

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА В КАНАЛАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2019 г. А. Н. Ульянов<sup>a,\*</sup>, С. В. Савилов<sup>a</sup>, Е. А. Архипова<sup>a</sup>, С. В. Максимов<sup>a</sup>,  
А. В. Шумянец<sup>a</sup>, В. В. Лунин<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991 Москва, Россия

\* e-mail: a-ulyanov52@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.03.2019 г.

После доработки 15.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Созданы гибридные материалы для гипотермии на основе углеродных нанотрубок (УНТ), модифицированных во внутреннем канале перовскитоподобными манганитами. Показано, что фазообразование проходит в предварительно открытых каналах трубок из прекурсоров – солей, карбонатов и оксидов марганца, стронция, кальция и лантана. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения внутри УНТ зафиксированы мелкокристаллические частицы сложнокислотных фаз, на калориметрических зависимостях обнаружены рефлекссы, соответствующие температуре твердофазного синтеза манганитов.

*Ключевые слова:* углеродные нанотрубки, манганиты, просвечивающая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.1134/S0044453719100315

Среди множества аллотропных модификаций и наноструктур углерода (графит, алмаз, лонсдейлит, фуллерены и т.д.) в последнее десятилетие особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ). Необходимо отметить, что первое сообщение о синтезе углеродных нанотрубок было опубликовано в “Журнале физической химии” (ЖФХ) в 1952 г. [1]. К сожалению, в те годы ЖФХ не переводился на английский язык и для многих исследователей указанная информация была недоступна.

Возможные области применения углеродных нанотрубок (УНТ) существенно расширяются при их заполнении ферромагнитными материалами. Такие композиты обладают механической прочностью и устойчивостью к окислению вследствие наличия тубулярной углеродной структуры. Заполненные УНТ могут быть использованы в качестве сенсоров магнитной силовой микроскопии, устройств хранения информации и доставки лекарств. В частности, заполнение УНТ самарием и кобальтом привело к формированию интерметаллического ферромагнитного соединения  $\text{SmCo}_5$  внутри трубок [2]. Такой материал является жестким наномангнетиком и может быть использован в магнитной силовой микроскопии и в гипертермии [3–5].

Гипертермия – важный метод при лечении злокачественных образований. Это связано с тем, что опухолевые клетки более чувствительны к нагреванию, чем нормальные. Локализация перегрева в опухоли приводит к разрушению раковых клеток [5]. В настоящее время разрабатываются методы, которые позволят доставлять и удерживать ферромагнитные частицы в пораженные участки тканей, где затем будет производиться их нагревание переменным магнитным полем. Зависимость тепловых эффектов от величины наночастиц и частоты переменного поля исследовалась в работах [6] и [7] соответственно. Чтобы не произошел некроз здоровых окружающих клеток, температура тканей в районе опухоли не должна превышать 41–43°C. В настоящее время для этой цели применяют, как правило, суперпарамагнитные частицы оксидов железа [8]. Также предложено применять ферромагнитные частицы на основе  $\text{SmCo}_5$  [2] и оксидов железа [9], заключенных в углеродные нанотрубки.

Следует отметить, что при применении указанных материалов трудно поддерживать температуру в указанном выше узком интервале, и поэтому возможен недопустимый перегрев, приводящий к отмиранию здоровых тканей. Этот недостаток устраняется при использовании перовскито-подобных манганитов с температурой

Кюри  $T_c \approx 41-43^\circ\text{C}$ . В этом случае при температуре, равной  $T_c$ , магнитокалорический эффект показывает максимальное значение и резко уменьшается при уменьшении/увеличении температуры, что исключает перегрев участка тела. В частности, для гипотермии можно использовать манганиты  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [10],  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [11] и  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  [12], величина  $T_c$  которых варьируется изменением величины допирования  $x$ . Медицинская гипотермия с контролируемой температурой успешно изучена с использованием наночастиц  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ , имплантированных непосредственно в мозг мыши и внутривенно [12]. Исследование возможностей применения многостенных УНТ, содержащих частицы железа, проводилось на трубках, в которых железо вводили в материал в процессе синтеза [8, 9]. В то же время отсутствуют работы по включению манганитов в каналы углеродных нанотрубок. В данной работе мы проанализируем возможность образования сложнооксидной фазы, обеспечивающей  $T_c = 41-43^\circ\text{C}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе УНТ получали пиролитическим разложением гексана, согласно методике [13]. Очистку полученных УНТ от металлических примесей катализатора проводили кипячением их в растворе  $\text{HCl}$  (10 мас. %) (Мегахим, Россия, 99.9%). Затем УНТ промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и сушили при  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы. С целью удаления неструктурированных форм углерода проводили отжиг трубок на воздухе при  $350^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Открытие каналов УНТ проводили посредством их кипячения в концентрированном растворе  $\text{HNO}_3$  (Химмед, Россия, 99.99%) в течение 6 ч с последующим промыванием в дистиллированной воде до нейтрального значения pH промывных вод и последующей сушкой.

Получение гибридных композитов осуществляли в соответствии с методикой [1] совместной обработкой УНТ и растворов прекурсоров сложнооксидных фаз. Для приготовления растворов использовали оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ), карбонаты кальция  $\text{CaCO}_3$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ) и стронция  $\text{SrCO}_3$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ), и ацетата марганца  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ) в соотношении, соответствующем составу перовскита  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  с  $T_c = 43^\circ\text{C}$  [10]. Прекурсоры растворяли в 60 мл кипящей концентрированной азотной кислоты. Масса навески соответствовала 0.15 моля  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ . После полного растворения компонентов в полученный состав добавляли 2 г

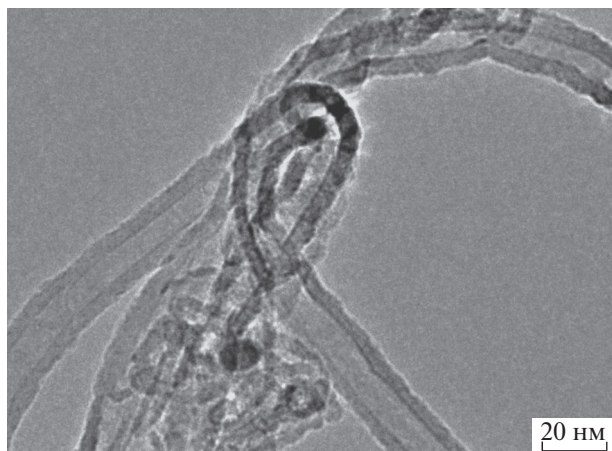
УНТ и 30 мл дистиллированной воды. Полученную взвесь перемешивали с использованием обратного холодильника при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 28 ч с последующим промыванием дистиллированной водой, фильтрованием и сушкой при  $120^\circ\text{C}$ .

Микрофотографии образцов регистрировали на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM 2100F (JEOL Co. Ltd., Япония), снабженном корректором сферических и хроматических aberrаций, энергодисперсионным рентгеноспектральным анализатором, а также спектрометром энергетических потерь энергии электронов (Gatan, США), измерения проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ. Рентгеновский дифракционный анализ проводили с использованием автоматического дифрактометра STADI-P (STOE, Германия) в излучении  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ . Регистрацию проводили в геометрии Брегга–Брентано в диапазоне углов  $2\theta = 20-80^\circ$ , выдержкой 1.5 с и шагом  $0.03^\circ$ . Рентгенограммы анализировали с помощью базы данных PDF-2, а также штатного пакета программ WinXPow.

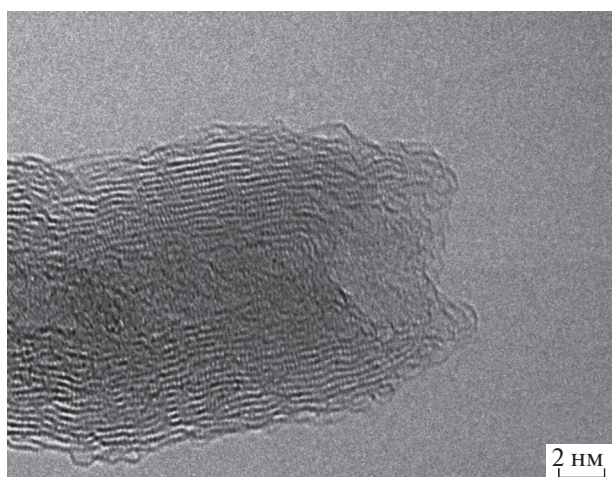
Термо-гравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) осуществляли на установке Jupiter STA 449 PC (Netzsch, Германия) с подключенным в линию квадрупольным масс-спектрометром Aeolos QMS 403C (Netzsch). Навеску образца (10–20 мг) в алундовом тигле нагревали в атмосфере аргона со скоростью 10 К/мин, объемная скорость потока равнялась 40 мл/мин, при этом блок весов был защищен инертным газом (аргон, 20 мл/мин). Разрешение весов 0.1 мкг, масс-спектры отходящих газов регистрировали с разрешением 1 а.е.м., энергия ионизации электронным ударом 70 эВ. Результаты измерения обрабатывали с помощью программного обеспечения “NETZSCH-analysis”. Для измерения магнитной восприимчивости использовали индукционный магнетометр на основе низкотемпературного криостата (APD Cryogenics, United Kingdom). Измерения проводили в поле 10.0 Эс частотой 27.0 Гц при охлаждении образцов. Точность измерения температуры и восприимчивости составляла  $\pm 2 \text{ K}$  и  $\approx 5\%$  соответственно.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным ПЭМ, образцы УНТ, использованные для экспериментальных исследований, представляли собой агломерированные многостенные образования диаметром от 8 до 20 нм (рис. 1). Внутренний диаметр полученных УНТ составлял 5–10 нм, что хорошо согласуется со значениями в материале, который ранее был использован для введения  $\text{SmCo}_5$  [2]. Вследствие примененной методики синтеза окончания нанотрубок были закрыты металлическими частицами –



**Рис. 1.** Фрагмент изображения углеродной нанотрубки по данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

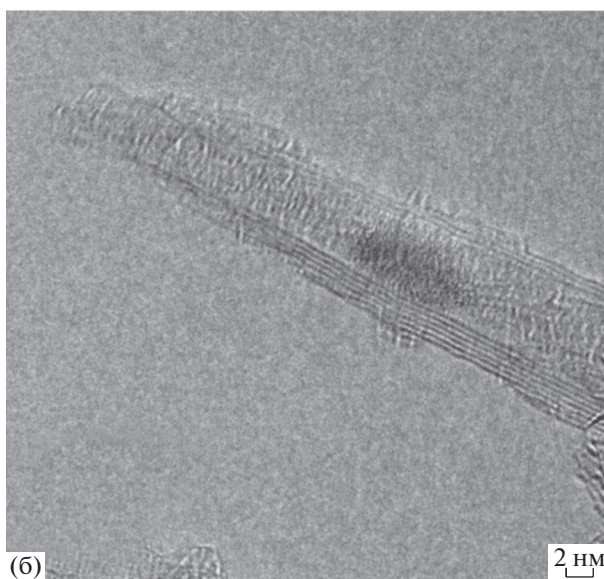
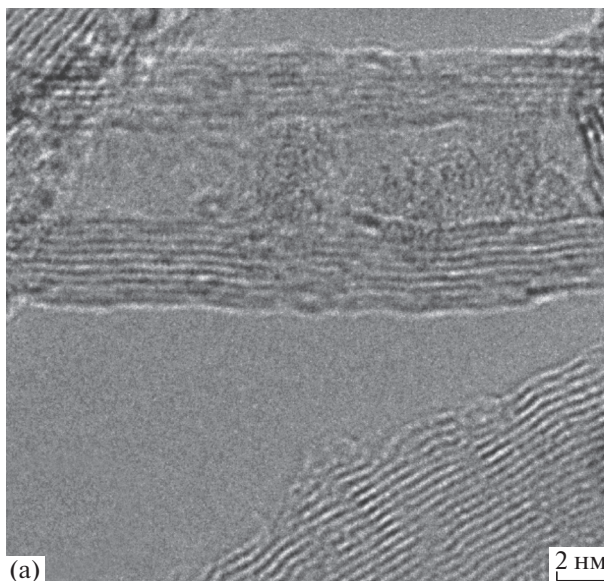


**Рис. 2.** Фрагмент ПЭМ-изображения открытой УНТ.

катализаторами роста. Это потребовало предварительной модификации материала обработкой минеральной кислотой. Такая обработка, как правило, приводит к дезагломерированию нанотрубок и формированию на их поверхности функциональных, преимущественно, карбоксильных групп [13–15].

Действительно, указанная модификация углеродных наноструктур привела к открытию каналов трубок (рис. 2) за счет удаления металлических частиц и образованию различных функциональных фрагментов, что подтверждено результатами термического анализа. Помимо этого, может происходить формирование дефектов на поверхности трубок, а также уплотнение материала после сушки [13, 14].

ПЭМ-изображения композита УНТ–прекурсорная взвесь (после отмывания дистиллированной водой и сушки) приведены на рис. 3. При этом представлены изображения до и после про-



**Рис. 3.** Фрагменты ПЭМ-изображения УНТ, заполненных прекурсорами; (а) и (б) – образцы до и после проведения ТГ/ДСК-измерений (до и после проведения высокотемпературного синтеза).

цесса твердофазного синтеза (рис. 3а и 3б соответственно). Согласно результатам ПЭМ, в каналах УНТ наблюдаются включения, по-видимому, соответствующие интеркалированным прекурсорам. Этот вывод подтверждается результатами энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (рис. 4). Видно, что все элементы прекурсорной смеси, детектируются в спектре характеристического рентгеновского излучения.

Результаты ТГ/ДСК-исследований полученного композита приведены на рис. 5, 6. При интерпретации результатов анализа необходимо принимать во внимание следующее. Десорбция/разложение различных функциональных

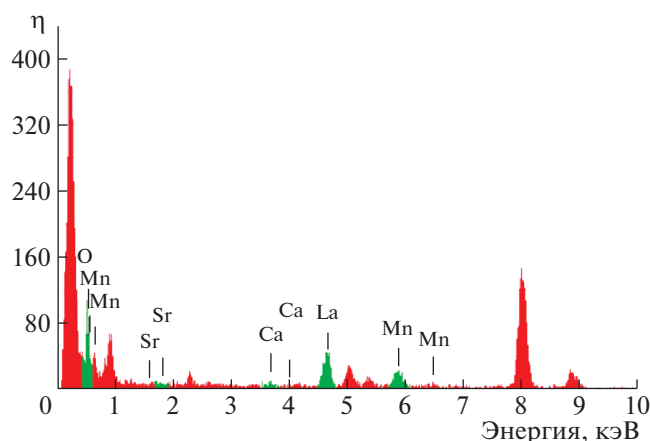


Рис. 4. Элементный анализ прекурсоров, вошедших в УНТ,  $n$  – количество импульсов.

групп, находящихся на поверхности УНТ (вода, карбоксилы, лактоны, ангидриды, фенолы, карбонилы, хиноны и др.), протекает в интервале температур вплоть до  $840^{\circ}\text{C}$ . В частности, десорбция воды происходит при температурах до  $160^{\circ}\text{C}$ , разложение карбоксиллов – при температурах  $160\text{--}370^{\circ}\text{C}$ , лактоны и ангидриды разлагаются при  $370\text{--}530^{\circ}\text{C}$ , лактоны, ангидриды, фенолы, карбонилы, хиноны и эфиры – при  $530\text{--}840^{\circ}\text{C}$  [16]. Указанные изменения зарегистрированы на ДТГ-зависимостях (см. рис. 5 и 6, цикл нагрева). Кроме того, в интервале температур  $530\text{--}600^{\circ}\text{C}$  происходит разложение нитратов марганца, стронция и кальция, нитрат лантана разлагается при  $780^{\circ}\text{C}$ . В то же время твердофазный синтез манганитов при использовании мелкодисперсных частиц прекурсоров может происходить от  $650^{\circ}\text{C}$  и выше [17]. При первом нагреве наблюдался эндотермический пик при  $\approx 860^{\circ}\text{C}$ , вероятно, обусловленный твердофазным синтезом сложно-

оксидной фазы (рис. 5). На втором цикле нагрев/охлаждение при понижении температуры пик уже не наблюдается, т.е. твердофазный синтез прошел необратимо (рис. 6) (после нагрева была сделана 20-минутная выдержка).

Исследование образцов композитов методом рентгеновской дифракции не показало наличия кристаллитов манганита, что, вероятно, связано с их расположением в каналах трубок, экранированных стенками, а также с их относительно небольшим количеством. Тем не менее, очевидно, что механическая смесь манганита с УНТ также не образуется.

Образцы УНТ с внедренными прекурсорами и отожженные в течение 3 ч при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  (для проведения твердофазного синтеза) не проявили магнитных свойств. Это может быть обусловлено совокупностью ряда факторов: 1) малое содержание частиц, вошедших в трубки; 2) относительное содержание прекурсоров в УНТ не соответствует закладываемой стехиометрии; 3) толщина оболочки нанокристаллитов манганитов составляет около 2 нм, и оболочка не является магнитной [18], т.е. фактически весь манганит является немагнитным при диаметре наночастиц, равном внутреннему диаметру трубок  $d \approx 5$  нм. С учетом этого нами модифицируется технология введения прекурсоров в трубки и ведется поиск УНТ с большим внутренним диаметром трубок.

Таким образом, нами впервые осуществлено введение растворов прекурсоров манганитов с ожидаемой температурой Кюри, равной  $43^{\circ}\text{C}$ , в углеродные нанотрубки. ПЭМ-исследования показали, что растворы вошли в УНТ; ДСК-измерения показали аномалию, соответствующую температуре твердофазного синтеза, когда процесс протекает с использованием мелкодисперсных частиц.

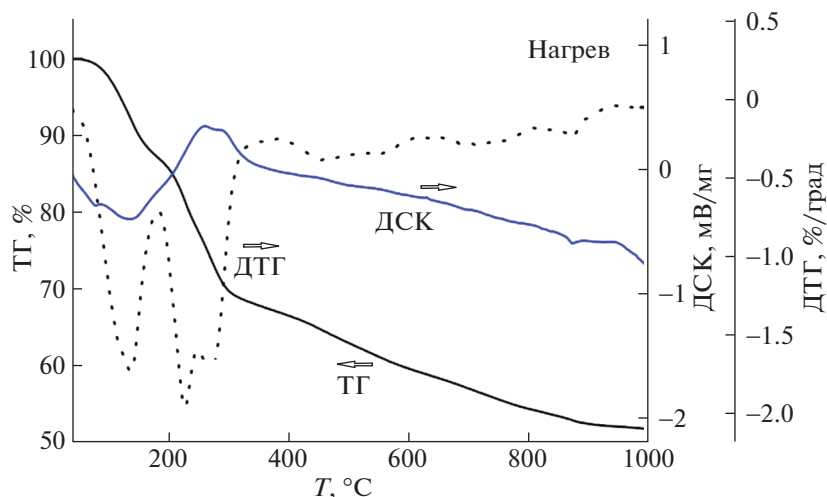


Рис. 5. Температурные ТГ/ДСК-зависимости композита УНТ + прекурсоры манганитов (первый цикл измерений).

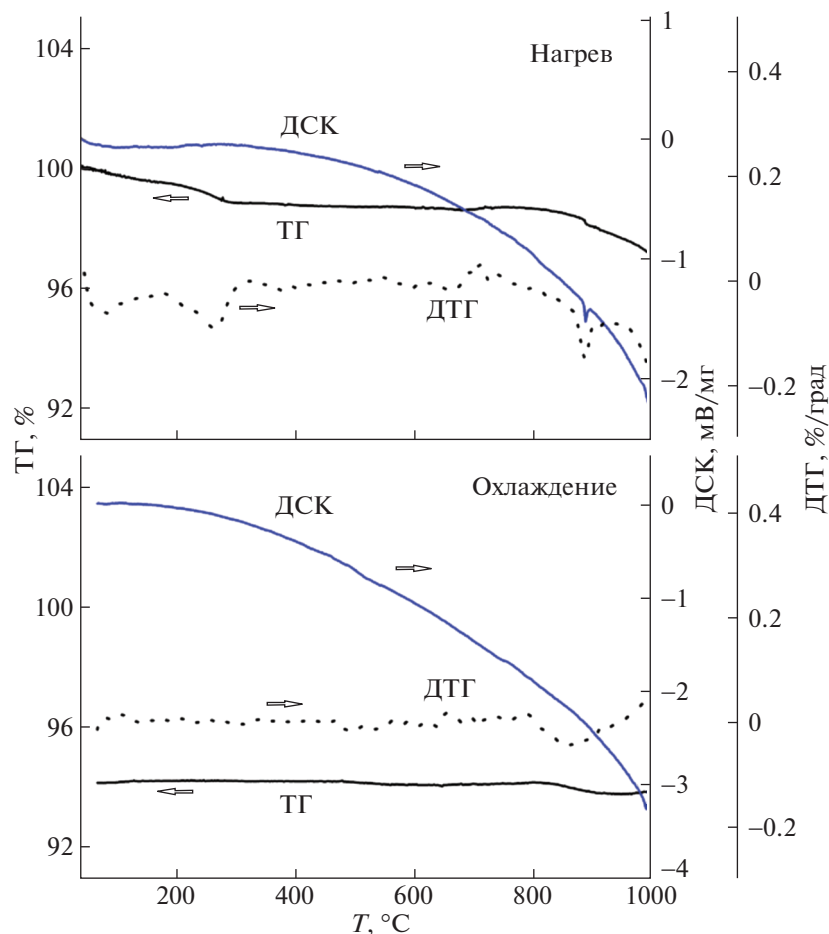


Рис. 6. Температурные ТГ/ДСК-зависимости композита УНТ + прекурсоры манганитов (второй цикл измерений).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00217). Авторы выражают благодарность Р.Ю Новоторцеву за эксперименты по рентгенофазовому анализу, А.В. Васильеву — за измерение магнитной восприимчивости. Исследования проведены с использованием экспериментальной базы ЦКП “Нанохимия и наноматериалы” МГУ в рамках Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радужкевич Л.В., Лукинович В.М. // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 1. С. 88.
2. Dasgupta K., Tewari R., Singh H. // Mater. Lett. 2013. V. 101. № 1. P. 80.
3. Périgo E.A., Hemery G., Sandre O. et al. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. № 4. P. 041302.
4. Kaur P., Aliru M.L., Chadha A.S. et al. // Int. J. Hyperth. 2016. V. 32. P. 76.
5. Luk K.L., Hulse R.M., Phillips T. L. // West. J. Med. 1980. V. 132. P. 179.
6. Ehsani M.H., Kameli P., Ghazi M.E. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. № 22. P. 223907.
7. Salakhova R.T., Pyatakov A.P., Zverev V.I. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 38.
8. Krupskaya Y., Mahn C., Parameswaran A. et al. // Ibid. 2009. V. 321. № 24. P. 4067.
9. Zhang W., Zuo X.D., Wu C.W. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2015. V. 40. № 1. P. 165.
10. Savosta M.M., Ulyanov A.N., Starostyuk N.Yu. et al. // Eur. Phys. J. B. 1999. V. 12. № 3. P. 393.
11. Ulyanov A.N., Kim J.S., Kang Y.M. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. № 11. P. 113916.
12. Melnikov O.V., Gorbenko O.Yu., Markelova M.N. et al. // J. Biomed. Mater. Res. 2009. Part A. V. 91. № 4. P. 1048.
13. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Strokova N.E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 17465.
14. Савилов С.В., Иванов А.С., Черняк С.А. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1723.
15. Fu T., Liu R., Lv J., Li Z. // Fuel Proc. Tech. 2014. V. 122. P. 49.
16. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M. // Carbon. 1999. V. 37. P. 1379.
17. Padella F., Incocciati E., Nannetti C.A. et al. // Mater. Sci. Forum. 1998. V. 269–272. P. 105–110.
18. Ulyanov A.N., Yang D.S., Mazur A.S. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 123928.