

УДК 54.057

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РОСТ ГРАФИТОПОДОБНОЙ ОБОЛОЧКИ НА НАНОЧАСТИЦАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ СТРУКТУР ТИПА “ЯДРО–ОБОЛОЧКА”

© 2020 г. Ю. Г. Кряжев^{1,*}, Е. С. Запевалова^{1,**}, И. В. Аникеева^{1,***}

¹ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

*e-mail: carbonfibre@yandex.ru

**e-mail: e.s.zapevalova@chemomsu.ru

***e-mail: irina_anikeeva@inbox.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 15.07.2020 г.

Рассмотрены методы получения металл-углеродных наночастиц типа “ядро–оболочка”, основанные на образовании наночастиц переходного металла и формировании на их поверхности графитоподобной оболочки, содержащей до 50 графеновых слоев. Для синтеза металл-углеродных наночастиц из исходных металл- и углеродсодержащих компонентов использовали различные виды высокоэнергетических воздействий или термические превращения при выдерживании в области температур 600–850°C. Благодаря уникальным свойствам наночастицы подобного рода могут представлять интерес в качестве высокоэффективных катализаторов, адресных переносчиков лекарств, контрастов в МРТ-диагностике, элементной базы электронных и магнитных устройств.

Ключевые слова: наночастицы, “ядро–оболочка”, синтез, графеновая оболочка, металлическое ядро, хлорополимеры

DOI: 10.31857/S0023117720060067

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия возрос интерес специалистов различных профилей к синтезу и исследованию свойств металл-углеродных наноматериалов типа “ядро–оболочка”, представляющих собой инкапсулированные в углеродную оболочку металлические наночастицы (ИМНЧ). Развита различные подходы к синтезу частиц указанного типа. С другой стороны, было обнаружено, что ИМНЧ проявляют ряд специфических свойств и могут представить существенный практический интерес.

Цель данной работы – обобщение опубликованных данных о синтезе, структуре и свойствах ИМНЧ.

Известно [1, 2], что наночастицы переходных металлов в зависимости от размера, формы и других характеристик могут проявлять ферромагнитные или супермагнитные свойства, а углеродная оболочка, являясь инертной по своей природе, может экранировать воздействие внешней среды на металлическое ядро и обеспечить сохранение физико-химических свойств таких метастабильных нанокристаллических материалов в течение длительного времени. Кроме того, было пока-

зано [3], что графеновый слой, находящийся на поверхности металла, образует с этим металлом химическую связь с переносом электронов и перераспределением заряда, по типу ковалентной. В работах [4–6] отмечается, что благодаря высокой электропроводности, большой площади поверхности и объединенности электронной системы металла и углеродной оболочки, ИМНЧ проявляют каталитические свойства в различных реакциях. При этом благодаря инкапсуляции металлического ядра в углеродную оболочку, обуславливающую повышенную структурную устойчивость металла, наблюдается высокая стабильность полученных катализаторов в различных каталитических реакциях, в частности, в реакции восстановления воды. Кроме того, была обнаружена [7] высокая каталитическая активность ИМНЧ в реакции гидрохлорирования хлорбензола.

Наноматериалы рассматриваемого типа могут применяться и в других областях, например в наноэлектронике и электрохимии, в связи с открытием ферромагнитными и супермагнитными свойствами металлических наночастиц, заключенных в углеродную оболочку [8]. Супермагнитные свойства ИМНЧ заключаются в том, что частица металла в нанодисперсном состоя-

нии является равномерно намагниченной по всему объему, а инертная оболочка сохраняет стабильность ее магнитных свойств. Это открывает возможность использования таких частиц в сфере магнитного хранения данных, ксерографии, магнитно-резонансной томографии.

ИМНЧ перспективны также для применения в медицинских целях. На примере культивируемых клеток *HeLa* (клетки, используемые, в частности, как модель раковых клеток) [9] было показано, что подобные структуры способны проникать через клеточную плазматическую мембрану и нагреваться под действием низкочастотного лазерного воздействия, в результате чего происходит разрушение ДНК клеток и мембраны ядра. Это указывает на перспективу использования данного процесса для термической абляции опухоли *in vivo*, уничтожения бактерий и пр. Подобные структуры из-за уникальных магнитных свойств и других характеристик показали эффективность как адресные переносчики лекарств и результативные контрасты в МРТ-диагностике [8, 10].

Известные способы синтеза ИМНЧ основаны на каталитическом росте углеродных структур на наночастицах переходных металлов. Такие процессы могут быть осуществлены как в две стадии, включающие образование металлических наночастиц с дальнейшим наращиванием углеродной оболочки, так и в одну стадию, когда формирование наночастиц металла и оболочки происходит одновременно в результате высокоэнергетического воздействия. Наибольшее число публикаций посвящено различным вариантам проведения одностадийных процессов синтеза ИМНЧ.

ОБРАЗОВАНИЕ ИМНЧ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

ИМНЧ на основе наночастиц Au и Co были получены с использованием *лазерной абляции* [11, 12] металлических пластинок, помещенных в органический растворитель (толуол). При воздействии лазера происходили абляция наночастиц металла и графитизация толуола на их поверхности. Полученные ИМНЧ выделяли из раствора с помощью магнита. Показано, что данный метод приводит к образованию капсулированных в графеновую оболочку наночастиц металла размером 5–10 нм и толщиной графитоподобной оболочки до 5 нм. Сообщается также [13] об образовании подобных структур при наносекундном *импульсном воздействии* ультрафиолетовым лазером при комнатной температуре на металлоцены (ферроцен, кобальтоцен, никелоцен), растворенные в ксилоле. Авторы отмечают, что полученные наночастицы нерастворимы в кислотах, устойчивы на воздухе и проявляют слабые ферромагнитные свойства.

В результате *лазерно-индуцированного пиролиза* ацетилена в присутствии пентакарбонила железа были получены ИМНЧ размером до 60 нм [14].

Для синтеза ИМНЧ использовали также *детонацию* смеси азиды натрия с гексахлорбензолом и ферроценом [15, 16]. Для этого смешивали NaN_3 , C_6Cl_6 и ферроцен и прессовали таблетки под давлением 10 МПа, которые затем помещали в калориметрическую бомбу и производили нагрев.

Образование ИМНЧ наблюдалось при воздействии *плазмы дугового разряда* на смесь порошков железа и графита [15]. При этом методом ПЭМ было показано, что побочно образуются частицы Fe_3C , окруженные сравнительно толстой графитоподобной оболочкой. ИМНЧ воздействием плазмы дугового разряда получали также при использовании железо-никелевого анода в среде метана, который служил прекурсором углерода [17].

Процесс конверсии метана на наночастицах переходных металлов был использован также при осуществлении двухстадийных способов синтеза ИМНЧ.

КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА НАНОЧАСТИЦАХ МЕТАЛЛА, НАНЕСЕННЫХ НА ПОРИСТЫЕ НОСИТЕЛИ, ИЛИ ВСТРОЕННЫХ В АМОРФНУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ

Методом химического осаждения (CVD) был осуществлен двухстадийный синтез ИМНЧ при разложении CO на карбонилах железа и кобальта при температурах до 1000°C и при разложении метана на Ni/Al-катализаторах [18]. В обоих случаях предварительно осуществлялось восстановление металла в токе водорода. ИМНЧ были получены также при воздействии метана на систему цеолит (ZSM-5)/Ni [19], для этого цеолит пропитывали нитратом никеля, проводили восстановление металла в токе H_2 и затем подвергали полученный образец термообработке в токе метана при температурах 600–750°C. В результате были получены нанотрубки и структуры типа “ядро–оболочка”, в которых частицы никеля размером 20–50 нм окружены плотной графитоподобной оболочкой с межслоевым расстоянием 0.337–0.339 нм.

Недавно с участием авторов статьи была показана другая возможность синтеза ИМНЧ с использованием конверсии метана на наночастицах переходных металлов. В отличие от приведенных выше примеров образования ИМНЧ с использованием конверсии метана на металлических наночастицах, нанесенных на неорганическую подложку, использовались наночастицы переходных металлов, встроенные в аморфную углеродную матрицу [20–24].

Металло-углеродные наноконпозиты со встроенными в аморфную углеродную матрицу нано-

частицами переходных металлов были получены путем дегидрохлорирования карбоцепных хлорполимеров (поливинилхлорида, хлорированного поливинилхлорида) в среде органического растворителя в присутствии органических аминов и нитратов переходных металлов (Co, Ni, Fe, Cu). Осажденный из реакционной среды аддукт поливинилена (обогащенный углеродом полимер с системой сопряженных двойных связей) с металлом подвергался термообработке (400°C) для формирования структур аморфного углерода.

Электронно-микроскопические исследования показали, что металлсодержащая составляющая полученных нанокомпозитов представлена частицами диаметром 5–40 нм, распределенными в объеме аморфной углеродной матрицы.

Было обнаружено, что такие металл-углеродные композиционные материалы после предварительного восстановления металла в токе водорода проявляют каталитическую активность в реакции разложения метана. Протекание конверсии метана подтверждается данными хроматографического анализа — наблюдается выделение водорода, наиболее интенсивное в интервале температур 750–850°C. На примере неопубликованного ранее ПЭМ-изображения (см. рис. 1) видно, что отложение углерода на металлических частицах приводит к формированию частиц типа ядро–оболочка с количеством графеновых слоев до 30 и межслоевым расстоянием 0.34–0.35 нм, что близко к значениям, характерным для графита.

Лимитирующей стадией процесса, вероятно, является диффузия метана к металлсодержащей частице через систему микро- или ультрамикропор, пронизывающих аморфную углеродную матрицу. По-видимому, наращивание числа графеновых слоев, отлагающихся на металлической частице в процессе конверсии метана, не приводит к снижению каталитической активности формирующейся ИМНЧ в связи с объединением электронных систем в металл-графеновых структурах, отмеченное Винтерлином и Боке [3]. Следует подчеркнуть, что при конверсии метана на металлических частицах, встроенных в аморфную углеродную матрицу, не наблюдалось образования углеродноволокнистых структур, характерного для процесса разложения метана на нанесенных катализаторах.

Структуры типа “ядро–оболочка” были получены на всех исследуемых композитах, которые содержали различные металлы (Co, Fe, Ni, Cu). При этом характер металла не влияет на температурную зависимость выделения водорода.

Контрольные эксперименты показали, что в отсутствие метана (при пропускании через систему инертного газа — азота) не наблюдается формирования структур типа “ядро–оболочка”. Это наблюдение позволяет исключить возможность

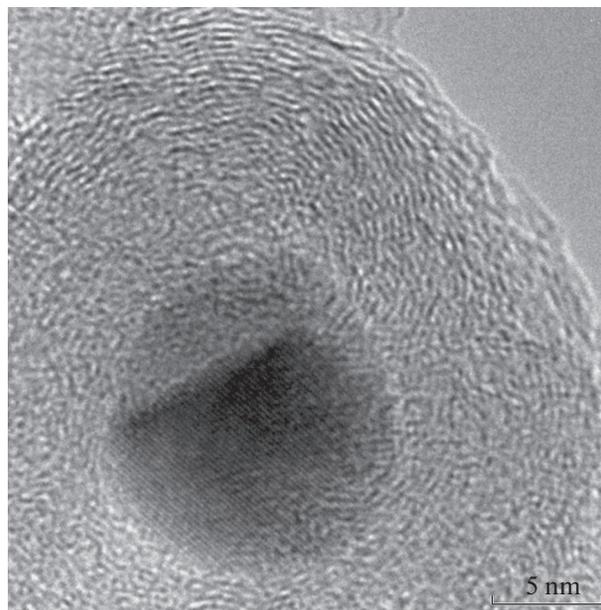


Рис. 1. ПЭМ-изображения ИМНЧ, полученных конверсией метана на металл-углеродных нанокомпозитах (металлическое ядро — Co).

формирования графитоподобной оболочки на частицах металла за счет упорядочения углеродных структур аморфной матрицы в принятых условиях [22].

Дополнительным подтверждением конверсии метана на металлических частицах описанных металл-углеродных нанокомпозитов являются данные хроматографического анализа, свидетельствующие о появлении водорода (до 2%) в отходящем газе при пропускании метана [22, 24].

Достоинством предложенного подхода к синтезу ИМНЧ является то, что при конверсии метана на металлических наночастицах, инкорпорированных в аморфную углеродную матрицу, происходит формирование только ИМНЧ без побочного образования углеродных структур другого типа. По-видимому, это связано с тем, что металлические частицы в составе нанокомпозита находятся в “стесненных” условиях, исключающих рост одномерных углеродных структур типа нановолокон или нанотрубок.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ПОЛУЧЕНИЯ ИМНЧ

В табл. 1 представлены некоторые характеристики ИМНЧ, полученных различными методами. Электронно-микроскопические исследования показали, что размеры описанных в литературе ИМНЧ составляют от 10 до 500 нм, но в среднем варьируются в пределах 50–100 нм. Наиболее равномерное распределение частиц по размерам наблюдается в случае использования мето-

Таблица 1. Результаты синтеза ИМНЧ

Способ получения	Исходное вещество	Размер получаемых частиц, нм	Наличие других углеродных структур
Лазерная абляция [12]	Пластина кобальта, толуол	10–150	–
Импульсное лазерное воздействие [13]	Металлоцен (Fe, Ni, Co), ксилол	10–500	–
Лазерно-индуцированный пиролиз [14]	Пентакарбонил Fe, ацетилен	10–60	Сажа
Детонация [15]	Ферроцен	40–50	Нанолуковицы
Воздействие плазмы дугового разряда [15]	Порошок Fe, графит	10–100	Нанотрубки, сажа, карбид
Воздействие плазмы дугового разряда [17]	Никелевый и железный аноды, метан	10–70	Нанолуковицы
Конверсия метана на нанесенных частицах металла (CVD-метод) [18]	Ni на цеолите, метан	20–50	Нанотрубки
Конверсия метана на металл-углеродных нанокompозитах [22]	Наночастицы Co (Fe, Ni, Cu), встроенные в углеродную матрицу, метан	20–50	–

дов детонации [15] и конверсии метана на металлических наночастицах, встроенных в аморфную углеродную матрицу [21–25]. Наибольший разброс по размерам частиц характерен для метода, основанного на импульсном лазерном воздействии.

Заметим, что в большинстве описанных в литературе случаев синтеза ИМНЧ в получаемых продуктах отмечается наличие углеродных структур другого типа (сажи, нанотрубок, нанолуковиц, нановолокон и пр.). Так, в случае использования метода детонации в наноразмерных продуктах реакции преобладает образование углеродных нанолуковиц, а не структур типа “ядро–оболочка”. Селективное образование ИМНЧ происходит при применении некоторых видов лазерных методов (лазерная абляция, импульсное лазерное воздействие), а также при конверсии метана, катализируемой наночастицами переходных металлов, встроенными в аморфную углеродную матрицу (в металл-углеродных нанокompозитах).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последние два десятилетия в мировой научной литературе накопилось значительное число публикаций по синтезу и исследованию наночастиц типа “ядро–оболочка”, в которых металлическое ядро окружено графитоподобной оболочкой. Для синтеза таких наночастиц из исходных металл- и углеродсодержащих компонентов использовались различные виды высокоэнергетических воздействий (лазерная абляция, импульсное лазерное воздействие, лазерно-индуцированный пиролиз, детонация, плазма дугового разряда) или термические превращения при выдерживании в области температур 600–850°C. Результаты структурных исследований показывают, что, несмотря на разнообразие различных подхо-

дов к синтезу ИМНЧ, удается получить близкие по структурным параметрам металл-углеродные наночастицы типа “ядро–оболочка” исходя из различных переходных металлов и прекурсоров углерода. Благодаря уникальным свойствам, наночастицы подобного рода могут представить интерес в качестве высокоэффективных катализаторов, адресных переносчиков лекарств, контрастов в МРТ-диагностике, элементной базы электронных и магнитных устройств. Специфика свойств таких наноматериалов стимулирует дальнейшее развитие работ, направленных на углубленное исследование свойств ИМНЧ и совершенствование способов их синтеза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gavrin A., Chien C.* // J. Appl. Phys. 1990. № 67. P. 938. <https://doi.org/10.1063/1.346100>
2. *Bai L., Wan H., Street S.* // Colloids Surf. A. 2009. № 349. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.07.041>
3. *Wintterlin J., Bocquet M.-L.* // Surf. Sci. 2009. V. 603, I. 10–12. P. 1841. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.08.037>
4. *Wang J., Xu F., Jin H., Chen Y., Wang Y.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. I. 14. 1605838. <https://doi.org/10.1002/adma.201605838>
5. *Cui X., Ren P., Deng D., Deng J., Bao X.* // Energy Environ. Sci. 2016. № 9. P. 123. <https://doi.org/10.1039/c5ee03316k>
6. *Fei H., Yang Y., Peng Z., Ruan G., Zhong Q., Li L., Samuel E.L., Tour J.M.* // ACS Appl. Mater. Interfaces.

2015. № 7. P. 8083.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b00652>
7. Локтева Е.С., Качевский С.А., Туракулова А.О., Голубина Е.В., Лунин В.В., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 8. С. 1463. [Rus. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 8. P. 1300–1306].
 8. Herrmann I.H., Grass R.N., Stark W.J. // *Nanomedicine*. 2009. № 4. P. 787.
<https://doi.org/10.2217/nnm.09.55>
 9. Xu Y., Mahmood M., Li Z., Dervishi E., Trigwell S., Zharov V.P., Ali N., Saini V., Biris A.R., Lupu D., Boldor D., Biris A.S. // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. № 43. P. 43102.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/43/435102>
 10. El-Gendy A. // *Magn. Nanostr. Mat.* 2018. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813904-2.00002-4>
 11. Amendola V., Rizzi G.A., Polizzi S., Meneghetti M. // *J. Phys. Chem.:B*. 2005. V. 109. P. 23125.
<https://doi.org/10.1021/jp055783v>
 12. Kwong H.Y., Wong M.H., Leung C.W., Wong Y.W., Wong K.H. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 304.
<https://doi.org/10.1063/1.3457216>
 13. Parka J.B., Jeonga S.H., Jeongb M.S., Kimc J.Y., Cho B.K. // *Carbon*. 2008. V. 46. I. 5. P. 1369.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.05.011>
 14. David B., Pizúrová N., Schneeweiss O., Bezdička P., Morjan I., Alexandrescu R. // *J. Alloys Comp.* 2004. V. 387. P. 112.
 15. Borysiuka J., Grabiasa A., Szczytkob J., Bystrzejewskic M., Twardowskib A., Langec H. // *Carbon*. 2008. V. 46. I. 13. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.011>
 16. Bystrzejewski M., Huczko A., Lange H., Cudzilo S., Kiciński W. // *Diamond Related Mater.* 2007. V. 16. P. 225.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.05.002>
 17. Si P.Zh., Zhang Zh.D., Geng D.Y., You C.Y., Zhao X.G., Zhang W.S. // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 247.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00280-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00280-4)
 18. He Ch., Zhao N., Shi Ch., Du X., Li J. // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 97. P. 109.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.059>
 19. Ziebro J., Lukasiewicz I., Grzmil B., Borowiak E. // *J. Alloys Comp.* 2009. V. 485. P. 695.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.039>
 20. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Аникеева И.В., Исмагилов З.Р., Подьячева О.Ю., Квон Р.И., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. // ХТТ. 2015. № 1. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 1, p. 1].
<https://doi.org/10.7868/S0023117715010089>
 21. Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г., Арбузов А.Б., Талзи В.П., Антоничева Н.В., Дроздов В.А., Запеевалова Е.С., Лихолобов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 65. № 11. С. 2712. [Rus. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 11. P. 2712–2717].
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1640-4>
 22. Кряжев Ю.Г., Запеевалова Е.С., Семенова О.Н. // Рос. Нанотех. 2016. Т. 11. № 7–8. С. 35–39.
 23. Кряжев Ю.Г., Аникеева И.В., Тренихин М.В., Запеевалова Е.С., Семенова О.Н. // ХТТ. 2019. № 5. С. 39. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 5. P. 289–293].
<https://doi.org/10.1134/S0023117719050062>
 24. Кряжев Ю.Г., Запеевалова Е.С., Семенова О.Н., Тренихин М.В., Солодовниченко В.С., Лихолобов В.А. // Физ. пов. и защ. материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 181. [Prot. Met. and Phys.Chem. Surf. 2017. № 2. P. 268–271].
<https://doi.org/10.7868/S0044185617020152>