

УДК 542.06:533.9...15

**Исследование наночастиц со структурой
металлическое ядро – углеродная оболочка,
образующихся при плазмохимическом синтезе
в высокочастотном дуговом разряде**

**И.В. Осипова^а, Г.А. Глущенко^а,
В.Г. Исакова^а, Е.А. Гончарова^{а, б},
А.С. Крылов^а, С.М. Жарков^{а, б},
Э.А. Петраковская^а, Г.Н. Чурилов^{а, б*}**

^а Учреждение Российской академии наук Институт физики
им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН
Россия 660036, Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр.38

^б Сибирский федеральный университет
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79 ¹

Received 2.09.2011, received in revised form 9.09.2011, accepted 16.09.2011

В работе представлены результаты исследования наночастиц со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка. Частицы были получены в потоке углеродно-гелиевой плазмы высокочастотной (66 кГц) дуги при атмосферном давлении. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц показало, что они имеют ядро (никель, железо) диаметром от 20 до 50 нм, покрытое углеродной оболочкой толщиной от 5 до 15 нм. Углеродная оболочка состоит из сферических графитовых слоев с преимущественным расстоянием между графитовыми плоскостями 3.37 Å.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, металлические наночастицы, углеродная оболочка, высокочастотная плазма.

Введение

Металлические наночастицы, характеризующиеся высоким отношением числа поверхностных атомов к числу объемных атомов и достаточно высокой химической активностью, склонны к быстрой деградации в окружающей среде, например, окислению и агрегации. Это ограничивает их практическое применение и затрудняет исследование физических и химических свойств. Стабилизировать металлические наночастицы можно оболочкой из

* Corresponding author E-mail address: Churilov@iph.krasn.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

углерода, оксидов металлов, кварца, титана, оксида бора и полимеров [1-3]. Однако, именно стабилизация углеродом не только предотвращает деградацию частиц в окружающей среде, но и обеспечивает их хорошую биосовместимость в сочетании с высокой поверхностной активностью [4]. Металлические наночастицы, покрытые защитной углеродной оболочкой, могут быть использованы в магнитных жидкостях, сенсорных устройствах, сорбентах водорода, защитных покрытиях, биомедицине и т.д. Наночастицы, содержащие ядро 3d металла (никель, кобальт, железо), представляют особый интерес из-за их магнитных свойств. В литературе хорошо описаны различные способы синтеза наночастиц со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка: дуговой разряд, микроволновый нагрев, радиочастотная тепловая плазма, взрыв, пиролиз, химическое осаждение из паровой фазы, искра и другие [5-9]. Обычно в процессе синтеза металлических наночастиц, покрытых углеродной оболочкой, образуются: углеродные нанотрубки, волокна, луковички, аморфный углерод и металлические частицы. Выделение наночастиц со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка требует применения физических и химических способов очистки.

В этой работе представлены результаты исследования наночастиц со структурой металлическое ядро (никель, железо) – углеродная оболочка, полученных методом плазмохимического синтеза в высокочастотной (66 кГц) дуге атмосферного давления. Выделение наночастиц осуществлялось по стандартной методике химического способа очистки, путем кипячения в азотной и соляной кислотах.

Экспериментальная часть

Углеродный конденсат, содержащий никель и железо, получен в углеродно-гелиевой плазме высокочастотной (66 кГц) дуги при атмосферном давлении гелия. Установка для синтеза углеродного конденсата подробно описана нами ранее [10]. Допирующее вещество забивалось в осевое отверстие одного из графитовых электродов. Использовались высокодисперсные порошки: никель (Ni – 98,6 % вес.) с размером частиц 0,5 мкм и железо (Fe – 98,7 % вес.) с размером частиц 60 мкм. Соотношение вводимого в плазму допирующего вещества (никель, железо) и углерода составляло 1:7. По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание допирующих веществ в углеродных конденсатах было равным: при введении Ni – 1,5 % вес. и при введении Fe – 6 % вес. Выделение наночастиц со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка осуществлялось путем кипячения углеродного конденсата в концентрированной азотной кислоте в течение 3,5 ч, далее образовавшийся осадок обрабатывали соляной кислотой и отмывали водой от соли. Содержание допирующих веществ в выделенных наночастицах при введении Ni составило 10,6 % вес., при введении Fe – 5,8 % вес.

Структура и состав образцов исследовали методами: порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-4, Cu K α), рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр Bruker Pioneer S4), комбинационного рассеяния (КР) (Horiba Jobin Yvon T64000, длина волны лазерного возбуждения 514,5 нм), электронного магнитного резонанса (Фурье-спектрометр Elexus E580 Bruker). Изображение образцов было получено на сканирующем электронном микроскопе с полевой эмиссией JEOL JSM-7001F.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены электронно-микроскопические изображения никелевых частиц, покрытых углеродной оболочкой. Частицы имеют металлическое ядро диаметром от 20 до 50 нм и углеродную оболочку толщиной от 5 до 15 нм. Углеродная оболочка состоит из сферических графитовых слоев.

На рентгенограмме частиц никеля, покрытых углеродной оболочкой, присутствуют дифракционные максимумы для $2\Theta=44.4, 51.8$ и 76.4° , соответствующие кубической структуре никеля, и дифракционные максимумы для $2\Theta=26.4, 42.4$ и 44.5° , соответствующие гексагональной структуре графита (рис. 2-1). Однако, помимо дифракционного максимума от плоскости графита (002) на 26.4° , соответствующего межслоевому расстоянию 3.37 \AA , наблюдаются дифракционные максимумы меньшей интенсивности ($25.7, 24.8, 24.2, 23.8$ и 23.2°), соответствующие увеличенному межслоевому расстоянию ($3.45, 3.58, 3.67, 3.74$ и 3.82 \AA). На рентгенограмме частиц железа, покрытых углеродной оболочкой, присутствуют дифракционные максимумы для $2\Theta=44.7, 65.1$ и 82.4° , соответствующие кубической структуре железа, и дифракционные максимумы, соответствующие гексагональной структуре графита, так же как в случае никелевых наночастиц (рис. 2-2). Наблюдаются дифракционные максимумы от плоскости графита (002) меньшей интенсивности ($25.8, 25.3, 24.3$ и 23.5°), соответствующие увеличенному межслоевому расстоянию ($3.45, 3.52, 3.65$ и 3.78 \AA).

Исследования, выполненные методом комбинационного рассеяния, позволили определить степень графитизации углерода в наночастицах. КР-спектры частиц железа и никеля, покрытых углеродной оболочкой, помимо G-полосы (1580 см^{-1}), соответствующей тангенциальным колебаниям атомов углерода, находящихся на графитовой плоскости, содержат D-полосу (1350 см^{-1}), характеризующую наличие дефектов в графитовых плоскостях (рис. 3). Присутствие D-полосы в КР-спектрах наночастиц со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка объясняется наличием беспорядка или дефектных частей (углы и края). Отношение I_D/I_G для частиц

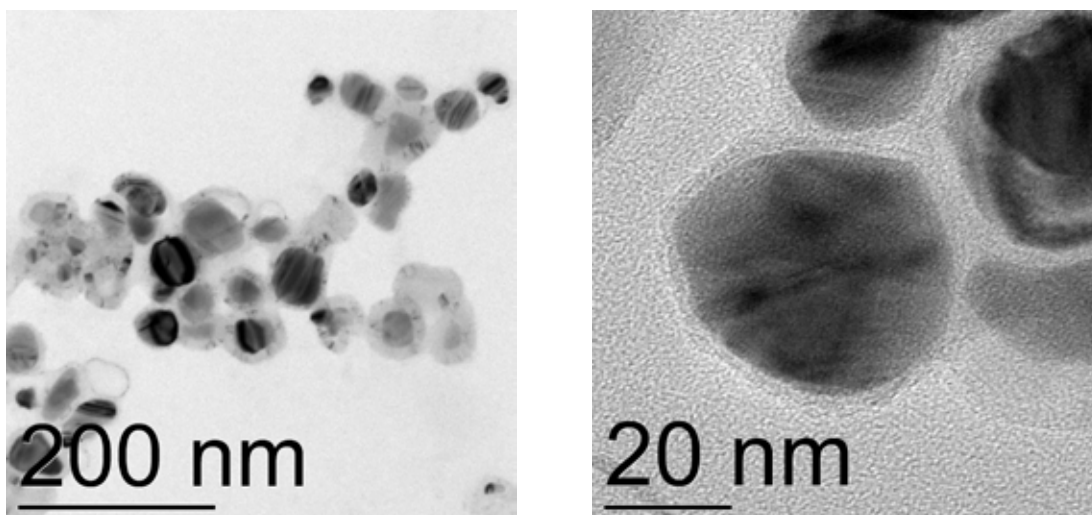


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения никелевых наночастиц, покрытых углеродной оболочкой с разным увеличением

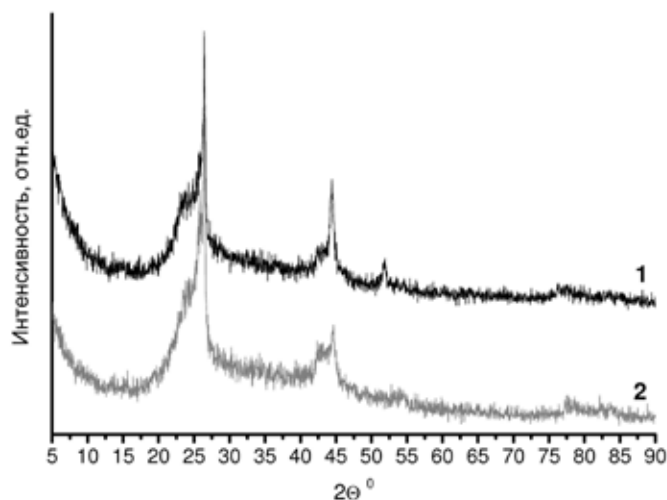


Рис. 2. Рентгенограммы частиц никеля (1) и железа (2), покрытых углеродной оболочкой

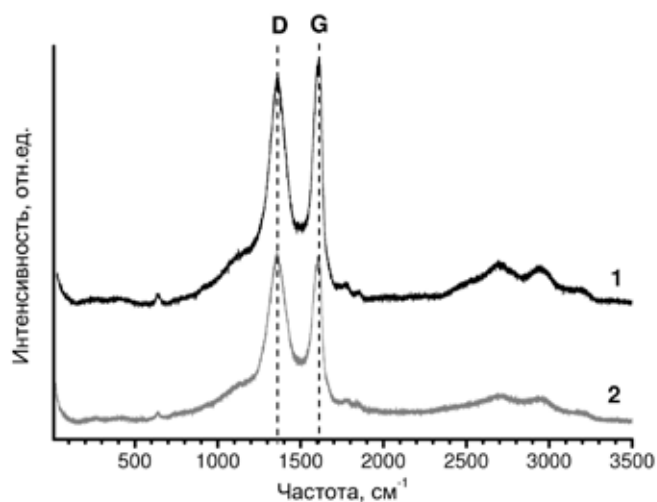


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния частиц никеля (1) и железа (2), покрытых углеродной оболочкой

никеля и железа, покрытых углеродной оболочкой, составило 1,06 и 1,00, соответственно, что сопоставимо с литературными данными для металлических частиц (никель, железо, кобальт), покрытых углеродной оболочкой, полученных методом искрового синтеза [9].

Для частиц никеля и железа, покрытых углеродной оболочкой, наблюдаются несимметричные линии электронного магнитного резонанса, что может быть обусловлено размерной анизотропией частиц (рис. 4). Температурные зависимости линий электронного магнитного резонанса показали, что частицы никеля проявляют суперпарамагнитные свойства, а железа – ферромагнитные. g-Фактор углеродного радикала в образце, содержащем никелевые частицы, составил 2,0034, а содержащем железные частицы – 2,0008.

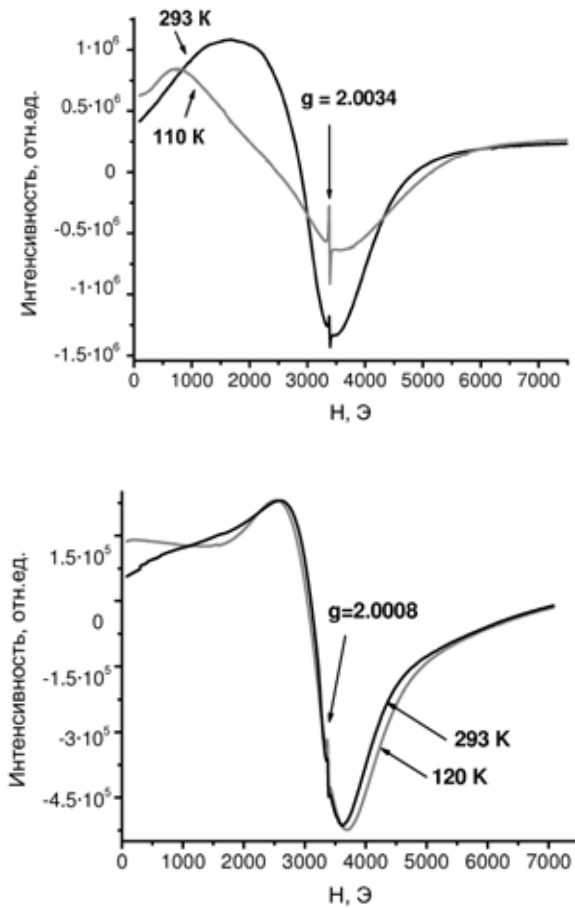


Рис. 4. Спектры магнитного резонанса частиц никеля (а) и железа (б), покрытых углеродной оболочкой

Заключение

В работе представлены результаты исследования наночастиц со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка, полученных методом плазмохимического синтеза в высокочастотной (66 кГц) дуге атмосферного давления. Суперпарамагнитные частицы никеля и ферромагнитные частицы железа имеют металлическое ядро диаметром от 20 до 50 нм и углеродную оболочку толщиной от 5 до 15 нм. Углеродная оболочка состоит из сферических графитовых слоев с преимущественным расстоянием между графитовыми плоскостями 3.37 Å. Результаты, полученные методами рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния, показали, что выделенные после химической обработки частицы никеля и железа покрыты графитовой оболочкой с малым количеством дефектов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 09-03-00383-а).

Список литературы

1. Fung K.K., Qin B., Zhang X.X. Passivation of alpha-Fe nanoparticle by epitaxial gamma-Fe₂O₃ shell. Materials Science and Engineering A. 2000. V. 286. P. 135-138.

2. Zhang X.F., Dong X.L., Huang H., Lv B., Zhu X.G., Lei J.P., Ma S., Liu W., Zhang Z.D. Synthesis, growth mechanism and magnetic properties of SiO₂-coated Co nanocapsules. *Acta Materialia*. 2007. V. 55. P. 3727-3733.
3. Zhu L., Ma J., Jia N., Zhao Y., Shen H. Chitosan-coated magnetic nanoparticles as carriers of 5-Fluorouracil: Preparation, characterization and cytotoxicity studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2009. V. 68. P. 1-6.
4. Xu Z.P., Zeng Q.H., Lu G.Q., Yu A.B. Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery. *Chemical Engineering Science*. 2006. V. 61. P. 1027-1040.
5. Dravid V.P., Host J.J., Teng M.H., Elliott B.R., Hwang J.-H., Johnson D.L., Mason T.O., Weertman J.R. Controlled-size nanocapsules. *Nature*. 1995. V. 374. P. 602.
6. Jacob D.S., Genish I., Klein L., Gedanken A. Carbon-coated core shell structured copper and nickel nanoparticles synthesized in an ionic liquid. *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. N 36. P. 17711-17714.
7. Wu W., Zhu Z., Liu Z., Xie Y., Zhang J., Hu T. Preparation of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method. *Carbon*. 2003. V. 41. N 2. P. 317-321.
8. Wang J.N., Zhang L., Yu F., Sheng Z.M. Synthesis of carbon encapsulated magnetic nanoparticles with giant coercivity by a spray pyrolysis approach. *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. N 8. P. 2119-2124.
9. Byeon J.H., Park J.H., Yoon K.Y., Hwang J. Ambient spark generation to synthesize carbon encapsulated metal nanoparticles in continuous aerosol manner. *Nanoscale*. 2009. V. 1. P. 339-343.
10. Churilov G.N. Synthesis of fullerenes and other nanomaterials in arc discharge. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2008. V. 16. P. 395-403.

Investigation of Nanoparticles with Metallic Core-Carbon Shell Structure Created at Plasma-Chemical Synthesis in High Frequency Arc Discharge

**Irina V. Osipova^a, Gariy A. Glushchenko^a,
Viktoriya G. Isakova^a, Elena A. Goncharova^{a, b},
Alexander S. Krylov^a, Sergey M. Zharkov^{a, b},
Eleonora A. Petrakovskaya^a and Grigory N. Churilov^{a, b}**

^a *L.V. Kirensky Institute of Physics SB RAS
50/38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^b *Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The results of investigations of nanoparticles with metallic core-carbon shell structures are presented in the work. They were created in the flow of carbon-helium plasma of high frequency (66 kHz) arc at the atmospheric pressure. The electron microscopy micrograph of the nanoparticles showed that they have core (nickel, iron) diameter from 20 to 50 nm covered by the carbon shell of thickness from 5 to 15 nm. The carbon shell consists of spherical graphitic layers with preferred distance 3.37 Å between graphitic layers.

Keywords: plasma-chemical synthesis, metallic nanoparticles, carbon shell, high frequency plasma.
