

16,13

## Исследование пиролизата фталоцианина Fe методами мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии

© В.С. Козлов<sup>1</sup>, В.Г. Семенов<sup>1,2</sup>, К.Г. Каратеева<sup>3</sup>, В.Ю. Байрамуков<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Петергоф, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

¶ E-mail: vbayramukov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 1 ноября 2017 г.  
В окончательной редакции 21 ноября 2017 г.)

Методами мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии проведено исследование пиролизата фталоцианина железа, определен фазовый состав и магнитное состояние продуктов пиролиза, представленных фазами  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, Fe<sub>3</sub>C и магнетитом. Определены морфологические особенности углеродных и железосодержащих фаз, представленных металлическими частицами разнообразной формы и размеров, а также углеродными нанотрубками, углеродными полыми нанополлиэдрами и неграфитизированным углеродом. Проведен сравнительный анализ морфологии и структуры пиролизатов фталоцианина железа и дифталоцианинов редкоземельных элементов.

Мессбауэровские исследования и просвечивающая электронная микроскопия выполнены с использованием оборудования Института химии СПбГУ и Ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии „Нанозонд“ Курчатовского комплекса НБИКС-технологий НИЦ КИ.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45806.307

### 1. Введение

Изучение пиролизатов моно- и дифталоцианинов ряда переходных и редкоземельных элементов (РЗЭ) представляет значительный научный и практический интерес для получения новых наноструктурированных металлоуглеродных материалов, таких как углеродные нанотрубки (УНТ), нанокабели, наностержни [1,2], графитизированные капсулы, углеродные волокна и т.д. [3], а также для создания термически, химически и радиационно-стойких металлоуглеродных матриц для хранения радиоактивных отходов [4].

Однако к настоящему времени имеются противоречивые результаты по изучению экспериментальными методами продуктов пиролиза, полученных при различных физико-химических условиях.

Пиролизаты монофталоцианинов переходных элементов (в частности, Fe) особенно важны как специальные молекулярные прекурсоры для направленного синтеза новых эндометаллофуллеренов (ЭМФ), инкапсулирующих атомы 3d-элементов [5] и представляющих особый интерес из-за их магнитных свойств. Разработка эффективного способа получения ЭМФ Fe позволила бы существенно расширить круг наноматериалов для биомедицинских применений (контрастирующие агенты для МРТ-диагностики, фототермическая терапия и т.д.).

Авторы работы [2] пиролизом монофталоцианинов Fe (FePc) и Co (CoPc) в температурном диапазоне от 600 до 1000°C получили УНТ различной морфологии и состава в виде металлических сердечников в углеродной оболочке длиной до 10  $\mu$ m (нанокабели) или многостенных УНТ с карбидом Fe внутри. Их морфология зависела от состава прекурсоров (фталоцианинов металлов) и температурных условий пиролиза. Предварительное измельчение в шаровой мельнице влияло на температуру возгонки паров FePc, и в итоге — на диаметр УНТ [6]. Пиролиз FePc в присутствии тиола в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> при 800 ~ 900°C приводил к образованию многостенных разветвленных нанотрубок благодаря находящимся внутри УНТ частицам Fe, служившим центрами нуклеации УНТ [7]. В работе [8] карбид железа, инкапсулированный в углеродную оболочку, синтезировали пиролизом FePc в потоке H<sub>2</sub> при 300–400°C. Полученные нанокapsулы имели структуру типа усов с размерами 500 × 100 nm, при толщине углеродной оболочки около ~ 2.7 nm. При повышении температуры пиролиза металлическое железо было основным инкапсулированным продуктом. Пиролиз металлорганического прекурсора при прокаливании в инертной атмосфере [9] или с использованием лазерного способа пиролиза [10,11] приводил к образованию „луковичных“ („ядро–оболочка“) структур.

Представленный обзор демонстрирует разнообразие инкапсулированных в углеродную оболочку железосодержащих структур, которые можно получить пиролизом таких прекурсоров, как металлофталоцианины (MePc), причем конечный тип структур существенно зависит от температурных условий, состава прекурсора и атмосферы проведения пиролиза. Перечисленные моменты предопределили направление данной работы.

Основной целью данной работы было исследование фазового состава, морфологии, магнитного состояния, размеров образующихся наночастиц в продуктах пиролиза FePc и сравнение результатов с ранее полученными данными по пиролизу дифталоцианинов РЗЭ. Для успешного выполнения поставленной цели мы выбрали следующие экспериментальные методы: мессбауэровская спектроскопия (МС), являющаяся в данном случае наиболее информативным методом определения фазового состава железосодержащих фаз, а также возможной локальной неоднородности в окружении атомов железа [12,13] и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), обеспечивающая визуализацию исследуемых образцов.

## 2. Экспериментальная часть

Пиролизат FePc получали нагреванием порошка фталоцианина железа при температуре 700–800°C в токе инертного газа и последующим отжигом при температуре ~1100°C в течение 1.5–2 h [14]. Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре электродинамического типа в режиме постоянного ускорения с источником  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  при 300 К. Калибровка скоростей и химический сдвиг даны относительно общепринятого стандарта  $\alpha\text{-Fe}$ . Мессбауэровские спектры обрабатывали в программе MOSSFIT в предположении лоренцевой формы линии.

Морфологию и структуру образцов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа TITAN 80-300, снабженного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДРС), позволяющим определять химический состав с атомарным разрешением. Исследуемый образец смешивали со спиртом и подвергали воздействию ультразвука в течение 25 min, затем с помощью дозатора каплю суспензии наносили на углеродную сетку (Lacey Carbon), выполняющую роль подложки.

## 3. Результаты и обсуждение

В связи с обсуждаемыми ниже результатами следует сначала привести характерные данные по определению структурного и фазового состава железосодержащих нанокластеров с помощью МС на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Как известно, мессбауэровский спектр FePc (рис. 1, *a*) состоит из двух дублетов, отвечающих степени окисления  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\beta$ -полиморфе FePc [15].

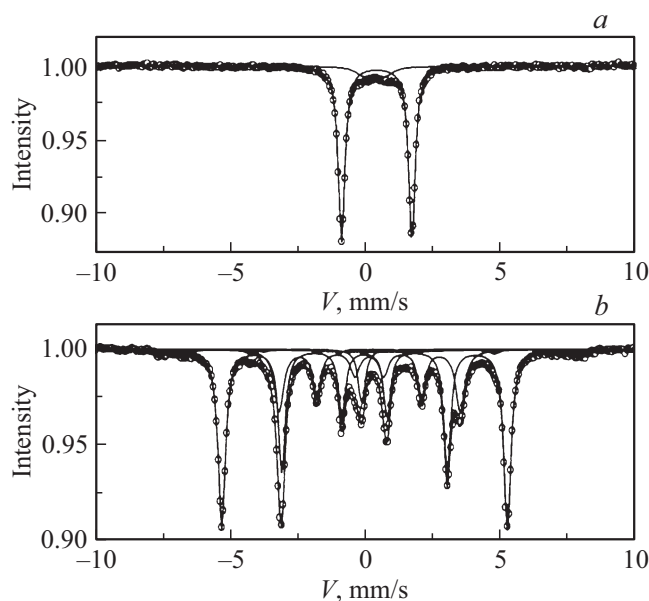


Рис. 1. Мессбауэровские спектры: *a* — FePc; *b* — пиролизата FePc.

Пиролиз FePc при указанных выше условиях приводит к усложнению спектра (рис. 1, *b*), который состоит из одного синглета и четырех секстетов с параметрами, основным из которых для идентификации секстета с соответствующей Fe-содержащей фазой является величина сверхтонкого магнитного поля —  $H_{\text{eff}}$ . Согласно ранее опубликованным данным [16], пиролизат FePc состоит из нескольких железосодержащих фаз:  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , а также двух фаз магнетита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), доля которого не превышает 9% (см. таблицу).

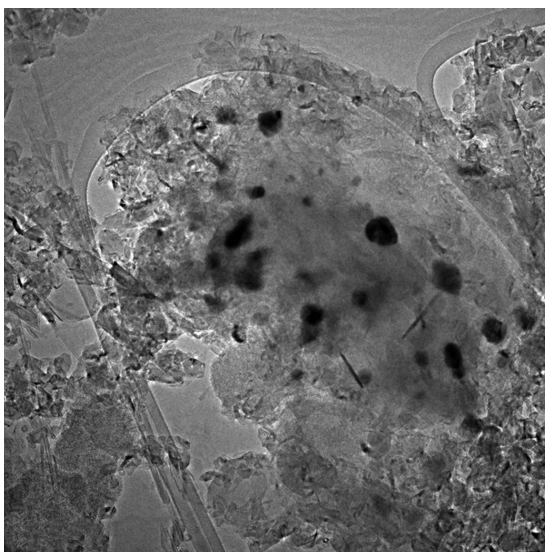
По-видимому, указанные железосодержащие фазы, как было показано выше, могут быть инкорпорированы в УНТ, а также формировать структуры типа „ядро-оболочка“, нанокабели, наностержни и другие виды нанобъектов. Использование ПЭМ позволило нам изучить морфологию, структуру и состав пиролизата FePc и сопоставить полученные данные с данными мессбауэровской спектроскопии.

ПЭМ-изображение пиролизата FePc в светлопольном режиме представлено на рис. 2. Отчетливо видны металлические частицы разнообразной формы и размеров (10–100 nm), находящиеся на поверхности углеродной матрицы.

Изображение в темнопольном режиме (рис. 3) позволяет однозначно проявлять металлические частицы в виде ярких пятен на темном фоне углеродной матрицы. В спектрах ЭДРС пиролизата FePc в точках 1 и 2 (рис. 4, *a, b*) доминируют рентгеновские линии Fe при практическом отсутствии линий углерода и кислорода, что свидетельствует о металлической фазе железа, которая, по данным мессбауэровской спектроскопии (см. таблицу), является фазой  $\alpha\text{-Fe}$ . В точках 3 и 4 (рис. 4, *c, d*) наблюдается иной спектр рентгеновских линий, характерный для чисто углеродной фазы матрицы

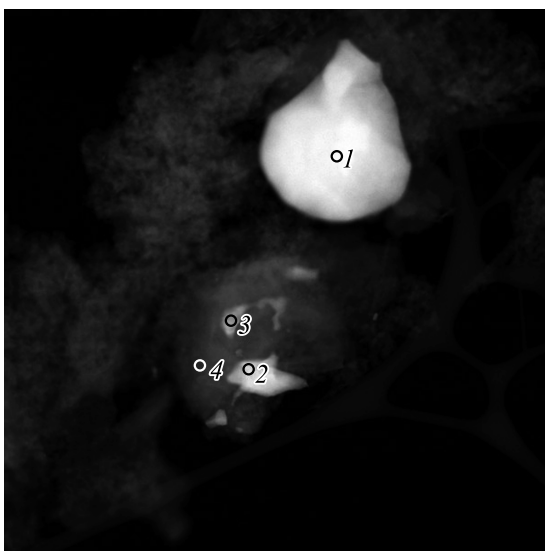
Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров FePc и пиролизата FePc при 300 К

Образец	Субспектр	$W^a$ , mm/s	$IS^a$ , mm/s	$QS^a$ , mm/s	$H_{\text{эф}}^b$ , Т	$S^c$ , %	Фаза
FePc	Дублет-1	0.29	0.38	2.61	—	88	Fe <sup>2+</sup>
	Дублет-2	0.75	0.29	0.78	—	12	Fe <sup>3+</sup>
Пиролизат FePc	Синглет-1	0.30	-0.10	—	—	4	$\gamma$ -Fe
	Секстет-1	0.30	0	—	33.0	60	$\alpha$ -Fe
	Секстет-2	0.37	0.18	-0.01	21.0	27	Fe <sub>3</sub> C
	Секстет-3	0.36	0.27	0.04	48.6	3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Секстет-4	1.4	0.51	0.04	45.2	6	



— 100 nm

Рис. 2. ПЭМ-изображение пиролизата FePc (светлопольный режим).



— 200 nm

Рис. 3. ПЭМ-изображение пиролизата FePc (точки 1–4) (темнопольный режим).

и фазы металлического железа, находящегося в объеме углеродной матрицы, соответственно.

Для уточнения фазового состава пиролизата методом Лауэ была получена картина электронно-дифракционного рассеяния на образце (рис. 5, *a*). Моделирование (рис. 5, *b*), путем сравнения дифракционных картин от разных фаз, позволило идентифицировать в пиролизате преобладающие фазы графита, карбида железа и  $\alpha$ -Fe при незначительном проявлении фазы  $\gamma$ -Fe и отсутствии фазы магнетита в пределах экспериментальной точности.

Анализируя ПЭМ-изображения пиролизата FePc, удалось идентифицировать металлические наностержни (рис. 6), углеродные пустотелые нанополиэдры, углеродные нанотрубки, а также углеродную матрицу, которая, по данным авторов [17], представляет собой структуру неграфитизированного углерода на основе фуллереноподобных (сажевых) элементов (рис. 7). Не были обнаружены структуры типа ядро-оболочка или заполненные металлом УНТ.

Следует отметить, что несколько иные результаты были получены в работе [2]. Пиролиз FePc, проведенный при 800°C в вакуумированной ампуле со скоростью нагревания 20°C/min, приводил к образованию металлических частиц микронного размера и формированию УНТ, заполненных карбидом железа.

Таким образом, выбор условий пиролиза (температуры, скорости нагрева, времени выдержки при данной температуре, вакуумирования или тока инертного газа и т.д.) позволяет получать контролируемым способом наноструктуры различной морфологии и состава.

Результаты проведенного нами пиролиза FePc сравнивались с данными для пиролизатов дифталоцианинов РЗЭ (MePc<sub>2</sub>). Пиролиз MePc<sub>2</sub> при  $T = 800\text{--}900^\circ\text{C}$  вызывал деструкцию дифталоцианина с выделением газообразных продуктов, и, как предполагалось, в молекулах лиганды соединялись крайними атомами углерода через освобожденные связи в замкнутую углеродную ячейку с атомом металла внутри [4,18,19]. В результате образуется пористая углеродная структура [20], строение которой на масштабах 10–10<sup>2</sup> nm характеризуется двумя уровнями — малыми порами с характерными радиусами 3–7 nm, формирующими агрегаты размера-

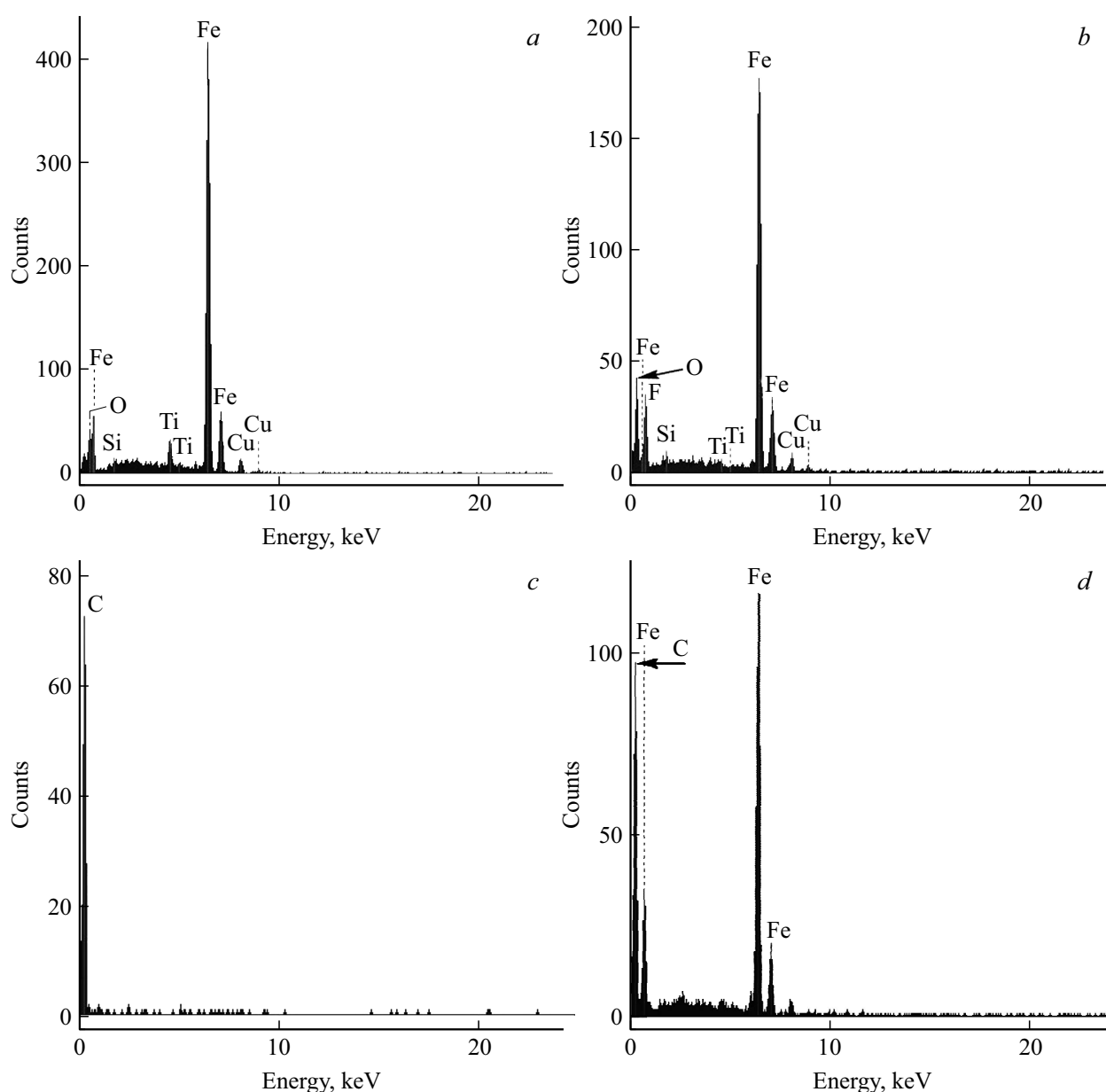


Рис. 4. (a, b, c, d) ЭДРС-спектры точек (1–4) на рис. 3 соответственно.

ми 40–100 nm и выше. Результаты измерений атомно-силовой микроскопии [21] подтвердили гипотезу об образовании в процессе пиролиза  $\text{MePc}_2$  разветвленной сети нанокластеров с размерами 5–150 nm. Образование при пиролизе  $\text{MePc}_2$  замкнутых структур, кроме научного, имеет практическое значение для создания более эффективного (по сравнению с пиролизатом  $\text{MePc}$ ) прекурсора в целях направленного и производительного синтеза ЭМФ РЗЭ.

Моно- и дикомплексы  $\text{MePc}$  и  $\text{MePc}_2$  обладают разной структурой, поэтому их пиролизаты также будут иметь различные свойства, что подтверждается данными работы [22]. Температурная стабильность на примере  $\text{EuPc}$  и  $\text{EuPc}_2$  изучена методом термогравиметрического анализа в диапазоне температур до 1000°C в атмосфере

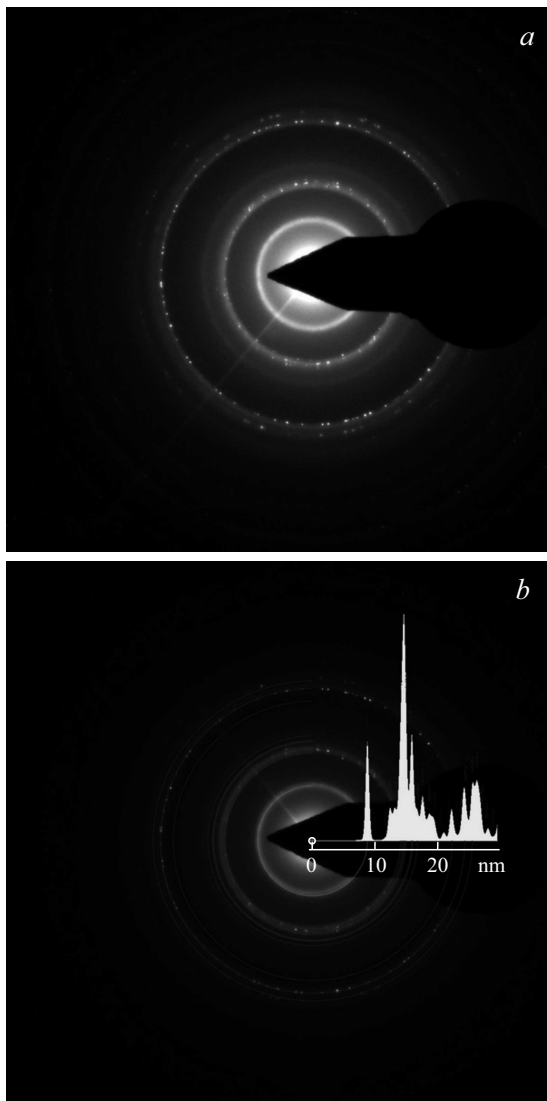
аргона [23]. Установлено, что потери массы для  $\text{EuPc}_2$  к 851°C достигают 93%, а для  $\text{EuPc}_2$  к 1000°C составляют лишь 67%, что свидетельствует о большей термостойкости последнего. Кроме того, показана высокая термическая устойчивость комплексов лантаноидов по сравнению с фталоцианинами переходных элементов.

Структура аморфной фазы пиролизатов дифталоцианина лантана, по данным рассеяния рентгеновских лучей, представлена в работе [24]. Показано, что при температуре отжига до 1000°C происходит интенсивная интеграция углерода в глобулы размером  $\sim 1$  nm с числом атомов  $m \geq 100$ , стабильные по размерам и массе в диапазоне 1000–1600°C и приближающиеся по плотности к графиту. Установлено, что в аморфной фазе пиролизатов, полученных в широком диапазоне

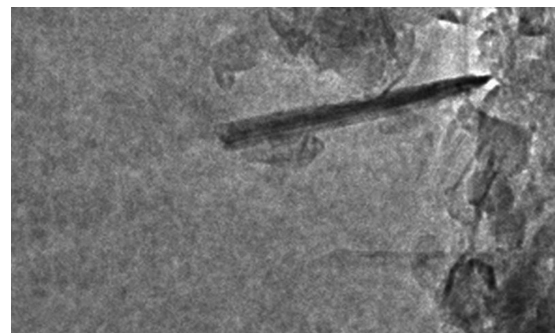
температур (800–1800°C), не выявлена сегрегация лантана, т.е. он заключен в аморфную углеродную матрицу наноглобулярной морфологии преимущественно в атомарном виде. Аналогичные результаты были получены в работе [25]. Авторам удалось идентифицировать фазу кристаллизованных нитридов и карбидов РЗЭ, величина кристаллитов которых растет с температурой и временем отжига от единиц нанометров до сотни.

Сопоставляя наши экспериментальные данные по пиролизатам FePc с приведенными выше данными по пиролизатам MePc<sub>2</sub>, можно обнаружить некоторое сходство и различие в морфологии углеродных нанокластеров, структуре и фазовом составе продуктов пиролиза.

Пиролиз FePc и MePc<sub>2</sub> в близких физико-химических условиях приводит к образованию фазы аморфного углерода, карбидов железа или РЗЭ и фазы графита, кристалличность которой возрастает с ростом температуры и времени отжига. Важным отличием является

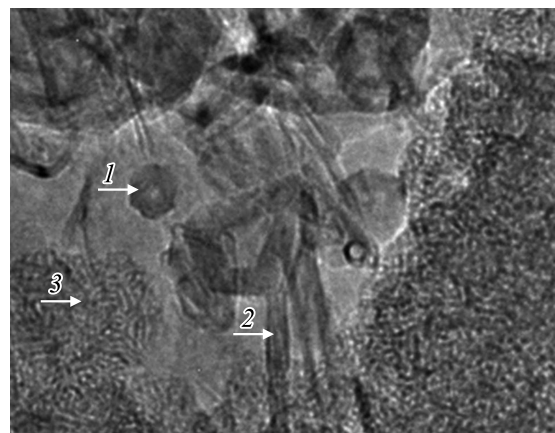


**Рис. 5.** *a* — лауэграмма пиролизата FePc; *b* — наложение фаз графита и карбида Fe.



— 50 nm

**Рис. 6.** ПЭМ-изображение металлического наностержня (светлопольный режим).



— 20 nm

**Рис. 7.** ПЭМ-изображение пиролизата FePc (светлопольный режим). 1 — углеродные пустотелые нанополлиэдры, 2 — углеродные нанотрубки, 3 — неграфитизированный углерод.

ся равномерное распределение металла в пиролизате MePc<sub>2</sub> [25], тогда как в пиролизате FePc образуются отдельные кластеры  $\alpha$ -Fe, металлические наностержни и фаза магнетита. Углеродная компонента представлена как кристаллическим, так и неграфитизированным сажевым углеродом, полыми нанополлиэдрами и нанотрубками. Эти различия становятся более понятными с учетом следующих факторов.

Атомная доля лантана в пиролизате MePc<sub>2</sub> составляет ~ 3% [24] против 10% в пиролизате FePc [5]. Известно, что 3d-металлы являются эффективными катализаторами образования УНТ, а молекула FePc при пиролизе как раз и является источником углерода и катализатора (Fe), необходимого для роста УНТ. Избыток железа может образовывать металлические частицы размерами до 100 nm (см. рис. 2, 3) с учетом склонности атомов 3d-металлов взаимодействовать друг с другом с формированием депозита из металлических нанокластеров [26,27]. Аналогичное образование металлических частиц наблюдали при электродуговом сжигании композитных электродов, содержащих пиролизат FePc [28].

## 4. Заключение

Методом МС изучены пиролизаты FePc, определен фазовый состав и магнитное состояние продуктов пиролиза, представленных железосодержащими фазами  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, Fe<sub>3</sub>C и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Использование ПЭМ позволило выявить особенности морфологии, определить состав и структуру углеродных и железосодержащих фаз, обнаружить металлические частицы  $\alpha$ -Fe, разнообразной формы и размеров, а также наностержни.

Методом электронной дифракции идентифицированы фазы карбида железа и  $\gamma$ -Fe. Показано, что углеродные структуры представлены углеродными нанотрубками, нанополлиэдрами и матрицей из неграфитизированного рентгеноаморфного сажевого углерода.

Проведен сравнительный анализ морфологии и структурных особенностей пиролизатов фталоцианина железа и дифталоцианина РЗЭ. Определены сходства и различия в морфологии и составе полученных фаз.

Впервые показано, что пиролиз фталоцианинов железа ведет к образованию металлических нанокластеров размером до 100 nm в виде включений в углеродной матрице. Это является радикальным отличием от результатов пиролиза дифталоцианина, когда наблюдается равномерное распределение РЗЭ в матрице из углеродных глобул, инкапсулирующих атомы этих элементов.

Таким образом, строение исходной металлоорганической молекулы предопределяет природу структурных превращений при пиролизе в зависимости от того, связан ли атом металла с одним лигандом, либо заключен между лигандами, образуя с ними координационные связи.

Авторы признательны В.Т. Лебедеву за полезные рекомендации и поддержку.

## Список литературы

- [1] L. Zhi, U. Kolb, K. Mullen. *New carbon mater.* **21**, 2, 109 (2006).
- [2] L. Zhi, T. Gorelik, R. Friedlein, J. Wu, U. Kolb, W.R. Salaneck, K. Müllen. *Small* **1**, 8-9, 798 (2005).
- [3] A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, A.G. Fedorenko, N.V. Lianguzov, Yu.I. Yuzyuk, L.A. Bugaev, E.G. Sharoyan. *J. Nanopart. Res* **14**, 982 (2012).
- [4] В.И. Тихонов, В.К. Капустин, В.Т. Лебедев, А.Е. Совестнов, В.Ю. Байрамук, К.Я. Мишин. *Радиохимия* **58**, 5, 469 (2016).
- [5] В.П. Седов, А.А. Сжогина, В.Т. Лебедев. Новые эндометаллофуллерены, инкапсулирующие атомы железа. Препринт 2963 НИЦ КИ ПИЯФ (2014). 12 с.
- [6] A.S. Milev, N. Tran, G.S. Kamali Kannangara, M.A. Wilson, I. Avramov. *J. Phys. Chem. C* **112**, 5339 (2008).
- [7] Q. Wei, Y. Liu, L. Zhang, S. Huang. *Nano-Micro Lett.* **5**, 2, 124 (2013).
- [8] N.S. Kopelev, V. Chechersky, A. Nath, Zh.L. Wang, E. Kuzmann, B. Zhang, G.H. Via. *Chem. Mater.* **7**, 1419 (1996).
- [9] B. An, K. Cheng, C. Wang, Y. Wang, W. Lin. *ACS Catal.* **6**, 3610 (2016).
- [10] J. Sourice, A. Quinsac, Y. Leconte, O. Sublemontier, W. Porcher, C. Haon, A. Bordes, E. De Vito, A. Boulineau, S.J. Si Larbi, N. Herlin-Boime, C. Reynaud. *Abstract LiBD-7 2015 — Electrode materials.* Arcachon, France (June 21–26, 2015).
- [11] C. Fleaca, F. Dumitrache, E. Dutu, C. Luculescu, A. Niculescu, A. Ilie, E. Vasile. *U.P.B. Sci. Bull. B* **78**, 2, 1454 (2016).
- [12] С.И. Бондаревский, В.В. Еремин, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, М.Г. Осмоловский. *ФТТ* **58**, 2, 77 (2016).
- [13] А.С. Камзин, К.Е. Ranjith, P. Ranjith, P. Ramadevi, C. Selvakumar. *ФТТ* **59**, 9, 1816 (2017).
- [14] В.А. Шилин, С.Г. Колесник, Н.А. Куликова, В.В. Кукоренко, В.П. Седов, А.А. Сжогина, С.В. Фомин, Ю.Е. Логинов, А.А. Афанасьев. Разработка технологии производства водорастворимых эндоэдральных металлофуллеренов. Ч. 2. Сообщение 2972. НИЦ КИ ПИЯФ (2015). 21 с.
- [15] E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, S. Li, H. Ying, Y. Wei, A. Nath, X. Chen, J. Li. *J. Solid State Chem.* **170**, 118 (2003).
- [16] В.С. Козлов, В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Электродуговой синтез Fe-углеродных нанокластеров. Ч. 1. Сообщение 2988. ПИЯФ НИЦ КИ (2016). 21 с.
- [17] Peter J.F. Harris. *J. Mater. Sci.* **48**, 565 (2013).
- [18] V.I. Tikhonov, P.N. Moskalev, V.K. Kapustin. *Proc. 11th Int. Conf. Environmental Remediation and Radioactive Waste Management ICEM-2007. Belgium. Report N 7084* (2008).
- [19] В.И. Тихонов, В.К. Капустин, П.Н. Москалев. Пат. № 2343575 (РФ). Способ фиксации долгоживущих радионуклидов для хранения и трансмутации. ПИЯФ. 19.02.07.
- [20] В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, Д.Н. Орлова, В.И. Тихонов. *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* **5**, 5 (2014).
- [21] V.Yu. Bairamukov, D.V. Lebedev, V.I. Tikhonov. *Proc. Int. multidisciplinary microscopy congress. Antalya, Turkey. (October 10–13, 2013). Ser. Springer Proceedings in Physics* (2014). Vol. 154. P. 189–195.
- [22] А.В. Зиминов, С.М. Рамш, Т.А. Юре. Тезисы Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов „Химия и химическая технология в XXI веке“ (14–15 мая 2007 г.), изд-во Томского политехнического ун-та, Томск (2007). 373 с.
- [23] А.В. Зиминов, С.М. Рамш, И.Г. Спиридонов, Т.А. Юре, Т.Г. Бутхузи, А.М. Туриев. *Вестн. Санкт-Петербургского ун-та* **4**, 4, 95 (2009).
- [24] В.Т. Лебедев, А.Е. Совестнов, В.И. Тихонов, Ю.П. Черненко. *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* **1**, 25 (2017).
- [25] А.Е. Совестнов, В.К. Капустин, В.И. Тихонов, Э.В. Фомин, Ю.П. Черненко. *ФТТ* **56**, 8, 1621 (2014).
- [26] В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **80**, 8, 761 (2011).
- [27] Y. Zhang, Franklin, W. Nathan, R.J. Chen, H. Dai. *Chem. Phys. Lett.* **331**, 1, 35 (2000).
- [28] В.С. Козлов, О.А. Балабас, Е.В. Убийвовк. Электродуговой синтез Fe-углеродных нанокластеров. Ч. 2. Сообщение 2997. ПИЯФ НИЦ КИ (2016). 19 с.