

УДК 621.762

Получение кобальтсодержащих (металлических, оксидных) наночастиц методом сольвотермолиза

**С.В. Сайкова^а, Г.Л. Пашков^б,
М.В. Пантелеева^б, Е.В. Линок^б, И.В. Королькова^б**

^а *Сибирский федеральный университет*

Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б *Институт химии и химической технологии СО РАН,*

Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24¹

Received 06.09.2012, received in revised form 13.09.2012, accepted 20.09.2012

Изучен процесс синтеза сольвотермического разложения $\text{Co}(\text{OH})_2$ в различных органических средах: октаноле и минеральных маслах. Показано, что состав продуктов термодеструкции сильно зависит от природы среды сольвотермолиза и условий получения прекурсора. В ходе проведенного исследования был разработан новый способ получения наночастиц металлического кобальта (120-125 нм), стабилизированных тонкой пленкой углерода, а также его оксидов. Полученные продукты изучены методами ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии, РФЭС, рентгенофазового, химического и термического анализа.

Ключевые слова: кобальт, гидроксид кобальта (II), сольвотермолиз, наночастицы.

В XXI веке материалы, содержащие частицы диаметром менее 100 нм, привлекают большое внимание ученых. Известно, что наночастицы обладают уникальными физическими, электрохимическими и каталитическими свойствами, что открывает широкие возможности для их применения. В частности, наночастицы кобальта используются для создания катализаторов, магнитных устройств записи, композитов, носителей биопрепаратов [1].

В настоящее время одним из новых подходов к синтезу наночастиц является использование твердофазных нанореакторов на основе слоистых гидроксидов переходных металлов, в качестве которых мы выбрали α -модификацию гидроксида кобальта (II). α -модификацию гидроксида кобальта (II) очень трудно получить традиционным способом – обменной реакцией солей кобальта с аммиаком или щелочью – при небольшом избытке осадителя образуются основные соли. Ранее [2, 3] нами был разработан способ получения α -модификации гидроксида кобальта (II), в котором в качестве реагента-осадителя используется анионит АВ-17-8 в ОН-форме. α -модификация гидроксида кобальта представляет собой слоистый материал, состоящий из положительно заряженных гидроксидных слоев, анионов и молекул воды, на-

* Corresponding author E-mail address: ssai@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

ходящихся в межслоевом пространстве, которые могут легко обмениваться на другие анионы и молекулы. Введением частиц «гостей» в слои исходного вещества можно получить новый материал с заданными физическими и химическими свойствами, при этом реакционная зона ограничена гидроксидными слоями, что создает условия для синтеза нанофазы, сходные с условиями синтеза в двухмерном нанореакторе. Этот процесс называется интеркаляцией. Интеркаляция больших молекул, например додецилсульфата натрия, в межслоевое пространство слоистого материала увеличивает его, тем самым облегчая внедрение молекул органического растворителя [4].

Молекулы растворителя встраиваются между слоями, снижая силы взаимодействия слоев, что в конечном итоге приводит к расщеплению слоев исходного гидроксида (деламинация). Это облегчает дальнейший процесс образования наночастиц. Мы объединили стадии расщепления слоев и температурного разложения гидроксидных материалов, используя органические среды, имеющие высокую температуру кипения.

Экспериментальная часть

В работе использовали гелевый сильноосновный анионит АВ-17-8 в ОН-форме, имеющий высокий доннановский потенциал, препятствующий проникновению катионов в фазу сорбента. Методика перевода анионита в ОН-форму подробно описана в [5].

В типичной методике синтеза интеркалированного додецилсульфатом натрия α -Co(OH)₂ массу анионита рассчитывали по формуле

$$m_{a-ma} = \frac{C_{CoAn} \cdot V_{CoAn} \cdot 2}{COE}, \quad (1)$$

где C_{CoAn} – концентрация исходного раствора кобальта, V_{CoAn} – объем раствора кобальта. Далее навеску анионита в ОН-форме приводили в контакт с раствором 0,25 М раствором соли Со (II) (25 мл) и интеркалянта (25 мл 0,25 М) при комнатной температуре на сутки (первые три часа реакционная смесь перемешивается на шейкере). Анионит отделяли с помощью сита (диаметр отверстий 0,25 мм), осадок центрифугировали, промывали водой и высушивали при 80 °С.

Сольвотермическое разложение интеркалированного додецилсульфатом натрия Со(OH)₂ в масле проводили следующим образом. Навеску полученного по вышеуказанной методике интеркалированного α -Со(OH)₂, помещенную в термостойкую колбу, заливали маслом из расчета 15 мл масла¹ на 0,5 г прекурсора. Содержимое колбы нагревали при T = 400 °С с обратным холодильником в течение 15 ч. Далее смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок отделяли от масла методом декантации, промывали (с последующим центрифугированием) небольшими порциями гексана (не менее 10-15 раз) и высушивали при температуре 80 °С.

Фазовый состав образцов идентифицировали, используя рентгенографический анализ (дифрактометр рентгеновский X'Pert PRO PIXcel фирмы PANalytical, излучение CuK α , длина волны 1,5405980 Å), вращение образца вокруг нормали к его плоскости. Дифракционные измерения регистрировали с углом 2 Θ .

¹ В работе использовали: масло вакуумное марки ВМ-6 (ТУ 38.401-58-3-90), индустриальное И-40 (ГОСТ 20799-88) и трансформаторное ГК (ТУ 38.1011025-85).

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра Vector 22 фирмы Bruker, погрешность по частоте $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} , а электронной микроскопии – с помощью Hitachi S5500.

Обсуждение результатов

Расщепление интеркалированных слоистых гидроксидов нужно проводить в органических растворителях вследствие высокой плотности заряда слоев гидроксида. Молекула растворителя встраивается между слоями, увеличивая межслоевое расстояние, снижая силы взаимодействия слоев. Для проведения процесса сольвотермолиза в качестве слоистого материала выбрали $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, интеркалированный додецилсульфатом натрия. Основываясь на литературных данных, в качестве растворителя выбрали октанол ($T_{\text{кип}} = 194,5 \text{ }^\circ\text{C}$), но мы экспериментально установили, что в октанол не происходит полного термического разложения интеркалированного $\alpha\text{-Co(OH)}_2$. Для увеличения температуры сольвотермолиза в качестве органического растворителя применяли углеводородные масла различных марок. Масла представляют собой в основном насыщенные углеводороды и содержат очень незначительное количество непредельных.

По данным РФА, в образцах, полученных в индустриальном и вакуумном маслах, присутствует фаза металлического Co, продукт сольвотермолиза в трансформаторном масле представляет собой CoO (рис. 1). Аморфная фаза, имеющаяся во всех образцах, вероятно, является неразложившимся гидроксидом кобальта.

На ИК-спектрах (рис. 2) образцов, полученных в маслах И-40 и ВМ-6, наблюдается пик при 3433 см^{-1} , относящийся к валентным колебаниям OH-групп гидроксида. Полосы поглощения

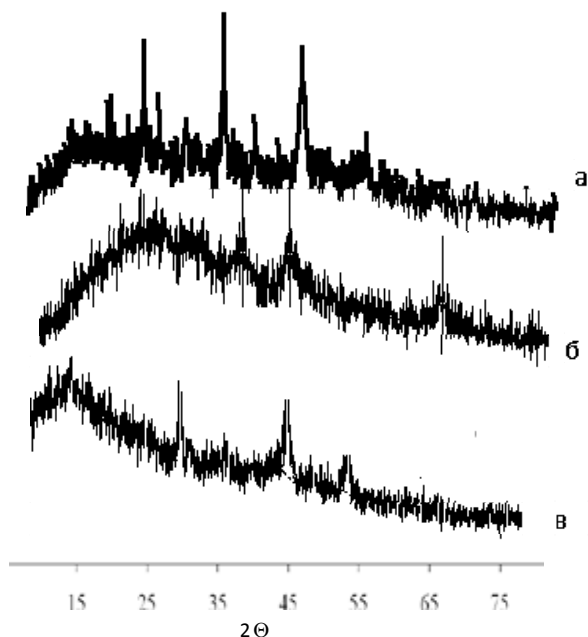


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов сольвотермолиза интеркалированного гидроксида кобальта (II) в вакуумном (а), индустриальном (б) и трансформаторном (в) маслах

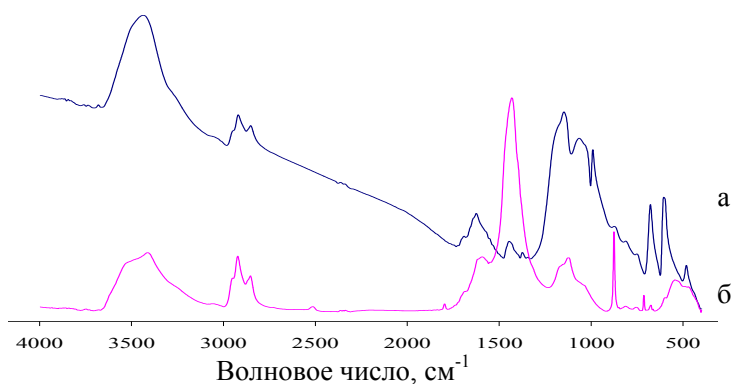


Рис. 2. ИК-спектры образцов, полученных в маслах VM-6 (а) и И-40 (б)

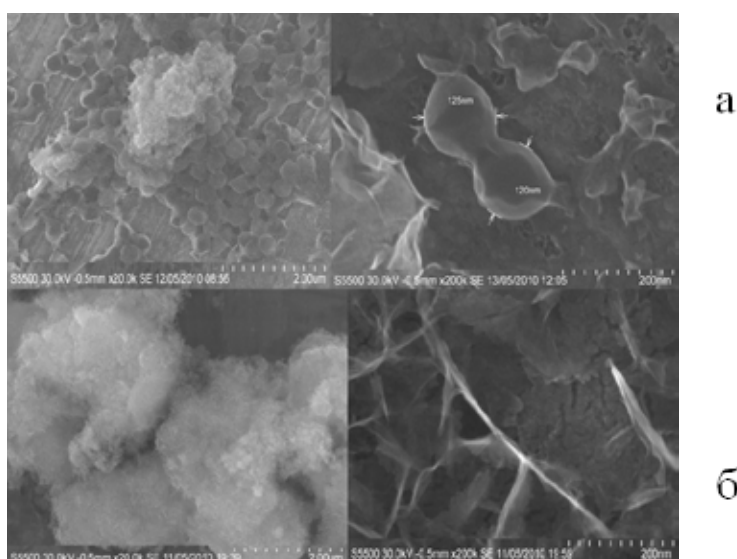


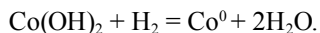
Рис. 3. Микрофотографии продуктов сольвотермолиза, полученных в вакуумном (а) и индустриальном (б) маслах

при 600 см^{-1} (рис. 2а) относятся к колебаниям связи Co-O [6]. Остальные полосы поглощения относятся к различным колебаниям связей в алканах, что позволяет говорить о присутствии органической фазы в исследуемых образцах.

По данным электронно-микроскопического исследования (рис. 3) частицы образцов, полученных с помощью масел И-40 и VM-6, существенно отличаются по морфологии. В частности, в вакуумном масле частицы получаются сферическими, практически одинакового размера 120-125 нм. В индустриальном масле частицы представляют собой глобулы, состоящие из тонких сросшихся пластинок и иголок. Вероятно, частицы покрыты оболочкой углерода, что и помогает избежать окисления металлического кобальта.

Как сказано выше, масла – это смесь насыщенных углеводородов, поэтому они стабильны до температуры $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, выше которой как в присутствии, так и в отсутствие кислорода начина-

ется цепной радикальный процесс [7], в ходе которого высвобождается водород, являющийся восстановителем гидроксида кобальта:



Известно, что наночастицы кобальта пирофорны и самопроизвольно возгораются на воздухе при комнатной температуре. Образование защитной оболочки на каждой наночастице (капсулирование) является распространённым методом защиты и стабилизации наночастиц. Чаще всего в качестве защитного покрытия используют углерод [8, 9]. Покрытые углеродом магнитные наночастицы находят применение в качестве сред для записи информации, как магнитные тонеры в ксерографии, магнитные чернила, контрастные агенты для магниторезонансных изображений и т.п. Если после компактирования таких порошков сохраняются наноразмерные магнитные частицы, то такие материалы могут служить прекрасными исходными компонентами для приготовления высокоэнергетических постоянных магнитов [10].

Итак, были получены кобальтсодержащие наночастицы, стабилизированные углеродной пленкой, в минеральных маслах путем сольвотермического разложения интеркалированного гидроксида кобальта (II).

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта Минобрнауки 02.740.11.0269.

Список литературы

- [1] Tarasov K.A., Isupov V.P., Bokhonov B. B. Formation of nanosized metal particles of cobalt, nickel, and copper in the matrix of layered double hydroxide // Journ. of materials synthesis and processing. 2000. Vol. 8. № 1. P. 21-27.
- [2] Пантелеева М.В., Пашков Г.Л., Сайкова С.В. Анионообменный синтез гидроксида кобальта // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 57-60.
- [3] Фабинский П.В., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. Синтез основного карбоната кобальта (II) с помощью анионита АВ-17-8 в ОН- форме // Химия и химическая технология. 2005. Т. 48, № 8. С. 1232-1243.
- [4] Nethravathi C., Ravishankar N., Rajamathi M. Nanocomposites of α -hydroxides of nickel and cobalt by delamination and co-stacking: Enhanced stability of α -motifs in alkaline medium and electrochemical behavior // Journ. Power Sources. 2007. № 172. P. 970–974.
- [5] Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Г.Л. Пашков. Определение оптимальных условий ионообменного синтеза гидроксида кобальта (II) с помощью анионита АВ-17-8 в ОН- форме // ЖПХ. 2002. Т. 75, № 11. С. 1823-1826.
- [6] Михайленко Ю.А. Ик-спектроскопическое исследование комплекса кобальта (III) с моноэтаноламином // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 93-95.
- [7] Липштейн Р.А. Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983, 296 с.
- [8] Jiao J., Seraphin S., Wang X. Preparation and properties of ferromagnetic carbon-coated Fe, Co, and Ni nanoparticles // J. Appl. Phys. 1996. V.80. P. 103-108.
- [9] McHenry M.E., Majetich S.A., Artman J.O. Superparamagnetism in carbon-coated Co particles produced by the Kratschmer carbon arc process // Phys. Rev. B. 1994. Vol.49. P. 11358-11363.

[10]Lee J-K., Choi S. Synthesis and Surface Derivatization of Processible Co Nanoparticles // Bull. Korean Chem. Soc.2003. Vol. 24. № 1. P. 32-36.

Synthesis of Cobalt Nanoparticles by Solvothermal Process

**Svetlana V. Saikova^a,
Gennady L. Pashkov^b, Marina V. Panteleeva^b,
Yelena V. Linok^b and Irina V. Korolkova^b**

^a *Siberian Federal University,*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

^b *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
50/24, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

New chemical synthesis procedure has been developed for obtaining of nanoparticles of metal cobalt and cobalt oxide. The method based on delamination and solvothermal degradation of intercalated cobalt hydroxide into organic media – vacuum oil, transformer or industrial oils. The products were investigated by chemical analysis, TGA, X-ray diffraction, IR-spectroscopy and electron microscopy.

Keywords: cobalt, cobalt oxide (II), nanoparticles, oil.
