

# СИНТЕЗ СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ВНУТРИ УГЛЕРОДНЫХ НАНООБОЛОЧЕК

Г. А. Рудаков

Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
614990, Пермь, Букирева, 15

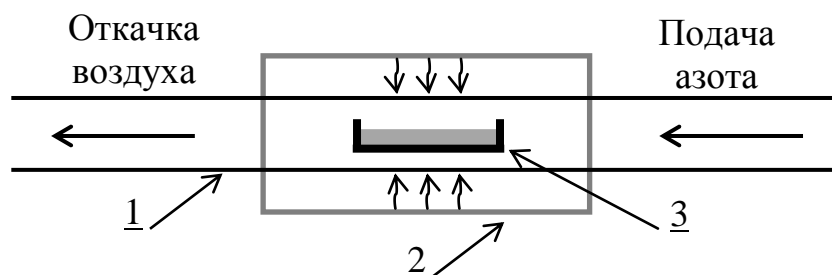
Объектом исследования в этой работе являются наночастицы переходных металлов (Ni, Co и Fe) в углеродных наноболочках. Они обладают огромной удельной площадью, химически инертны за счёт углерода, весьма стабильны к механическим воздействиям за счет своей структуры и состава, а также проявляют суперпарамагнитные свойства [1, 2]. Они интересны как для фундаментальных исследований наноматериалов, так и для будущих применений в промышленности, таких как нанооптические магнитные устройства [3], суперконденсаторы [4] и материалы для анодов литий-ионных батарей [5]. Отдельно стоит выделить перспективное применение наноболочек в медицине: присоединение молекул медикаментов [6] к поверхности наноболочек и последующая их доставка в нужный орган под действием приложенного внешнего магнитного поля. Вследствие своих суперпарамагнитных свойств в отсутствие магнитного поля такие наночастицы не объединяются в кластеры, что позволяет им свободно покидать организм с естественным током крови или лимфы [7].

Существующие на данный момент методы получения наноболочек сложны в реализации или дорогостоящи [6], а сами наноболочки с наночастицами переходных металлов малоизучены, поэтому целью данной работы является синтез суперпарамагнитных наночастиц никеля, кобальта и железа внутри углеродных наноболочек оригинальным методом отжига в атмосфере азота. Себестоимость реагентов, необходимых для синтеза 1 г таких наночастиц, не превышает 50 рублей.

Наночастицы переходных металлов в углеродных наноболочках были синтезированы следующим образом: порошок ацетата никеля  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , кобальта  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  или железа  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и порошок лимонной кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) в соотношении 1:1 смешивали в дистиллированной воде так, чтобы полученная жидкость не содержала осадка, то есть до полного растворения компонентов. В ходе реакции с водой ацетаты соединялись с молекулами воды в гидраты ацетатов. Затем из полученной жидкости выпаривалась вся вода при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 10 – 15 часов. Цель этого шага – создание соединения, в котором присутствуют никель, углерод, водород и кислород в избытке. После выпаривания воды, образцы представляли собой хрупкие кристаллы зелёного (никель), фиолетового (кобальт) и оранжевого (железо) цветов.

Затем образцы помещались в керамическую кювету (так как керамика стойка к кислотам и высоким температурам) и отжигались при

фиксированной температуре от 500 до 850°C в атмосфере азота в течение 10 минут, после чего печь остывала естественным путем. Схема установки приведена на рисунке 1.

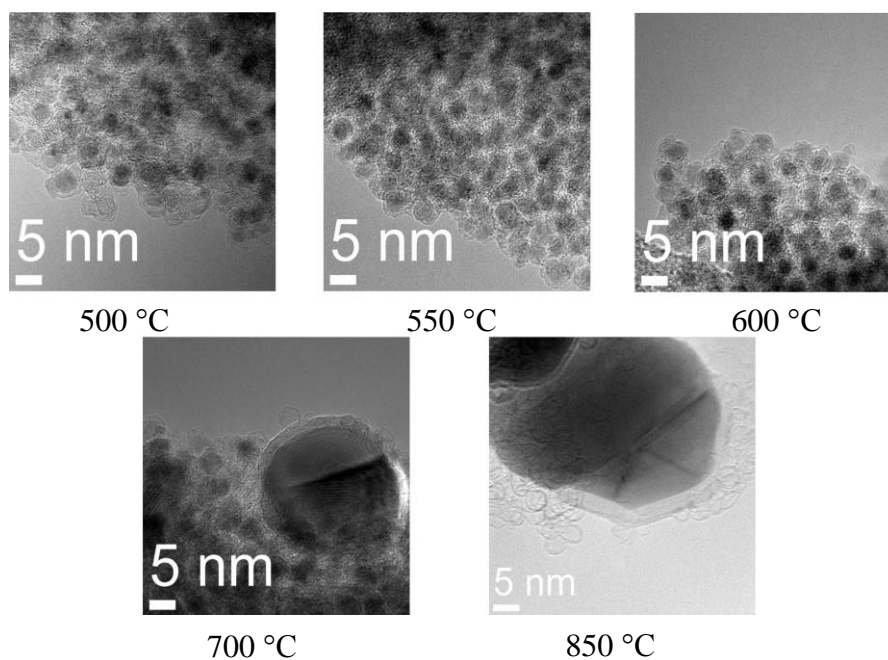


**Рис. 1.** Схема установки по отжигу смеси ацетата переходного металла и лимонной кислоты в атмосфере азота. Вакуумный насос откачивал воздух из кварцевой трубы 1 до давления в 20 Па и начиналась подача азота в 15 мм<sup>3</sup> / с. В цилиндрической печи 2 начинался нагрев кварцевой трубы с образцом в керамической кювете 3 до нужной температуры

Итоговые образцы представляли собой кристаллы черного цвета.

Полученные образцы исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и с помощью магнетометра вибрирующего образца (МВО).

Для того, чтобы изучить влияние температуры на параметры наночастиц, была проведена серия опытов с кристаллами тетрагидрата никеля и лимонной кислоты: их нагревали до 500, 550, 600, 700 и 850 °С. Снимки ПЭМВР приведены на рисунке 2.

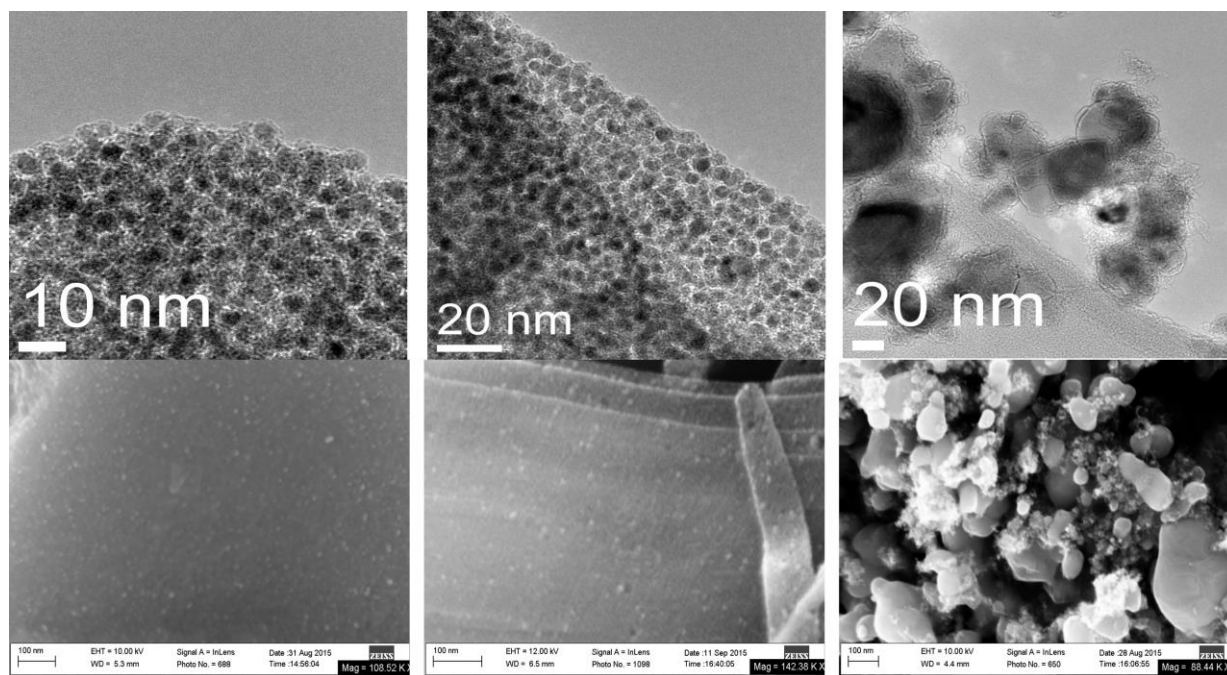


**Рис. 2.** Снимки с ПЭМВР наночастиц никеля в углеродных оболочках при разных температурах отжига

Как видно из рисунка 2, с увеличением температуры отжига размеры наночастиц увеличиваются. Причём при температуре в 700 °С и выше их размеры и количество слоёв углерода в наноболочках резко увеличиваются от 5-6 нм и 2-3 слоёв до 30-35 нм и 8-10 слоёв.

Размеры доменов в ферромагнетиках составляют от 1 до 10 нм, поэтому для синтеза суперпарамагнитных наночастиц никеля, кобальта и железа в углеродных наноболочках была выбрана температура в 600°С как оптимальная.

На рисунке 3 представлены снимки с ПЭМВР и СЭМ наночастиц никеля, кобальта и железа в углеродных наноболочках, отожжённых при 600°С.



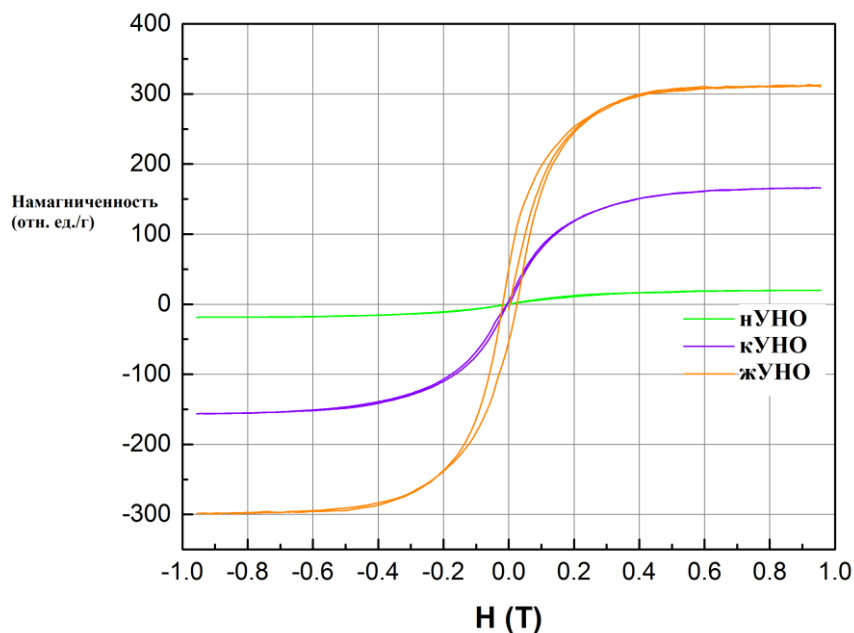
**Рис. 3.** Снимки с ПЭМВР и СЭМ наночастиц (слева направо: никеля, кобальта и железа) в углеродных наноболочках, отожжённых при 600°С

Графики намагниченности от напряжённости магнитного поля по данным с МВО приведены на рисунке 4. Как видно из рисунков 3 и 4, наночастицы никеля и кобальта имеют размеры порядка 5 нм и проявляют суперпарамагнитные свойства (их остаточные намагниченности равны нулю), в то время как наночастицы железа обладают размерами от 5 до 30-40 нм и проявляют ферромагнитные свойства.

Таким образом, в ходе данной работы удалось синтезировать методом отжига смесей гидрата переходного металла и лимонной кислоты в атмосфере азота суперпарамагнитные наночастицы никеля и кобальта в углеродных наноболочках. Наночастицы железа хотя и являются наноразмерными, суперпарамагнитных свойств не проявляют.

Данная работа включает в себя экспериментальные данные, полученные в ходе работы в НИИ «Conn Center for Renewable Energy Research»

Университета Луисвилля, Луисвилль, США и на кафедре физики твердого тела, ПГНИУ, Пермь, Россия.



**Рис. 4.** График намагниченности наночастиц никеля (нУНО), кобальта (кУНО) и железа (жУНО) в углеродных наноболочках от напряжённости магнитного поля, МВО

### Список литературы

1. *Burchell T. D.* Carbon Materials for Advanced Technologies. Pergamon Press: Oxford, U.K., 1999. 540 p.
2. *Yoshimura S., Chang R. P. H.* Supercarbon. Springer-Verlag: Berlin, 1998. 256 p.
3. *Rapoport L., Bilik Y., Feldman Y., Homyonfer M., Cohen S. R., Tenne R.* Hollow nanoparticles of WS<sub>2</sub> as potential solid-state lubricants // Nature. 1997. Vol. 387. P. 791-793.
4. *Ke X.* Carbon Nanocages as Supercapacitor Electrode Materials // Adv. Mater. 2012. Vol. 24. P. 347-352.
5. *Guangda L.* Synthesis, characterization and application of carbon nanocages as anode materials for high-performance lithium-ion batteries // RSC Advances. 2012. Vol. 2. P. 284-291.
6. *Vinu A.* Carbon nanocage: a large-pore cage-type mesoporous carbon material as an adsorbent for biomolecules // J. Porous Mater. 2006. Vol. 13. P. 379-383.
7. *Mahmoudi M.* Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface, modification and applications in chemotherapy // Advanced Drug Delivery Reviews. 2011. Vol. 63. P. 24-46.