение рассеяния в пределе малых импульсов ($q \rightarrow 0$) от малых неоднородностей плотности длины рассеяния, имеющих радиус корреляции r_C. Рассеивающая способность крупных фрактальных структур (размером > $1/q_{min}$) характеризуется параметром A. Вклад некогерентного рассеяния учитывается постоянной добавкой Bg.

Влияние отжига на структуру для низко- и высокотемпературных пиролизатов выражено по-разному и существенно в основном при низкой температуре пиролиза. Пиролиз при 900°C и последующий отжиг (1 час) ведет к приросту сечения рассеяния σ_o для малых агрегатов размером r_C ~ 7-8 нм, который также увеличивается в результате отжига. Такие частицы представляют собой массовые фракталы типа свернутых цепей. Их фрактальная размерность снижается вследствие отжига от начальной величины $D_S \approx 2.0$ до $D_S \approx 1.9$, т.е. цепи становятся более распрямленными. Умеренные изменения параметров малых агрегатов сильно сказываются на характере крупных структур. Отжиг вызывает превращение глобулярных структур, имеющих фрактальную поверхность с размерностью $D_{SUR} = 6 - D_L \approx 2.2$, в массовые фракталы типа сильно разветвленных цепей с размерностью $D_L \approx 2.7$. При этом рассеивающая способность указанных структур увеличивается на порядок. В отличие от пиролизатов, полученных при 900°C, образцы, приготовленные при 1250°C и подвергнутые отжигу в течение 1-11 часов, имеют стабильные характеристики на малых и больших масштабах. Высокотемпературные пиролизаты образованы глобулами размером r_C ~ 1 нм с гладкой поверхностью ($D_S = 4$). С увеличением времени отжига, сечения рассеяния этих объектов слабо растут, но размер r_C ~ 1 нм остается практически постоянным. Такие объекты формируют массовые фракталы с размерностью $D_L \approx 2.2$-2.3, которые стабильны при отжиге. Их рассеивающая способность практически не меняется [8].

По результатам анализа данных рассеяния нейтронов следует заключить, что высокотемпературный процесс пиролиза непосредственно формирует стабильные наноразмерные структуры, которые мало меняются в ходе последующего отжига.

Заключение

1. Методом ИК спектроскопии показано, что при пиролизе происходит деструкция фталоцианинового кольца с исчезновением множества характеристических полос для дифталоцианина в области «отпечатков пальцев» (700-1500 $см^{-1}$). Для полученных пиролизатов профили поглощения незначительно меняются в зависимости от температуры и продолжительности термообработки, что указывает на формирование стабильных структур.
2. Методом электронной микроскопии показано, что углеродная матрица и инкорпорированный в нее металл при пиролизе в интервале температур 900-1500°C демонстрируют два типа организации, которыми можно управлять, варьируя температурные условия пиролиза. При низкотемпературном пиролизе (900°C) углеродная матрица имеет аморфную структуру, при этом атомы металла распределены в ней неравномерно, склонны к образованию наноразмерных разреженных кластеров. При высокотемпературном пиролизе аморфная углеродная матрица переходит в графитоподобную, а неравномерно распределенный металл сегрегирует в объеме углеродной матрицы с образованием кристаллов α-Y. Данная структура устойчива в интервале температур 1200-1500°C. Ввиду общего типа кристаллической решетки (структурный тип магния) для α-Y и большинства лантаноидов и актиноидов, в т.ч. Am, Cm, можно ожидать, что процессы структурирования имеют сходный характер при наличии различных металлов-комплексообразователей дифталоцианинов, что подтверждалось радиохимическими экспериментами.
3. Для пиролизатов моно- и дифталоцианинов, полученных в близких температурных условиях, процесс структурирования атомов металла зависит от строения исходной молекулы-прекурсора. Для монофталоцианинов металлов, в которых атом металла связан с одним лигандом, пиролиз ведет к образованию целого ряда частиц α-Fe, γ-Fe, Fe_3C и фазы магнетита. Для дифталоцианинов металлов, в которых атом металла заключен между лигандами, пиролиз ведет сначала к росту разреженных

нанокластеров металла в аморфной углеродной матрице, далее – к сегрегации нанокластеров в кристаллы α-Y. Таким образом, строение исходной молекулы-прекурсора предопределяет характер структурных превращений в продуктах пиролиза в зависимости от того, связан ли атом металла с одним лигандом, либо удерживается между лигандами координационными связями.

4. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что процесс пиролиза для дифталоцианинов, образованных различными металлами-комплексообразователями, протекает одинаково с деструкцией исходного кристалла и образованием аморфной фазы пиролизата. На всех стадиях пиролиза методом фазового контраста подтверждено, что металл инкорпорирован в объеме углеродной матрицы. Полученные АСМ изображения демонстрирую сходство морфологии кристаллических образцов и пиролизатов дифталоцианинов U и Y, а наблюдаемые различия относятся в основном к вариации размера детектируемых объектов, что подтверждает данные ПЭМ ВР и сделанные выше выводы об определяющем влиянии исходной металлорганической молекулы на структуру полученных при пиролизе продуктов. На АСМ изображениях не обнаружено известных углеродных структур (УНТ, онионы, пиподы и др.), установлен гомогенный состав продуктов пиролиза дифталоцианинов.
5. Методом малоуглового рассеяния нейтронов показано, что углеродные матрицы образованы фрактальными структурами, собственная плотность и упаковка которых зависят от температуры пиролиза. При низкотемпературном пиролизе доминируют рыхлые цепные структуры, при высокотемпературном пиролизе формируются малые углеродные глобулы с резкими границами, что указывает на их плотную внутреннюю упаковку (слои графита). Согласно нейтронным данным, глобулы создают крупные агрегаты фрактального типа – сильно разветвленные структуры. Данные атомно-силовой микроскопией позволили визуализировать эти структуры с различными металлами-комплексообразователями. Фрактальная размерность поверхности пиролизатов указывают на влияние металла-комплексообразователя на плотность упаковки агломератов частиц углеродной матрицы – для пиролизата UC_x плотность упаковки выше (фрактальная размерность ниже), чем для пиролизата YC_x. Это представляется важным для применений углеродных матриц в целях инкапсулирования нуклидов (актиноидов) и их длительного хранения, т.к.

высокотемпературный пиролиз создает структуры с надежными барьерами для удержания тяжелых атомов.

Публикации автора

1. **Bairamukov V. Yu.**, Lebedev D. V., Tikhonov V. I. Structure of the carbon matrix made by pyrolyzed yttrium bis-phtalocyanine by atomic force microscopy // Springer proceedings in physics. — 2014. — V. 154. — P. 189-194.
2. **Байрамуков В. Ю.**, Лебедев Д. В., Тихонов В. И. Исследование структуры пиролизованных дифталоцианинов методом атомно-силовой микроскопии. Препринт ПИЯФ 2946. Гатчина, 2014. — 11 с.
3. Тихонов В. И., Капустин В. К., Лебедев В. Т., Совестнов А. Е., **Байрамуков В. Ю.**, Мишин К.Я. Углеродный композит на основе пиролизованных дифталоцианинов для иммобилизации высокоактивных отходов атомной промышленности // Радиохимия. — 2016. — Т. 58. — № 5. — С. 469–477.
4. Lebedev V. T., Szhogina A. A., **Bairamukov V. Yu.** Small angle neutron and X-ray studies of carbon structures with metal atoms // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. — 2017. — V. 848. — P. 012005.
5. Козлов В. С., Семенов В. Г., Каратеева К. Г., **Байрамуков В. Ю.** Исследование пиролизата фталоцианина Fe методами мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Сообщение ПИЯФ 3009. Гатчина, 2017. — 16 с.
6. **Байрамуков В. Ю.**, Лебедев В. Т., Тихонов В. И. Атомно-силовая микроскопия дифталоцианина урана и его пиролизатов // Поверхность. рентген. синхротрон. и нейтрон. исслед. 2018. — №2. — С. 87-91.
7. Козлов В. С., Семенов В. Г., Каратеева К. Г., **Байрамуков В. Ю.** Исследование пиролизата фталоцианина Fe методами мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии // Физика твердого тела. 2018. — Т. 60. — №5. — С. 1017-1023.
8. **Байрамуков В. Ю.**, Пресняков М. Ю., Лебедев В. Т. Структура пиролизата дифталоцианина иттрия по данным просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов // Препринт ПИЯФ 3023. Гатчина, 2018. — 24 с.

Литература

1. Кирин, И. С., Москалев П. Н., Макашев Ю. А. Образование необычных фталоцианинов редкоземельных элементов. // Журн. неорг. химии. — 1965. — Т. 10. — №8. — С. 1951-1953.

2. Фенелонов, В.Б. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов. — Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. — 518 с.

3. Moreau, J. W., Sharp T.G. A transmission electron microscopy study of silica and kerogen biosignatures in ~ 1.9 Ga gunflint microfossils // Astrobiology. — 2004. — V. 4. — Is. 2. — P. 196-210.

4. Совестнов, А.Е. и др. Эволюция атомарного порядка и валентного состояния редкоземельных атомов и урана в новом металлоуглеродном композите – пиролизате дифталоцианина $C_{64}H_{32}N_{16}Me$ (Me = Y, La, Ce, Eu и U) // ФТТ. — 2014. Т. 56. — № 3. — С. 1621-1631.