

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗИРОВАННОГО ХИТОЗАНА И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Fe–Co

© 2023 г. А. А. Васильев^{1*}, М. Н. Ефимов¹, Д. Г. Муратов¹, Г. П. Карпачева¹

¹ *Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский просп., 29, стр. 2, Москва, 119991 Россия
e-mail: raver.vasiljev@mail.ru

Поступило в редакцию 31 августа 2022 г.

После доработки 30 сентября 2022 г.

Принято к печати 2 октября 2022 г.

Металл-углеродные наноконпозиты, представляющие собой равномерно распределенные в углеродной матрице биметаллические наночастицы Fe–Co, синтезированы путем пиролиза прекурсора на основе хитозана и солей металлов в диапазоне температур 500–800°C. Исследовано изменение структурных характеристик образцов после активации, проведенной в присутствии гидроксида калия. Установлено, что в результате щелочной активации происходит увеличение удельной площади поверхности наноконпозитов до 700 м²/г и размера металлических наночастиц с сохранением фазового состава и морфологии углеродного носителя.

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

DOI: 10.31857/S0044460X23010183, **EDN:** PACJWY

В настоящее время наночастицам металлов уделяется все большее внимание исследователей благодаря проявлению ими новых физико-химических свойств, что обусловлено высокоразвитой поверхностью и проявлению квантово-размерных эффектов [1]. Одной из проблем, с которой сталкиваются при синтезе металлических наночастиц, является их высокая химическая активность, приводящая к быстрому окислению и агрегированию. Для повышения их стабильности разрабатываются специальные методы диспергирования наночастиц металлов на различные носители – оксидный или углеродный. Особое внимание уделяют методам получения и исследованию так называемых металл-углеродных наноконпозитов, свойства которых являются суперпозицией свойств металлической и углеродной составляющих и определяются

как размерами и химическим составом металлических наночастиц, так и структурой углеродной матрицы. Так, металлические наночастицы, состоящие из двух и более компонентов, демонстрируют улучшенные функциональные свойства по сравнению с монометаллическими аналогами [2–4]. Свойства углеродных материалов определяются как морфологией и пористостью, так и наличием функциональных групп на поверхности [5, 6]. Благодаря этому металл-углеродные наноконпозиты обладают широким спектром потенциального применения и перспективны в катализе, сенсорных приложениях, запасании и хранении энергии, в создании радиопоглощающих материалов, биомедицинских технологиях и других приложениях [4, 7–11].

Наиболее распространенные способы получения металлических наночастиц, диспергированных на носителе, заключаются в осаждении металлов на готовые оксидные или углеродные носители или их пропитки солями металлов с последующим химическим восстановлением или высокотемпературным отжигом в течение 2–4 ч [4, 11–16]. Данные способы синтеза обеспечивают возможность регулирования дисперсности и равномерность распределения металлических наночастиц, что особенно важно при использовании таких нанокompозитов в качестве катализаторов различных химических реакций [17]. Однако необходимо отметить, что сильное взаимодействие между наночастицами металлов и оксидными носителями приводит в некоторых условиях к изменению фазового состава активной фазы катализатора и снижению его активности [11, 18]. По сравнению с оксидными, углеродные носители обладают рядом преимуществ, благодаря химической стойкости к кислотным и щелочным средам, высокой термостабильности, низкой стоимости, регулируемой пористости и разнообразию исходных материалов – прекурсоров [19]. Существенным преимуществом углеродных носителей является присутствие поверхностных кислородосодержащих функциональных групп, которые улучшают адсорбцию и диспергирование металлических наночастиц. Кроме того, углеродные носители позволяют извлекать металл из отработанных катализаторов для его повторного использования путем их сжигания на воздухе, что особенно важно для благородных металлов ввиду их высокой стоимости.

Ранее нами предложен оригинальный подход к получению металл-углеродных нанокompозитов, заключающийся в одновременном формировании металлических наночастиц и углеродного носителя. Полученные таким методом металл-углеродные нанокompозиты на основе ИК-пиролизованного хитозана и наночастиц Fe–Co проявили высокую каталитическую активность в реакции Фишера–Тропша [20]. Метод заключался в термической обработке под действием инфракрасного (ИК) излучения прекурсора на основе совместного раствора природного полисахарида хитозана и солей железа и кобальта. Путем варьирования условий синтеза оказалось возможным регулировать дисперсность и состав биметаллических наночастиц,

а также структуру углеродного носителя. Удельная площадь поверхности нанокompозитов, полученных данным методом, как правило, не превышает 300 м²/г. Известно, что высокоразвитая поверхность и пористость углеродного носителя ускоряют диффузию химических реагентов через поры к активным центрам, улучшая теплоотвод, замедляя спекание активной фазы и повышая устойчивость к отравлению [21]. В данной работе предложен способ увеличения удельной площади поверхности готовых металл-углеродных нанокompозитов. Подход заключается в пропитке синтезированных при разных температурах нанокompозитов водным раствором щелочи с последующей термообработкой под действием ИК излучения. Целью настоящей работы являлось исследование влияния стадии щелочной активации на фазовый состав, морфологию, дисперсность и удельную площадь поверхности металл-углеродных нанокompозитов на основе ИК-пиролизованного хитозана и биметаллических наночастиц Fe–Co.

В процессе синтеза металл-углеродных нанокompозитов путем термической обработки прекурсора под действием ИК излучения в хитозане происходят термические превращения, сопровождающиеся выделением различных низкомолекулярных продуктов разложения, в том числе водорода и монооксида углерода, которые способствуют восстановлению металлов. Равномерное распределение солей металлов в совместном растворе обеспечивает гомогенное диспергирование металлических наночастиц в углеродной матрице. Пропитка синтезированного нанокompозита раствором гидроксида калия и последующая термическая обработка приводит к формированию пористого углеродного компонента этого композита. Увеличение пористости обеспечивается присутствием щелочи и ее взаимодействием с углеродом с образованием газообразных продуктов (CO и CO₂) в процессе термообработки [22]. Применение некогерентного ИК излучения в качестве термической обработки обеспечивает значительное сокращение времени синтеза нанокompозитов по сравнению с конвективным методом нагрева. Это обусловлено тем, что энергия отдельных химических связей полимера соизмерима с энергией ИК излучения. В результате это вызывает резонансный эффект, приводящий к снижению энергии активации раз-

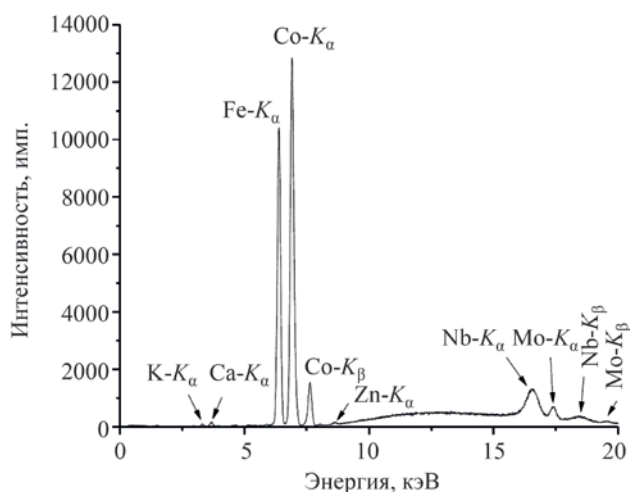


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектр образца ИК-ХТ/Fe-Co 500-а-500.

рыва химических связей [23]. Кроме того, малая инерционность процесса ИК обработки обеспечивает быстрый нагрев и охлаждение образца. Таким образом, время выдержки, необходимое для карбонизации полимера при ИК нагреве, сокращается с 2–3 ч, при конвективном нагреве, до 2 мин. Для демонстрации влияния щелочной обработки на структуру, дисперсность и удельную поверхность нанокompозитов в работе также представлены результаты исследования образцов, полученных без стадии щелочной активации.

Перед началом исследования была произведена съемка фонового спектра с целью исключения элементов, фиксируемых детектором от системы фокусировки прибора. В результате, при расчете со-

става синтезированных образцов не учитывались энергии таких фоновых элементов как Mo, Nb, Ni, Cr, Mn, Cu, Zn, и Ag.

На рис. 1 представлен спектр образца ИК-ХТ/Fe-Co 500-а-500, в табл. 1 приведены результаты элементного анализа всех исследуемых материалов. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что содержание железа и кобальта во всех образцах близко к заданному в составе прекурсора соотношению металлов. Помимо железа и кобальта во всех образцах также обнаружено небольшое содержание кальция, что объясняется присутствием его в исходном полимере [24] и обусловлено условиями получения хитозана. В образцах, подвергнутых щелочной обработке, зафиксировано присутствие калия, что может быть связано с недостаточно полной отмывкой от продуктов реакции щелочи с композитом, либо формированием интеркалированных соединений графита с калием [25].

Для исследования влияния стадии щелочной обработки на фазовый состав и структурные характеристики синтезированных металл-углеродных нанокompозитов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА). На рис. 2 представлены дифрактограммы двух серий образцов ИК-ХТ/Fe-Co Т и ИК-ХТ/Fe-Co Т-а-Т. Для идентификации фаз использовалась база данных PDF-2 международного центра дифракционных данных (ICDD) [26].

По результатам РФА видно, что на всех дифрактограммах присутствуют максимумы в области углов $2\theta = 69^\circ$ и 106.5° , соответствующие фазе твердого раствора Fe-Co на основе объем-

Таблица 1. Результаты элементного рентгенофлуоресцентного анализа

Образец	Содержание элементов, мас%			
	Fe	Co	K	Ca
ИК-ХТ/Fe-Co 500	45.7	52.9	0.0	1.4
ИК-ХТ/Fe-Co 600	45.6	52.8	0.0	1.6
ИК-ХТ/Fe-Co 700	45.7	52.5	0.0	1.8
ИК-ХТ/Fe-Co 800	45.5	52.8	0.0	1.7
ИК-ХТ/Fe-Co 500-а-500	45.6	51.1	1.8	1.5
ИК-ХТ/Fe-Co 600-а-600	45.6	51.4	1.5	1.5
ИК-ХТ/Fe-Co 700-а-700	45.0	50.9	3.2	0.9
ИК-ХТ/Fe-Co 800-а-800	43.8	50.9	4.3	1.0

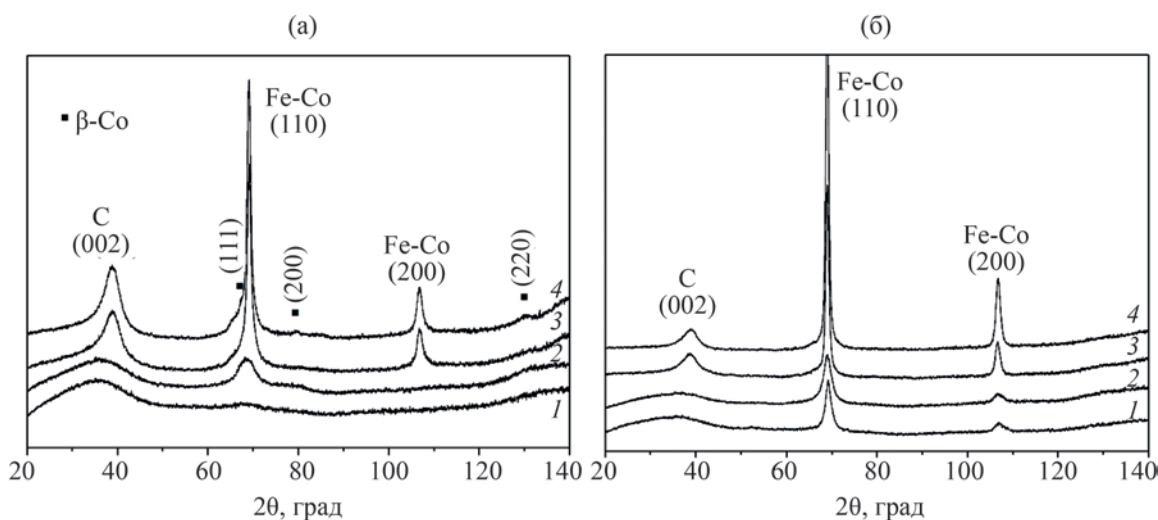


Рис. 2. Дифрактограммы металл-углеродных нанокмпозитов ИК–ХТ/Fe–Co Т (а) и ИК–ХТ/Fe–Co Т-а-Т (б) с температурой синтеза: 1 – 500°C, 2 – 600°C, 3 – 700°C, 4 – 800°C. Сг- K_{α} излучение (λ 0.22909 нм).

ноцентрированной кубической решетки α -Fe. Отсутствие четко выраженных пиков на дифрактограмме нанокмпозита ИК–ХТ/Fe–Co 500 говорит о формировании наночастиц с размерами менее 5 нм, т. е. об их рентгеноаморфности. Увеличение температуры синтеза и щелочная активация нанокмпозитов приводит к увеличению размеров кристаллитов, что выражается в росте интенсивности и сужении дифракционных максимумов.

На дифрактограммах нанокмпозитов также отмечена фаза углерода с максимумом $2\theta \approx 39^\circ$. При низких температурах синтеза нанокмпозитов фаза углерода характеризуется аморфным гало, а при температуре синтеза 700°C появляется четко выраженный максимум, что свидетельствует о формировании графитоподобной структуры углеродного носителя. Этот эффект обусловлен влиянием наночастиц Fe–Co на формирующуюся углеродную матрицу. Известно, что такие металлы как Fe, Co, Ni увеличивает степень графитизации, превращая аморфный углерод в графит [27].

На дифрактограммах образцов, полученных без щелочной активации при температурах синтеза 700 и 800°C, самая интенсивная линия фазы Fe–Co характеризуется наличием небольшой асимметрии, что может быть связано с образованием фазы металлического кобальта. В связи с этим был проведен анализ дифракционных линий пло-

скости отражений (110) фазы Fe–Co в программе для рентгеновского анализа поликристаллов [28]. Результаты разложения до и после щелочной активации представлены на рис. 3. Обнаружено, что небольшая асимметрия пиков отражения основной фазы Fe–Co обусловлена наложением линии от плоскости отражения (100) фазы графита и присутствием небольшого количества гранецентрированной кубической фазы β -Co в образце ИК–ХТ/Fe–Co 800. Межплоскостное расстояние d плоскости (111) фазы β -Co оказалось существенно больше по сравнению с чистым кобальтом (табл. 2), что говорит о том, что гранецентрированная кубическая фаза также представляет собой твердый раствор Fe–Co на основе гранецентрированной кубической решетки β -Co. Видно, что после щелочной активации фаза β -Co исчезает (рис. 3г). Это обусловлено формированием наночастиц твердого раствора Fe–Co более однородного состава, что подтверждено результатами измерения параметров кристаллической решетки (табл. 2).

Параметр решетки a твердого раствора Fe–Co был рассчитан по экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний с использованием экстраполяционной функции Тейлора–Синклера [29]. По построенной кривой изменения периода решетки твердого раствора Fe–Co (рис. S1, см. Дополнительные материалы)

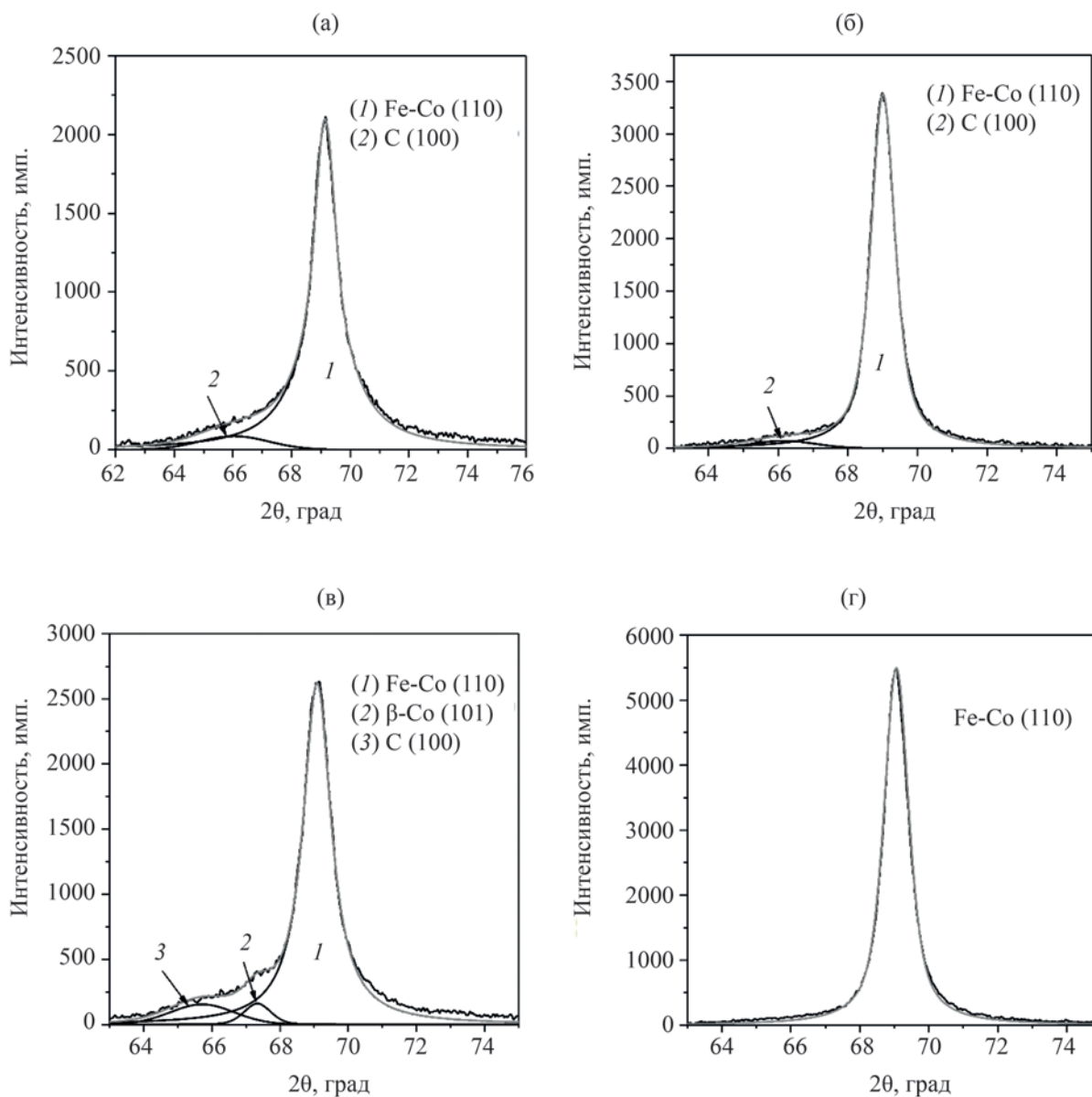


Рис. 3. Результаты разложения плоскости отражения (110) фазы Fe–Co металл-углеродных нанокompозитов до и после щелочной активации: ИК–ХТ/Fe–Co 700 (а), ИК–ХТ/Fe–Co 700-а-700 (б), ИК–ХТ/Fe–Co 800 (в), ИК–ХТ/Fe–Co 800-а-800 (г).

на основе объемноцентрированной кубической решетки α -Fe [30] был оценен состав наночастиц Fe–Co, формирующихся в нанокompозитах. Результаты представлены в табл. 2. Состав твердого раствора оценивался только для фаз, интенсивность пиков которых была достаточна для расчета с высокой точностью межплоскостных расстояний более трех плоскостей отражений.

Из таблицы видно, что во всех исследуемых нанокompозитах наночастицы твердого раствора Fe–

Co формируются с близким к заданному составом. Установлено, что в активированных нанокompозитах состав сплава оказался ближе к эквиатомному. Одним из объяснений такого явления может служить формирование наночастиц большего размера в результате их коалесценции за счет интенсивного взаимодействия щелочи и углеродной матрицы нанокompозитов, приводящего к формированию пористой структуры носителя, облегчающей диффузию металлов. Как следствие, это приводит к

Таблица 2. Структурные и размерные характеристики металл-углеродных нанокompозитов

Образец	Фаза	d , нм ^а	a , нм ^б	Состав твердого раствора Fe:Co, ат%	$D_{ПЭМ}$, нм
ИК–ХТ/Fe–Co 500	–	–	–	–	4
ИК–ХТ/Fe–Co 600	Fe–Co	0.2022	–	–	5
ИК–ХТ/Fe–Co 700	Fe–Co	0.2022	0.2850	42:58	11
ИК–ХТ/Fe–Co 800	Fe–Co	0.2023	0.2850	42:58	12
	β -Co	0.2071	–	–	
ИК–ХТ/Fe–Co 500-а-500	Fe–Co	0.2023	0.2852	45:55	13
ИК–ХТ/Fe–Co 600-а-600	Fe–Co	0.2024	0.2852	45:55	17
ИК–ХТ/Fe–Co 700-а-700	Fe–Co	0.2024	0.2853	47:53	18
ИК–ХТ/Fe–Co 800-а-800	Fe–Co	0.2024	0.2853	47:53	24

^а Межплоскостные расстояния для фаз Fe–Co и β -Co представлены для плоскостей (110) и (111) соответственно. Для α -Fe $d(110)$ 0.2027 нм [26]. Для β -Co $d(111)$ 0.2040 нм [26].

^б Период кристаллической решетки.

уменьшению дискретности по составу от частицы к частице.

Морфологию металл-углеродных нанокompозитов и дисперсность металлических наночастиц исследовали с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На основе анализа полученных микрофотографий были построены гистограммы распределения частиц по размерам, а также определены средние диаметры наночастиц $D_{ПЭМ}$ (табл. 2). Примеры ПЭМ-микрофотографий нанокompозитов в зависимости от условий синтеза и гистограммы распределения частиц по размерам представлены на рис. 4. На всех микрофотографиях отчетливо видны темные включения сферической формы – металлические наночастицы, распределенные в полупрозрачной углеродной матрице. Для каждого образца было проанализировано не менее 1000 частиц, что является достаточным для получения статистически обоснованных результатов. Построенные гистограммы преимущественно описываются логарифмически-нормальным законом распределения, что говорит о росте размеров частиц за счет процесса коалесценции. К увеличению размеров частиц приводит рост температуры синтеза и процесс щелочной активации. Установлено, что после этапа щелочной активации средний размер частиц в нанокompозитах увеличивается в среднем в 2–3 раза. Это обусловлено тем, что щелочная обработка углеродной матрицы приводит к дополнительному ее окислению. Соответственно, при высо-

ких температурах происходит более интенсивное выделение CO и CO₂. Как следствие, диффузия и взаимодействие частиц друг с другом с последующей коалесценцией происходят интенсивнее. Морфология углеродной матрицы металл-углеродных нанокompозитов в процессе щелочной активации сильных изменений не претерпевает и зависит только от температуры синтеза. Материалы, полученные при температурах 500 и 600°C, характеризуются аморфной углеродной матрицей, в которой достаточно равномерно распределены металлические наночастицы. Начиная с температуры 700°C, помимо аморфной составляющей, начинают появляться упорядоченные графитоподобные структуры. Причем повышение температуры синтеза приводит к увеличению доли таких углеродных структур, образованию которых при достаточно высоких температурах способствуют сами металлические наночастицы Fe–Co.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проведено детальное изучение структуры углеродной матрицы нанокompозитов. На рис. 5 показано сравнение КР-спектров исследуемых металл-углеродных нанокompозитов, на которых идентифицированы D, G и 2D полосы. Известно, что КР-спектр графита характеризуется наличием двух узких полос в области ~ 1580 и ~ 2700 см⁻¹ [31]. G полоса в области 1580 см⁻¹ обусловлена колебанием sp^2 -гибридизованных атомов углерода в одной плоскости. Острая 2D полоса при ~ 2700 см⁻¹ указывает на формирование

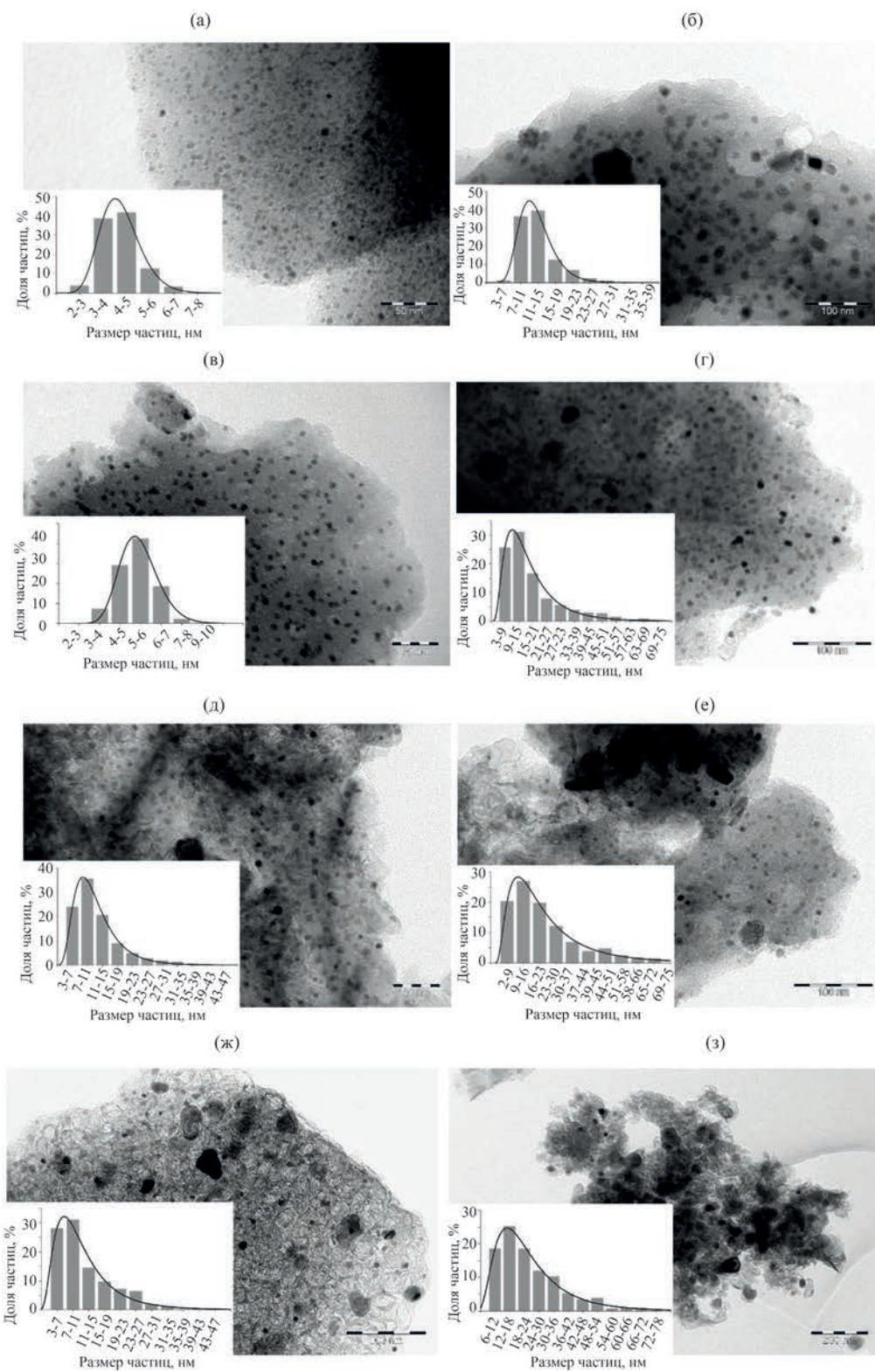


Рис. 4. ПЭМ-Микрофотографии нанокмпозитов до и после щелочной активации: ИК-ХТ/Fe-Co 500 (а), ИК-ХТ/Fe-Co 500-а-500 (б), ИК-ХТ/Fe-Co 600 (в), ИК-ХТ/Fe-Co 600-а-600 (г), ИК-ХТ/Fe-Co 700 (д), ИК-ХТ/Fe-Co 700-а-700 (е), ИК-ХТ/Fe-Co 800 (ж), ИК-ХТ/Fe-Co 800-а-800 (з).

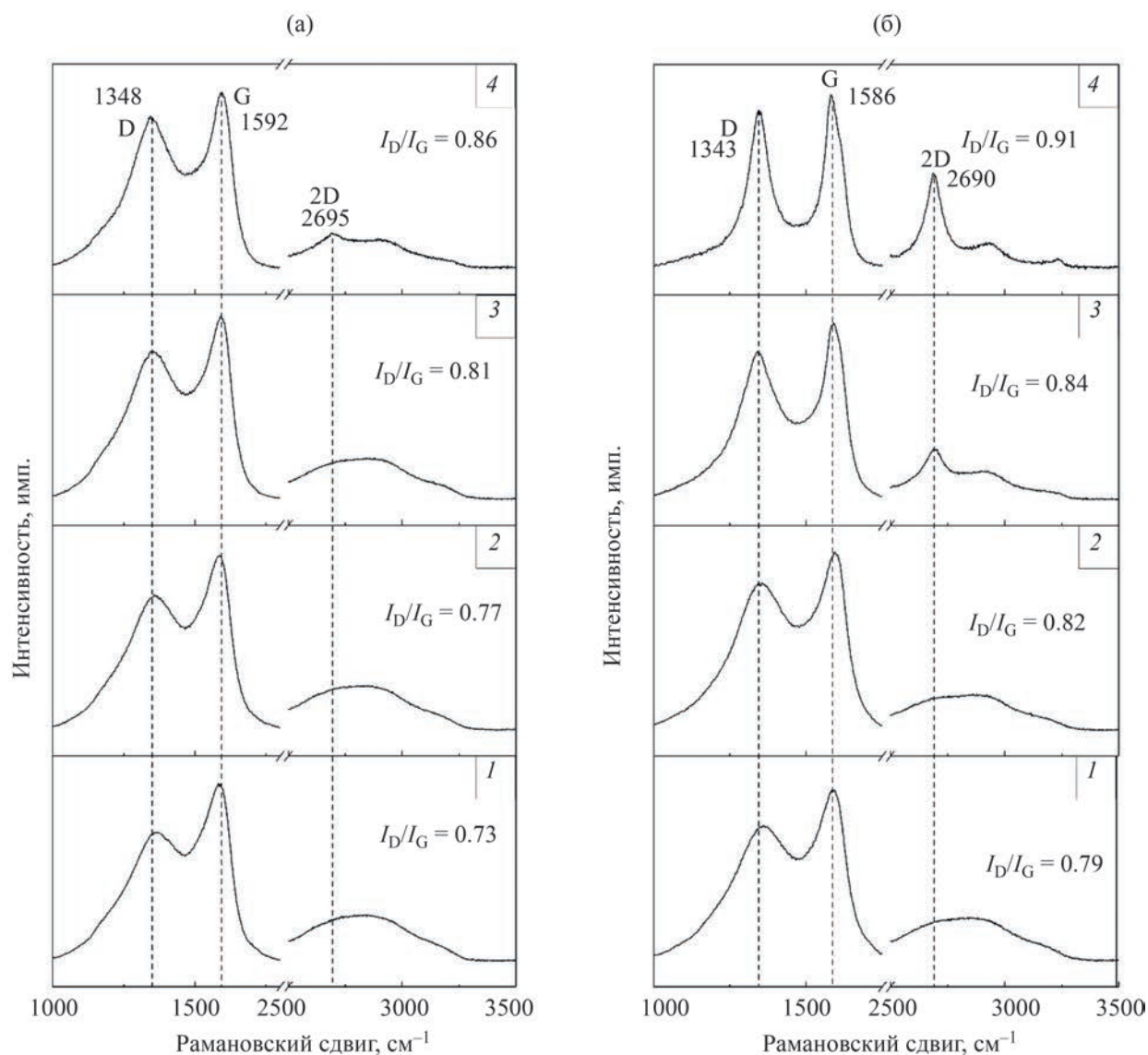


Рис. 5. Спектры КР металл-углеродных нанокмпозитов ИК-ХТ/Fe-Co Т (а) и ИК-ХТ/Fe-Co Т-а-Т (б) с температурой синтеза: 1 – 500°C, 2 – 600°C, 3 – 700°C, 4 – 800°C.

упорядоченных друг относительно друга плоских графитовых слоев, что характерно для упорядоченной структуры кристаллического графита. Для квазиграфитовых форм углерода (активные угли, сажи, стеклоуглерод), характерно появление ещё двух пиков при ~ 1355 и ~ 2950 см^{-1} . Возникновение D полосы на КР-спектре в области ~ 1345 см^{-1} обусловлено наличием дефектных структур – беспорядка в структуре графита, образование окисленных или замещенных атомов углерода с sp^3 -гибридизацией на краях гексагональных углеродных

слоев. Таким образом, наличие на КР-спектрах D и G линий показывает характерные признаки наличия дефектных и графитовых структур. Исследование показало, что соотношение интенсивностей I_D/I_G увеличивается с ростом температуры синтеза. Большее значение соотношения I_D/I_G указывает на большее содержание неупорядоченных или окисленных структур. При этом последнее более вероятно в связи с особенностями термического разложения хитозана [32]. Наряду с этим, появление острой 2D полосы и уменьшение высоты

Таблица 3. Характеристики пористости металл-углеродных нанокompозитов

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
ИК–ХТ/Fe–Co 500	74	0.05	2.8
ИК–ХТ/Fe–Co 600	283	0.17	2.3
ИК–ХТ/Fe–Co 700	296	0.25	3.3
ИК–ХТ/Fe–Co 800	280	0.26	3.7
ИК–ХТ/Fe–Co 500-а-500	465	0.25	0.6
ИК–ХТ/Fe–Co 600-а-600	714	0.38	0.6
ИК–ХТ/Fe–Co 700-а-700	595	0.41	1.1
ИК–ХТ/Fe–Co 800-а-800	352	0.27	1.5

«седла» в области 1500 см⁻¹, говорит об увеличении доли упорядоченных углеродных структур. Сравнение КР-спектров образцов до и после щелочной активации показывает, что последняя приводит к еще большему окислению углеродного носителя и его структуризации.

В табл. 3 представлены характеристики пористости исследуемых нанокompозитов. Методом Брунауэра–Эммета–Теллера установлено, что удельная поверхность неактивированных образцов достигает ~ 300 м²/г. Такая величина удельной поверхности достигается за счет действия солей металлов на пиролизуемый полимер, а именно за счет выделения газообразных продуктов термического разложения нитратов металлов, таких как NO₂ и O₂. В случае щелочной активации удельная площадь поверхности увеличивается относительно исходных нанокompозитов в 1.2–6 раз в зависимости от температуры синтеза. Установлено, что относительное увеличение удельной поверхности уменьшается с ростом температуры синтеза. Наибольшее увеличение удельной поверхности относительно исходного нанокompозита наблюдается для образца, полученного при температуре 500°C. Однако, наибольшей удельной поверхностью характеризуется нанокompозит, полученный при температуре 600°C, которая составляет 714 м²/г. Щелочная активация образца, синтезированного при 800°C, оказалась наименее эффективной. Удельная площадь поверхности увеличилась всего в 1.25 раза. Такая тенденция объясняется тем, что при относительно низких температурах синтеза доля аморфного углерода выше, и взаимодействие с калием и его соединениями протекает более интенсивно.

Таким образом, установлено, что стадия щелочной активации синтезированных при различных температурах нанокompозитов позволяет увеличить удельную площадь поверхности. Это должно способствовать облегчению доступа химических реагентов к каталитически активным центрам и приводить к повышению удельной скорости реакции. Стадия щелочной активации не приводит к существенным изменениям фазового состава и морфологии углеродного носителя, однако влияет на размеры наночастиц Fe–Co. Средние размеры наночастиц Fe–Co после щелочной активации увеличиваются в 2–3 раза с сохранением равномерности их распределения в углеродной матрице. Показано, что щелочная обработка приводит как к структуризации углеродного носителя, так и его окислению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для синтеза металл-углеродных нанокompозитов использовались: хитозан (500 кДа) производства ООО «Био-прогресс» (Россия), полученный путем щелочного дезацетилирования природного сырья – крабового хитина (степень дезацетилирования ~ 83%); гидратированные нитраты железа и кобальта Fe(NO₃)₃·9H₂O и Co(NO₃)₂·6H₂O), гидроксид калия в качестве активирующего агента, бидистиллированная вода и ледяная уксусная кислота.

Металл-углеродные нанокompозиты готовили двумя способами. *а. Термическая обработка прекурсора на основе хитозана и солей металлов под действием ИК излучения.* Совместный раствор полимера и солей металлов получали в водном

2%-ном растворе уксусной кислоты с последующим удалением растворителя при 70°C. Суммарная концентрация металлов составляла 5% относительно массы полимера. Мольное соотношение металлов Fe/Co составляло 1:1. После удаления растворителя в термошкафу полученную пленку измельчали и подвергали предварительной температурной обработке под действием ИК излучения на воздухе при 150°C в течение 15 мин. После этого порошок подвергали основному отжигу под действием ИК излучения в атмосфере азота в диапазоне температур 500–800°C. Полученные данным методом образцы маркируются как ИК-ХТ/Fe–Co Т, где Т – температура основного отжига.

б. Термическая обработка пропитанного водным раствором щелочи готового металл-углеродного нанокompозита ИК-ХТ/Fe–Co Т. Порошок нанокompозита ИК-ХТ/Fe–Co Т, полученного путем пиролиза прекурсора на основе хитозана и солей металлов под действием ИК излучения в диапазоне температур 500–800°C, пропитывали в течение суток в 50 мл водного раствора КОН. Массовое соотношение нанокompозит–КОН составляло 1.5:1. После этого удаляли воду путем сушки в термо- и вакуумном шкафу при 90 и 120°C соответственно до постоянной массы. Далее высушенный порошок подвергали основному отжигу под действием ИК излучения в атмосфере азота в диапазоне температур 500–800°C. С целью исключения влияния температурного фактора на характеристики нанокompозитов и изучения влияния только щелочной обработки температура активации была приведена в соответствие с температурой синтеза нанокompозита ИК-ХТ/Fe–Co Т. Полученные образцы промывали от щелочи дистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушили при 120°C до постоянной массы. Полученные данным методом нанокompозиты маркируются как ИК-ХТ/Fe–Co Т-а-Т, где Т – температура синтеза.

Температурную обработку осуществляли в лабораторной установке ИК нагрева в непрерывном режиме со скоростью нагрева 50 град/мин и временем выдержки при фиксированной температуре 2 мин.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ проводили на рентгеновском аналитическом микроскопе РАМ-30μ (Научные приборы, Россия) при молибденовом излучении. Изучение фазового

состава и структуры нанокompозитов проводили на рентгеновском дифрактометре Дифрей-401 при комнатной температуре при Cr-K_α (λ 0.22909 нм) и Co-K_α (λ 0.17889 нм) излучении. Co-K_α излучение использовали для регистрации на дифрактограмме большего количества пиков твердого раствора Fe–Co с целью определения параметра решетки с высокой точностью. Обработку дифракционных данных проводили с использованием пакета программ (OUTSET, PROFILE) [28]. Микроскопические исследования нанокompозитов проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония). По результатам измерения размеров металлических наночастиц по микрофотографиям построены гистограммы распределения частиц по размерам. Удельную площадь поверхности определяли с использованием метода Брунауэра–Эммета–Теллера по адсорбции азота при –196°C на приборе ASAP 2020N (Micromeritics, США). Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на спектрометре Senterra II (Bruker, Германия) с длиной волны 532 нм и мощностью 0.25 мВт.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Васильев Андрей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3226-9584>

Ефимов Михаил Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7996-474X>

Муратов Дмитрий Геннадьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>

Карпачева Галина Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4582-8226>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН и «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы», а также Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»–ИРЕА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23010183 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mourdikoudis S., Pallares R.M., Thanh N.T.K. // *Nanoscale*. 2018. Vol. 10. P. 12871. doi 10.1039/c8nr02278j
2. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Shilina M.I. // *Catal. Today*. 2021. Vol. 379. P. 50. doi 10.1016/j.cattod.2020.06.061
3. Валецкий П.М., Сульман М.Г., Бронштейн Л.М., Сульман Э.М., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. // *Рос. нанотехнол.* 2009. Т. 4. № 9–10. С. 94; Valetsky P.M., Sulman M.G., Bronstein L.M., Sulman E.M., Sidorov A.I., Matveeva V.G. // *Nanotechnologies in Russia*. 2009. Vol. 4. P. 9. doi 10.1134/S1995078009090092
4. Zaleska-Medynska A., Marchelek M., Diak M., Grabowska E. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. Vol. 229. P. 80. doi 10.1016/j.cis.2015.12.008
5. Wang Y.-J., Fang B., Li H., Bi X.T., Wang H. // *Prog. Mater. Sci.* 2016. Vol. 82. P. 445. doi 10.1016/j.pmatsci.2016.06.002
6. Peng G., Gramm F., Ludwig C., Vogel F. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. Vol. 5. P. 3658. doi 10.1039/C5CY00352K
7. Medina-Cruz D., Saleh B., Vernet-Crua A., Nieto-Argüello A., Lomeli-Marroquin D., Vélez-Escamilla L.Y., Chohula-Díaz J.L., García-Martín J.M., Webster T. In: *Racing for the Surface: Antimicrobial and Interface Tissue Engineering*. Switzerland: Springer Nature, 2020. P. 397. doi 10.1007/978-3-030-34471-9_16
8. Ragothaman M., Mekonnen B.T., Palanisamy T. // *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 253. P. 123405. doi 10.1016/j.matchemphys.2020.123405
9. Afghahi S.S.S., Shokuhfar A. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2014. Vol. 370. P. 37. doi 10.1016/j.jmmm.2014.06.040
10. He Y., Sun W. // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 753. P. 371. doi 10.1016/j.jallcom.2018.04.183
11. Chen Y., Wei J., Duyar M.S., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y., Liu J. // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Vol. 50. P. 2337. doi 10.1039/d0cs00905a
12. Sharma G., Kumar A., Sharma S., Naushad M., Dwivedi R.P., AlOthman Z.A., Mola G.T. // *J. King Saud Univ.-Sci.* 2019. Vol. 31. P. 257. doi 10.1016/j.jksus.2017.06.012
13. Koutsopoulos S., Barfod R., Eriksen K.M., Fehrmann R. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 725. P. 1210. doi 10.1016/j.jallcom.2017.07.105
14. Yang Z.F., Li L.Y., Te Hsieh C., Juang R.-S. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2018. Vol. 82. P. 56. doi 10.1016/j.jtice.2017.11.009
15. Bader N., Ouederni A. // *J. Energy Storage*. 2017. Vol. 13. P. 268. doi 10.1016/j.est.2017.07.013
16. Akbayrak S., Özçifçi Z., Tabak A. // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 546. P. 324. doi 10.1016/j.jcis.2019.03.070
17. Ashik U.P.M., Viswan A., Kudo S., Hayashi J. // *Appl. Nanomater.* 2018. P. 45. doi 10.1016/B978-0-08-101971-9.00003-X
18. Horlyck J., Sara M., Lovell E.C., Amal R., Scott J. // *ChemCatChem*. 2019. P. 1. doi 10.1002/cctc.201900638
19. Lam E., Luong J.H.T. // *ACS Catal.* 2014. Vol. 4. P. 3393. doi 10.1021/cs5008393
20. Vasilev A.A., Ivantsov M.I., Dzidziguri E.L., Efimov M.N., Muratov D.G., Kulikova M.V., Zhilyaeva N.A., Karpacheva G.P. // *Fuel*. 2022. Vol. 310. P. 122455. doi 10.1016/j.fuel.2021.122455
21. Yang Y., Chiang K., Burke N. // *Catal. Today*. 2011. Vol. 178. P. 197. doi 10.1016/j.cattod.2011.08.028
22. Sevilla M., Díez N., Fuertes A.B. // *ChemSusChem*. 2021. Vol. 14. P. 94. doi 10.1002/cssc.202001838.
23. Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G., Baranchikov A.E., Karpacheva G.P. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. Vol. 7. P. 103514. doi 10.1016/j.jece.2019.103514
24. Majekodunmi S.O., Olorunsola E.O., Ofiwe U.C., Udobre A.S., Akpan E. // *J. Coast. Life Med.* 2017. Vol. 5. P. 321. doi 10.12980/jclm.5.2017j7-2
25. Xue R., Shen Z. // *Carbon*. 2003. Vol. 41. N 9. P. 1862. doi 10.1016/S0008-6223(03)00161-1
26. PDF-2. The international center for diffraction data. <http://www.icdd.com/translation/pdf2.html>
27. Esconjauregui S., Whelan C.M., Maex K. // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 659. doi 10.1016/j.carbon.2008.10
28. 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
29. Taylor A., Sinclair H. // *Proc. Phys. Soc.* 1945. Vol. 57. P. 126
30. Ohnuma I., Enoki H., Ikeda O., Kainuma R., Ohtani H., Sundman B., Ishida K. // *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. P. 379
31. Ferreira M.E.H., Moutinho M.V.O., Stavale F., Lucchese M.M., Capaz R.B., Achete C.A., Jorio A. // *Phys. Rev. (B)*. 2010. Vol. 82. doi 10.1103/PhysRevB.82.125429
32. Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N., Kozlov V.V., Dzidziguri E.L., Karpacheva G.P. // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 693. N 1. P. 012002. doi 10.1088/1757-899X/693/1/012002

Effect of Alkaline Activation on the Structural Characteristics of Nanocomposites Based on Carbonized Chitosan and Fe–Co Bimetallic Nanoparticles

A. A. Vasilev^{a,*}, M. N. Efimov^a, D. G. Muratov^a, and G. P. Karpacheva^a

^a *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: raver.vasiljev@mail.ru*

Received August 31, 2022; revised September 30, 2022; accepted October 2, 2022

Metal-carbon nanocomposites consisting of Fe-Co bimetallic nanoparticles uniformly dispersed in the carbon matrix were synthesized by pyrolysis of a precursor based on chitosan and metal salts in the temperature range 500–800°C. The change in the structural characteristics of the samples after activation in the presence of potassium hydroxide was studied. It was found that alkaline activation leads to an increase in the specific surface area of the nanocomposites up to 700 m²/g and in the size of metal nanoparticles, whereas the phase composition and morphology of the carbon support remain unchanged.

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