

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОДЕРЖАНИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Fe–Co В ИК-ПИРОЛИЗОВАННОЙ МАТРИЦЕ ХИТОЗАНА

© 2021 г. Д. В. Биндюг^{a,*}, А. А. Васильев^b, Э. Л. Дзидзигури^a,
М. Н. Ефимов^b, Г. П. Карпачева^b

^a Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, Москва, 119049 Россия

^b Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

*e-mail: denis-bindyug@yandex.ru

Поступило в Редакцию 29 июля 2020 г.

После доработки 21 августа 2020 г.

Принято к печати 31 августа 2020 г.

Методом одновременного формирования биметаллических наночастиц Fe–Co и углеродного носителя на основе пиролизованного хитозана под действием ИК излучения синтезированы металл-углеродные наноконпозиты C/Fe–Co. Исследованы рентгеноструктурные характеристики, морфология и дисперсность наночастиц Fe–Co в наноконпозитах в зависимости от количества внесенных солей металлов. Показано, что с увеличением исходного содержания металлов в прекурсор формируются металлические наночастицы большего размера и более однородного состава твердого раствора Fe–Co. Подробный анализ рентгеновских линий фазы Fe–Co позволил разделить их на несколько фаз твердого раствора на основе объемно-центрированной кубической и гранецентрированной кубической решеток.

Ключевые слова: металл-углеродный наноконпозит, наночастицы Fe–Co, хитозан, ИК излучение

DOI: 10.31857/S0044460X21010169

В середине прошлого века накопленные знания и совершенствующие методы исследований позволили активно развивать области науки, связанные с наноразмерными частицами [1]. Переход к металлическим наночастицам позволил значительно улучшать функциональные характеристики многих материалов [2] или использовать их в медицине [3], охране окружающей среды [4], оптике [5], электронике [6], системах хранения энергии [7] и многих других. Преимущества металлических наночастиц перед массивными частицами обусловлены соотношением их поверхности к объему. Так, на поверхности наночастиц металлов могут проходить химические реакции, обеспечивающие превращение реагентов в желаемый продукт. Одной из самой динамично развивающейся и востребованной областью знаний является катализ [8, 9]. Трудно назвать хоть одну область химической про-

мышленности, не использующую катализаторы на основе металлов. В последнее время материалы на основе наночастиц переходных металлов активно исследуются в качестве катализаторов различных реакций, востребованных нефтехимической промышленностью [10, 11]. Среди химических процессов для получения углеводородов особое место занимает синтез Фишера–Тропша, реакция получения топлива и других ценных углеводородов из монооксида углерода и водорода [12]. Традиционными металлами, показывающими высокую активность при доступной стоимости, являются железо и кобальт. Поэтому разработка методов формирования, исследование структуры и каталитических свойств материалов на основе наночастиц этих металлов является важной задачей.

Несмотря на множество параметров синтеза металлических наночастиц, способы их получе-

Таблица 1. Выход металл-углеродного нанокompозита ИК-ХТ/Fe-Co (1:1) при 700°C

Содержание металла, мас%	Масса компонентов, г	Масса после отжига, г	Выход продукта, %
2	0.6100	0.2003	33
5	0.6249	0.1504	24
8	0.6399	0.1429	22
12	0.6598	0.1220	19
15	0.6748	0.1175	17

ния можно разделить на два способа: физический с помощью лазерной обработки поверхности металла и химический, включающий в себя несколько подвидов [13, 14]. Наиболее распространенным методом синтеза катализаторов на основе металлических наночастиц является нанесение уже сформированных наночастиц металла на приготовленный отдельно носитель, который необходим для стабилизации наночастиц и предотвращения их агломерации [15]. Однако, существуют способы получения катализаторов, которые объединяют стадии формирования металлических наночастиц и носителя для них в одну [16]. Для этого объединяют смешением или совместным растворением углеродсодержащий прекурсор и соединения металлов с последующей термической обработкой, приводящей к образованию металлических наночастиц на углеродном носителе. Кроме этого, различают моно-, би-, три- и мультиметаллические системы. Биметаллические наночастицы имеют ряд преимуществ за счет появления новых свойств [17, 18]. Каталитические или иные функциональные свойства таких систем зависят как от содержания металлов в подобных нанокompозитах, так и от размера наночастиц и других структурных характеристик нанокompозитов.

Ранее нами предложен способ формирования металл-углеродных нанокompозитов, заключающийся в одновременном формировании металлических наночастиц и графитоподобного углеродного носителя на основе карбонизованного

Таблица 2. Содержание металлов в образцах ИК-ХТ/Fe-Co (1:1)

Содержание металла, мас%	Содержание элементов, ат%	
	Fe	Co
2	49	51
5	48	52
8	45	55
12	46	54
15	50	50

полимера [19–21]. Путем совместного растворения полимера и солей металлов достигается равномерное распределение металлических наночастиц в углеродной матрице. Для термообработки материалов использовалось некогерентное инфракрасное излучение, которое имеет большую скорость нагрева образца и обеспечивает значительное сокращение времени синтеза материала, уменьшая время выдержки при заданной температуре до 2 мин. В данной работе предложен способ одновременного синтеза биметаллических наночастиц Fe–Co в условиях пиролиза хитозана – аминополимера, получаемого путем частичного дезацетилирования хитина. Хитин является одним из наиболее распространенных в природе полисахаридов, входит в состав экзоскелета и других скелетных элементов членистоногих, клеточных грибов, водорослей и др. В связи с этим хитин относится к возобновляемым сырьевым ресурсом, и как следствие, его производное – хитозан – является коммерчески доступным аминополимером. Помимо этого, процесс пиролиза хитозана характеризуется меньшим количеством выделения различных токсичных продуктов разложения, а также выделением H_2 и CO , играющие роль восстановителей для солей металлов. Исследовано влияние содержания металлов на структурные характеристики полученных металл-углеродных нанокompозитов.

В соответствии с предложенным методом в условиях нагрева хитозана в присутствии соединений металлов одновременно формируются биметаллические наночастицы Fe–Co и углеродный носитель. При этом восстановлению металлов способствуют продукты пиролиза хитозана (H_2 , CO).

В табл. 1 представлены данные о выходе нанокompозитов исходя из массы компонентов до смешения и после отжига. Видно, что выход продукта снижается с увеличением процентного содержания металлов по отношению к массе хитозана. Можно предположить, что это связано с каталити-

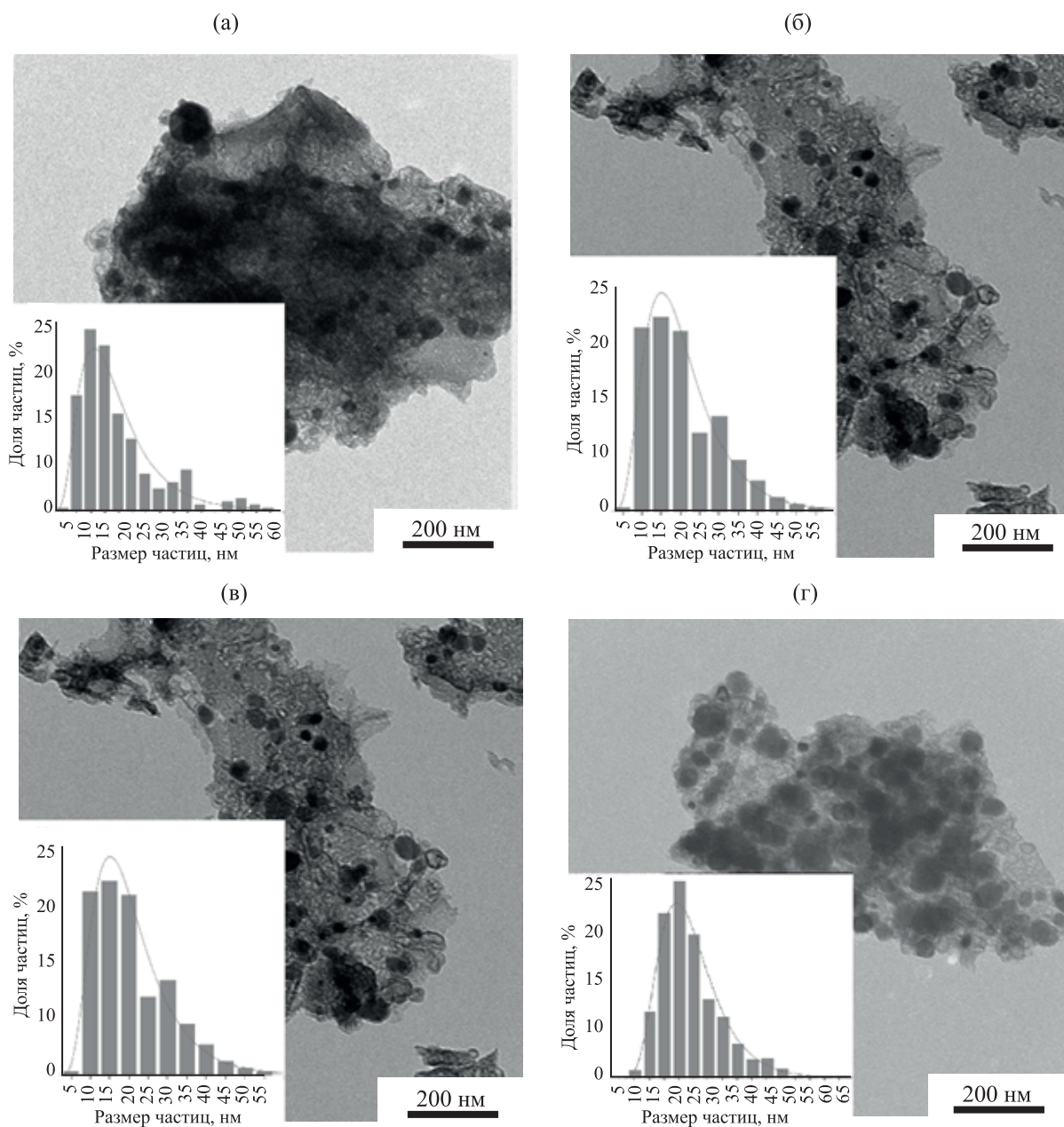


Рис. 1. ПЭМ-Фотографии образцов ИК-ХТ/Fe-Co с содержанием металлов: (а) 5, (б) 8, (в) 12 и (г) 15%.

ческим действием кобальта и железа на разложение хитозана [22].

Элементное картирование выявило, что распределение металлов по объему образцов является равномерным. Также, исходя из спектров образцов, было рассчитано процентное соотношение элементов Fe и Co, результаты которых представлены в табл. 2. Таким образом, элементный анализ подтвердил, что состав образцов близок к заданному, т. е. 1:1.

Методом просвечивающей электронной микроскопии были получены микрофотографии образцов, общий вид которых показан на рис. 1. На фотографиях можно отчетливо различить металлические наночастицы в виде темных включений, распределенных в полупрозрачной углеродной матрице. Одиночные частицы имеют форму, схожую со сферической.

По результатам электронно-микроскопических исследований рассчитаны средние размеры частиц, приведенные в табл. 3. С увеличением содер-

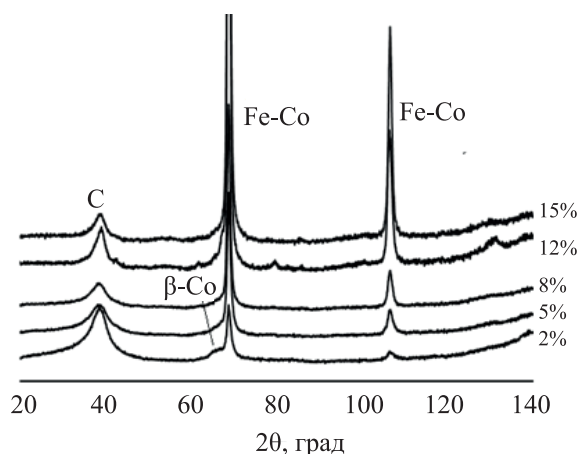


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ИК-ХТ/Fe-Co с различным общим содержанием металлов в материале.

жания металлов наблюдается тенденция к небольшому росту средних диаметров наночастиц.

Гистограммы распределения частиц по размерам, также представленные на рис. 1, описываются логарифмически-нормальным законом распределения, что говорит о росте частиц преимущественно за счет коалесценции.

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов. Для улучшения визуального восприятия

рентгенограммы смещены относительно друг друга на одинаковую величину по оси интенсивности. По результатам качественного рентгенофазового анализа обнаружено, что во всех образцах присутствует объемно-центрированная кубическая фаза, являющаяся, предположительно, твердым раствором Fe-Co, и графитоподобная фаза. Со стороны меньших углов самой интенсивной линии объемно-центрированной кубической фазы ($2\theta \approx 68^\circ$) наблюдается небольшой наплыв, который может быть обусловлен образованием небольшого количества гранецентрированной кубической структуры. В связи с этим был проведен анализ дифракционных линий плоскости отражений (110) фазы Fe-Co в специальной программе для рентгеновского анализа поликристаллов [23]. Результаты разложения представлены на рис. 3.

В результате аппроксимации в образце, содержащем 2 мас% металлов, были обнаружены как объемно-центрированная кубическая фаза твердого раствора Fe-Co на основе железа, так и гранецентрированная кубическая фаза на основе кобальта. В других образцах, помимо гранецентрированной кубической фазы, было обнаружено, что пик отражения основной фазы (объемно-цен-

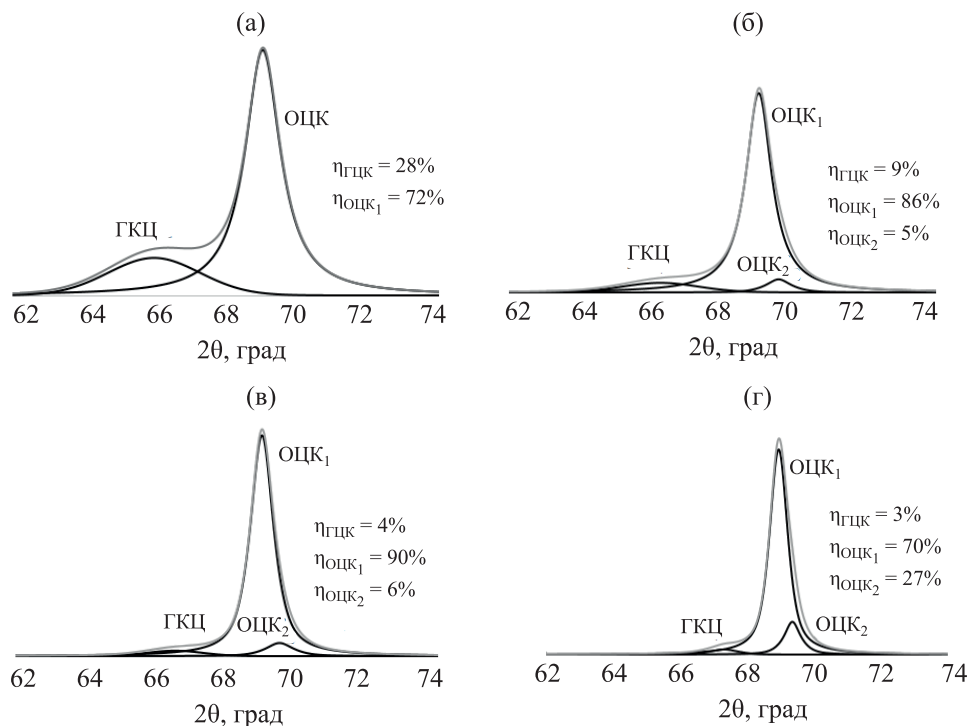


Рис. 3. Разделение пика (110) объемно-центрированной кубической фазы образцов ИК-ХТ/Fe-Co с различным содержанием металлов в материале: (а) 2, (б) 5, (в) 8, (г) 12 мас%.

Таблица 3. Структурные и размерные характеристики твердого раствора Fe–Co

Свойство	Содержание металлов, мас%				
	2	5	8	12	15
Параметр решетки a объемно-центрированной кубической фазы ОЦК ₁ , нм	0.2855	0.2855	0.2853	0.2856	0.2856
Содержание Co в твердом растворе, ат%	50	50	53	48	48
Средний размер областей когерентного рассеяния фазы ОЦК ₁ , нм	8	6	25	32	34
Средний размер областей когерентного рассеяния для фазы ОЦК ₂ , нм	–	15	19	20	–
Средний размер областей когерентного рассеяния для гранецентрированной кубической фазы, нм	4	6	9	13	–
Средний размер частиц, нм	21	23	18	28	27

трированная кубическая фаза ОЦК₁) немного асимметричен, что вызвано присутствием объемно-центрированной кубической фазы ОЦК₂, обогащенной кобальтом. Исключение составил образец с содержанием металлов 15%, где плоскость отражения (110) описывалась одной объемно-центрированной кубической фазой.

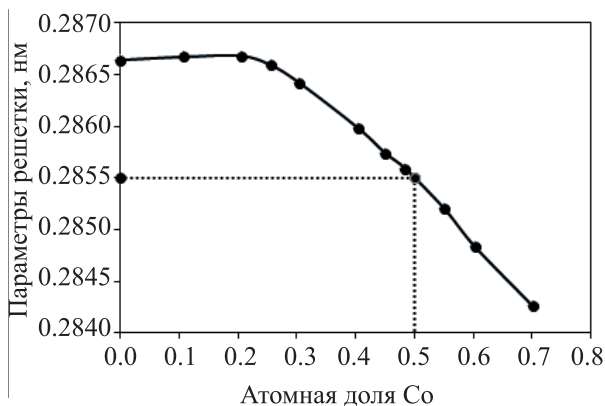
Исходя из полученных результатов был предложен следующий механизм образования наночастиц твердого раствора. Будучи более сильным окислителем, кобальт восстанавливается быстрее железа, поэтому все начинается с образования частиц, обогащенных кобальтом. Вначале будет формироваться гранецентрированная кубическая фаза с содержанием кобальта 75–100%. Затем, по мере восстановления железа и растворения в гранецентрированной кубической решетке кобальта, будет образовываться твердый раствор на основе объемно-центрированной кубической решетки (ОЦК₂), где содержание кобальта по сравнению с железом

пока больше. По мере полного восстановления железа и взаимодействия большого количества частиц друг с другом будут образовываться частицы твердого раствора с содержанием металлов, близкие к составу всей системы Fe:Co = 50:50. Таким образом, неоднородность состава в образцах с содержанием металлов 2–12% может быть связана с тем, что частицам разного состава сложно встретиться друг с другом и образовать частицы одного состава.

По экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний был рассчитан параметр решетки твердого раствора Fe–Co с использованием экстраполяционной функции Тейлора–Синклера [24], результаты расчетов представлены в табл. 3.

На рис. 4 представлена зависимость параметра решетки от содержания кобальта в твердом растворе Fe–Co, основанная на экспериментальных данных [25]. С помощью данной зависимости было показано, что в большинстве образцов твердый раствор содержит примерно 50 ат% Co, что представлено в табл. 3 [26].

На рис. 5 приведены кривые распределения областей когерентного рассеяния по размерам каждой из основных металлических фаз в металл-углеродных нанокompозитах. Средние размеры областей когерентного рассеяния также представлены в табл. 3. Как видно из полученных данных, с увеличением содержания металлов в образцах имеет место тенденция роста среднего размера областей когерентного рассеяния, а также уширения и смещения в область больших значений их распределений.

**Рис. 4.** Оценка содержания кобальта в твердом растворе Fe–Co исходя из зависимости параметра решетки.

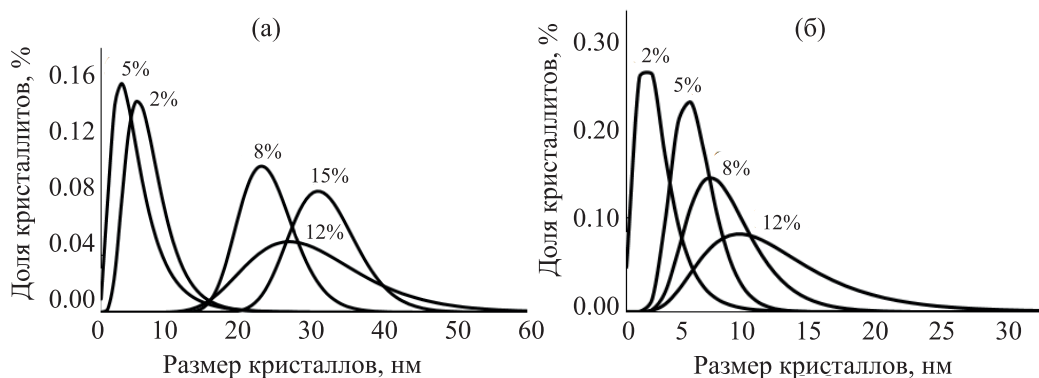


Рис. 5. Распределение кристаллитов по размерам у образцов XT/Fe–Co с различным общим количеством металлов в материале: (а) фазы ОЦК₁, (б) гранецентрированные кубические фазы.

Таким образом, на основании проведенной работы установлено, что в металл-углеродных нанокompозитах формируются биметаллические наночастицы Fe–Co в виде твердого раствора с содержанием примерно 50 мас% Co с параметром решетки 0.2855 нм и средним размером областей когерентного рассеяния от 7 до 31 нм. Путем аппроксимации рентгеновских рефлексов установлено, что наночастицы твердого раствора однородного состава формируются только при содержании металлов 15%. Данные частицы имеют сферическую форму и равномерно распределены в углеродной матрице. Распределение частиц по размерам подчиняется логарифмически-нормальному закону распределения, средний размер частиц варьируется от 18 до 28 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе работы были получены образцы нанокompозитов ИК-XT/Fe–Co с содержанием металлов по отношению к массе полимера, равным 2, 5, 8, 12 и 15% с мольным соотношением Fe:Co = 1:1. В качестве прекурсора углеродной матрицы использовали промышленный хитозан с молекулярной массой 500 кДа, синтезированный щелочным дезацетилированием крабового хитина (степень дезацетилирования ~83%), а также соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В качестве растворителя полимера использовали 2%-ный раствор уксусной кислоты в бидистиллированной воде.

В результате смешения с солями металлов и последующей обработки ультразвуком в течение 15 мин (МЕЛФИЗ-Ультразвук, Россия) для равномерного распределения солей по объему был получен однородный раствор, который, после удаления растворителя, подвергали температурной обра-

ботке при 700°C. Температурную обработку осуществляли в лабораторной установке ИК нагрева в инертной атмосфере азота со временем выдержки при конечной температуре 2 мин. Скорость нагрева составляла 50 град/мин. Температуру контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары. Температурный профиль процесса назначали с помощью программного обеспечения регулятора температуры (Термодат, Россия). Точность регулировки температуры и времени составляла 0.1°C и 1 с соответственно.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ проведен на рентгеновском аналитическом микроскопе РАМ-30μ (Научные приборы, Россия) на вольфрамовом излучении. Фазовый состав изучен на рентгеновском дифрактометре Дифрей-401 (Научные приборы, Россия). Съемка проведена при CrK_α -излучении с фокусировкой по Бреггу–Брентано при напряжении 25 кВ и токе 4 мА. На основании полученных дифрактограмм по методике Селиванова–Смыслова рассчитаны средние размеры и построены распределения областей когерентного рассеяния по размерам [27].

Морфология частиц была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония). На основании результатов измерения размеров наночастиц Fe–Co построены гистограммы распределения частиц по размерам.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feynman R. // J. Microelectromech. Sci. 1992. Vol. 1. N 1. P. 60. doi 10.1109/84.128057
2. Ilyin S.O., Kulichikhin V.G., Malkin A.Y. // Colloid Polym. Sci. 2015. Vol. 293. P. 1647. doi 10.1007/s00396-015-3543-6
3. Evans E.R., Bugga P., Asthana V., Drezek R. // Mater. Today. 2018. Vol. 21. P. 673. doi 10.1016/J.MATOD.2017.11.022
4. Fatehi M.H., Shayegan J., Zabihi M., Goodarznia I // J. Environ. Chem. Eng. 2017. Vol. 5. P. 1754. doi 10.1016/J.JECE.2017.03.006
5. Zhang Y., Wang Y. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 45129. doi 10.1039/C7RA07551K
6. Chung W.-H., Hwang H.-J., Kim H.-S. // Thin Solid Films. 2015. Vol. 580. P. 61. doi 10.1016/J.TSF.2015.03.004
7. Lee C., Kim S.K., Choi J.-H., Chang H., Jang H.D. // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 448. P. 571. doi 10.1016/J.APSUSC.2018.04.147
8. Zhou Z.-Y., Tian N., Li J.-T., Broadwell I., Sun S.-G. // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 4167. doi 10.1039/C0CS00176G
9. Zhou Y., Jin C., Li Y., Shen W. // Nano Today. 2018. Vol. 20. P. 101. doi 10.1016/J.NANTOD.2018.04.005
10. Куликова М.В., Деметтьева О.С., Кузьмин А.Е. // Наногетерогенный катализ. 2018. Т. 3 № 2. С. 140. doi 10.1134/S2414215818020089; Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Kuz'min A.E. // Pet. Chem. 2018. Vol. 58. P. 1237. doi 10.1134/S0965544118140086
11. Чистяков А.В., Цодиков М.В., Чудакова М.В., Губанов М.А., Жарова П.А., Букина З.М., Колесниченко Н.В., Гехман А.Е., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 215. doi 10.7868/S0028242118020144; Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Chudakova M.V., Gubanov M.A., Zharova P.A., Bukina Z.Y., Kolesnichenko N.V., Gekhman A.E., Khadzhiyev S.N. // Pet. Chem. 2018. Vol. 58. P. 258. doi 10.1134/S0965544118030040
12. Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Wyszynski L.M. // Biofuels Eng. 2017. Vol. 2. P. 11. doi 10.1515/bfuel-2017-0002
13. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 3893. doi 10.1021/cr030027b
14. Cid A., Simal-Gandara J. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2020. Vol. 30. P. 1011. doi 10.1007/s10904-019-01331-9
15. Lv J., Ma X., Bai S., Huang C., Li Z., Gong J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 8365. doi 10.1016/J.IJHYDENE.2011.04.122
16. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V., Vasil'kov A.Y. // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 309. P. 628. doi 10.1016/J.CEJ.2016.10.031
17. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 8. С. 718; Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M. // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. P. 718. doi 10.1070/RC2014v083n08ABEH004432
18. Dal Santo V., Gallo A., Naldoni A., Guidotti M., Psaro R. // Catal. Today. 2012. Vol. 197. P. 190. doi 10.1016/J.CATTOD.2012.07.037
19. Ефимов М.Н., Васильев А.А., Муратов Д.Г., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 9. С. 1559; Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. P. 1766. doi 10.1134/s0036024417090096
20. Чудакова М.В., Куликова М.В., Иванцов М.И., Бондаренко Г.Н., Ефимов М.Н., Васильев А.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 431; Chudakova M.V., Kulikova M.V., Ivantsov M.I., Bondarenko G.N., Efimov M.N., Vasil'ev A.A., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Khadzhiyev S.N. // Pet. Chem. 2017. Vol. 57. P. 694. doi 10.1134/S0965544117080023
21. Муратов Д.Г., Васильев А.А., Ефимов М.Н., Карпачева Г.П., Дзидзигури Э.Л., Чернавский П.А. // Физика и химия обработки материалов. 2018. № 6. С. 21; Muratov D.G., Vasilev A.A., Efimov M.N., Karpacheva G.P., Dzidziguri E.L., Chernavskiy P.A. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2019. Vol. 10. P. 666. doi 10.1134/S2075113319030298
22. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973. С. 76.
23. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. Т. 8. С. 16; Shelekhov E.V., Sviridova T.A. // Metal Science and Heat Treatment. 2000. Vol. 42. P. 309. doi 10.1007/BF02471306
24. Taylor A., Sinclair H. // Proc. Phys. Soc. 1945. Vol. 57. P. 126.
25. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наукова думка, 1986. С. 224.
26. Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Муратов Д.Г., Сидорова Е.Н. Пат. 2597935 (2016). РФ.
27. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. // Кристаллография. 1993 Т. 38 № 3 С. 174.

Effect of the Loading of Metal Salts on the Formation of Fe–Co Solid Solution Nanoparticles in the IR Pyrolyzed Chitosan Matrix

D. V. Bindiug^{a,*}, A. A. Vasilev^b, E. L. Dzidziguri^a, M. N. Efimov^b, and G. P. Karpacheva^b

^a National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, 119049 Russia

^b Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: denis-bindyug@yandex.ru

Received July 29, 2020; revised August 21, 2020; accepted August 31, 2020

In this study, metal-carbon nanocomposites were synthesized by the method of the simultaneous formation of bimetallic Fe–Co nanoparticles and carbon support based on pyrolyzed chitosan under the IR radiation. The XRD structural characteristics, morphology and dispersity of Fe–Co nanoparticles depending on the loading of metals in nanocomposites were studied. It has been shown that the increase of the metal salts loading in the precursor leads to the formation of metal nanoparticles of larger size and more homogeneous composition of the Fe–Co solid solution. A detailed analysis of the XRD peaks of the Fe–Co phase made allowed to distinguish them into several phases of a solid solution based on body-centered cubic and face-centered cubic lattices.

Keywords: metal-carbon nanocomposite, Fe–Co nanoparticles, chitosan, IR radiation