

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ С АРХИТЕКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» КАПСУЛИРОВАННЫХ В ГРАФИТОПОДОБНОЙ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ

А.Т. ГЮЛАСАРЯН^{1,2}, К.А. КАСТИЛЛО³, О.О. БЕРНАЛ³, А.Н. КОЧАРЯН^{3*},
Н. СИСАКЯН², Г.К. ЧИЛИНГАРЯН^{1,2}, А.А. ВЕЛИГЖАНИН⁴,
Дж.Л. ГРЕЙ⁵, Э.Г. ШАРОЯН², А.С. МАНУКЯН^{1,2}

¹Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

²Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

³Калифорнийский государственный университет, Лос-Анджелес, США

⁴Национальный исследовательский Центр Курчатовский Институт, Россия

⁵Институт исследования материалов, Государственный университет
Пенсильвании, Пенсильвания, США

*e-mail: armen.kocharian@calstatela.edu

(Поступила в редакцию 2 марта 2021 г.)

Синтезированы наночастицы железа ($\alpha\text{-Fe}$) и оксида железа (Fe_3O_4) со структурой «ядро-оболочка» (ядро $\alpha\text{-Fe}$, оболочка – Fe_3O_4), покрытые дополнительным графитоподобным углеродным слоем. Образцы получены методом твердофазного пиролиза фталоцианина железа (FePc) при температуре пиролиза 1000°C , с последующим отжигом в кислородной среде при температуре 250°C . Состав, структура и морфология образцов исследованы методами просвечивающей и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с элементным отображением, синхротронной рентгеновской дифракцией и рамановской спектроскопией.

1. Введение

Магнитные наночастицы металлов представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и в связи с многочисленными возможными применениями в биомедицине, спинтронике, катализе, сенсорах и т.д. [1–3].

Особое значение имеют функциональные наночастицы благодаря своим оптическим, магнитным и электрическим свойствам, которые тесно связаны с их составом, размером и морфологией. Перспективным является получение функциональных наночастиц с архитектурой ядро-оболочка для улучшения их рабочих магнитных характеристик благодаря возможности комбинирования материалов с различными магнитными свойствами на основе этих наночастиц [4–5]. Магнитные взаимодействия между ядром и оболочкой обеспечивают дополни-

тельную степень свободы для настройки магнитных характеристик [6]. Наночастицы на основе железа и оксида железа с архитектурой ядро-оболочка являются очень эффективными посредниками для теплопередачи в переменном магнитном поле [7–8].

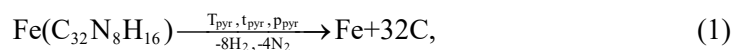
Надо учесть также, что наночастицы в растворе имеют тенденцию к агрегации, что приводит к изменению магнитных характеристик. Чтобы обеспечить высокую коллоидную стабильность и преодолеть тенденцию к агрегации, необходимо нанести защитные слои углерода или кремния [9–10].

Одним из методов получения наночастиц металлов в углеродных матрицах является твердофазный пиролиз металл-фталоцианинов ($\text{MPC} = \text{MC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$), разработанный нами (см., например, [11–14]). В этом случае продукты пиролиза содержат металл и углерод в атомном соотношении 1:32 и могут образовывать различные металл-углеродные структуры с заданными характеристиками.

В данной работе синтезированы наночастицы $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ с архитектурой ядро-оболочка методом твердофазного пиролиза фталоцианина железа (FePC) с последующим отжигом в кислородной среде. Исследованы состав, структура и морфология образцов методами электронной микроскопии с элементарным отображением, рентгеновской дифракцией и рамановской спектроскопией.

2. Синтез образцов и методы исследований

Для получения наночастиц металлов в наших предыдущих работах разработан метод твердофазного пиролиза металлоорганических соединений [11–16]. В настоящей работе в качестве прекурсора используется порошок фталоцианина железа. Реакция пиролиза фталоцианина железа можно представить следующей схемой



где $T_{\text{пир}}$ – температура пиролиза, $t_{\text{пир}}$ – время пиролиза, $p_{\text{пир}}$ – самогенерированное давление в реакционной ампуле.

Пиролиз проводился в замкнутой кварцевой ампуле при температуре $T_{\text{пир}} = 1000^\circ\text{C}$, с длительностью пиролиза $t_{\text{пир}} = 300$ мин. При данных параметрах пиролиза из-за диффузионных процессов имеет место скопление атомов железа и соответственно образование наночастиц, а также достаточно высокая степень графитации углеродной матрицы. Для синтеза оксида железа был произведен отжиг в замкнутой кислородной среде при температуре 250°C . При этом поверхностные атомы наночастиц железа окисляются, образуя на поверхности слой оксида железа (Fe_3O_4). В результате получают наночастицы ($\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$) с архитектурой ядро-оболочка с ядром Fe и с оболочкой Fe_3O_4 . Варьируя давление кислорода в интервале $10^{-3} - 1$ бар, можно контролировать количественный состав наночастиц $\text{Fe}_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ (где $0 \leq x \leq 1$).

Морфология и размеры исследуемых образцов исследованы с помощью

автоэмиссионной просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЕМ) FEI Talos F200X при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Рентгеноструктурные исследования полученных наноконпозитов были проведены на станции синхротронного излучения «Белок» НИЦ Курчатовского института с длиной волны $\lambda = 0.98782 \text{ \AA}$. Использована схема «на просвет» с регистрацией дифракционной картины при помощи двумерного детектора CCD Rayonix SX165 (2048×2048).

Рамановские исследования были проведены на спектрометре Renishaw InVia Reflex, с длиной волны возбуждающего излучения – 633 нм.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Полученные образцы представляют собой стабильные в воздухе порошки, состоящие из углеродной матрицы, включающей в себя наночастицы Fe-Fe₃O₄. На рис. 1а приведено изображение наноконпозита, снятого с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Вставка на рисунке 1а показывает, что наночастицы Fe-Fe₃O₄ покрыты графитоподобной углеродной оболочкой, толщина которой составляет 5–15 нм. Наночастицы размерами 10–60 нм имеют почти сферическую форму и равномерно распределены в углеродной матрице.

Для исследования структуры полученных наночастиц были сняты HAADF-STEM (High-angle annular dark-field) изображения с элементным отображением, подтверждающие архитектуру ядро-оболочка Fe-Fe₃O₄ у наночастиц. На рис. 1b показано HAADF-STEM изображение одной наночастицы, для которого

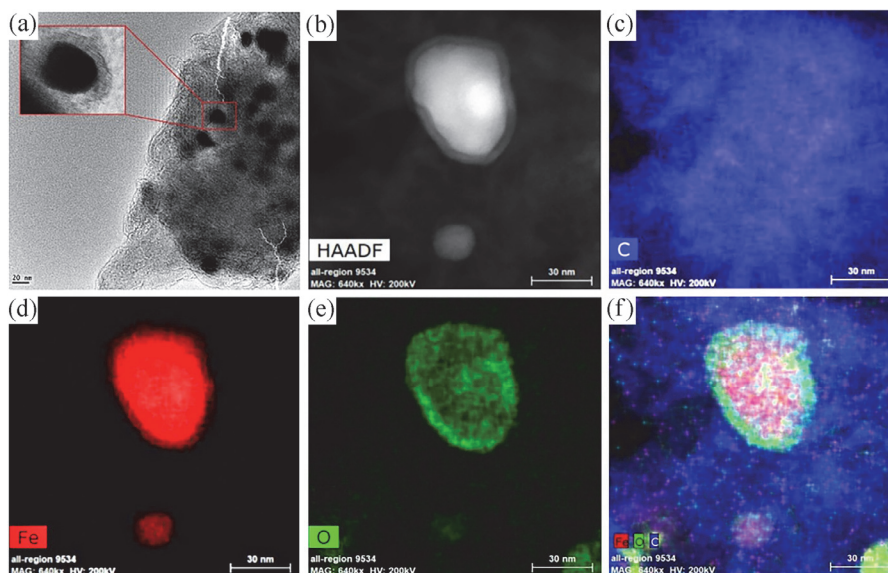


Рис.1. ПЭМ изображение наноконпозита (а), HAADF-STEM изображение наночастиц Fe(Fe₃O₄) (b) с элементным отображением (с–f).

проведен элементный анализ. Зона ядра наночастицы с высоким контрастом яркости соответствует тяжелому элементу – железу (Fe), а зона оболочки с низким контрастом яркости соответствует наиболее легкому элементу – кислороду (O). На рисунках 1с–1f показаны, соответственно, химические отображения отдельных элементов Fe, O и C наночастицы Fe-Fe₃O₄ в углеродной матрице. Как видно, железо локализовано в зоне ядра (рис. 1d), а кислород локализован вокруг железа в форме оболочки (рис. 1e). HAADF-STEM изображение наночастицы и наложенный рис. 1f ярко свидетельствуют об архитектуре ядро-оболочка Fe-Fe₃O₄ с толщиной оболочки 3–5 нм.

На рис.2 представлен рентгенодифракционный спектр образца (Fe-Fe₃O₄)@C, с помощью синхротронного излучения с длиной волны $\lambda = 0.98782 \text{ \AA}$. Острые пики на рис.2 обусловлены наличием кристаллических структур от трех фаз: графита (C), железа (α -Fe) и оксида железа – магнетита (Fe₃O₄). Пик при $2\theta = 16.6^\circ$ обусловлен дифракционным рассеянием от плоскостей (002) нанографитовой решетки в углеродной матрице. Используя формулу Брегга-Вульфа $d = \lambda / (2\sin\theta)$ вычислено межплоскостное расстояние между нанографеновыми слоями – $d_{002} = 3.38 \text{ \AA}$. Эта величина указывает на достаточно высокую степень графитации $\gamma = 0.7$, что, очевидно, обусловлено как относительно высокими значениями температуры и времени пиролиза, так и каталитической активностью наночастиц железа.

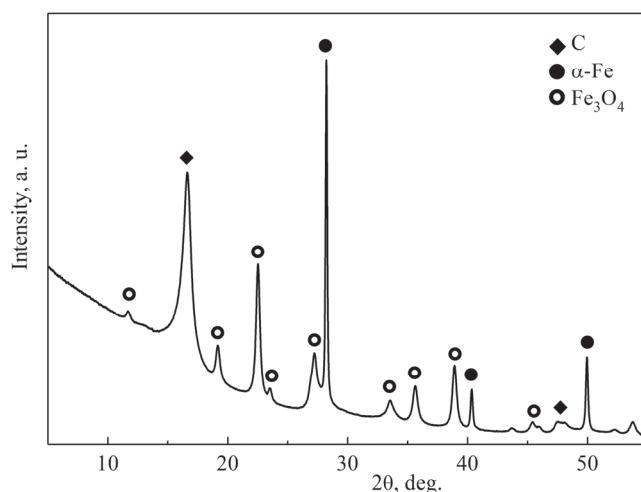


Рис.2. Рентгенодифрактограмма образца (Fe-Fe₃O₄)@C; пики соответствуют решеткам нанографита C, α -Fe и Fe₃O₄, $\lambda = 0.98782 \text{ \AA}$.

По формуле Шеррера $L_c = 0.89 / (B \cos\theta_{002})$, где B , ширина линии (002) на полувысоте, можно также оценить толщину нанографитовых кристаллитов $L_c = 7.45 \text{ нм}$. Три пика при 28.2° (110), 40.36° (200) и 49.92° (211) соответствуют α -железу [17,10], а остальные пики характерны для наночастиц магнетита – Fe₃O₄ [18]. Массовые доли α -Fe и Fe₃O₄ соотносятся как 27:73.

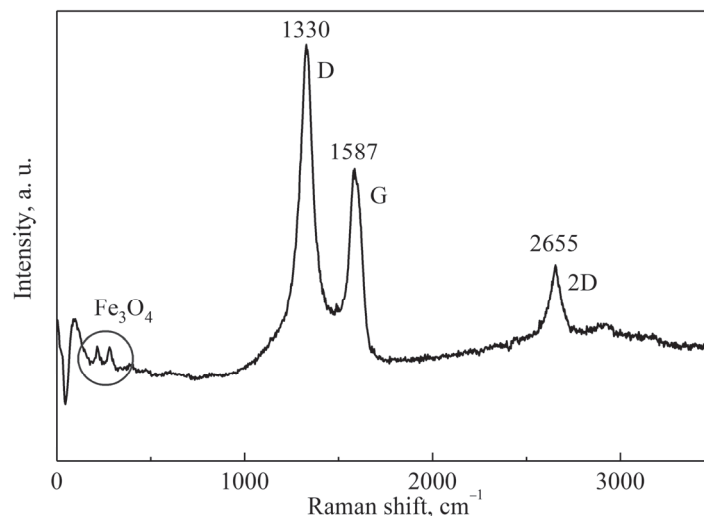


Рис.3. Рамановский спектр образца (Fe-Fe₃O₄)@C.

На рис.3 приведен спектр комбинационного рассеяния образца (Fe-Fe₃O₄)@C с лазерным излучением на длине волны $\lambda = 633$ нм. G-графитовая и D-дефектная полосы рамановского сдвига с пиками на 1587 см⁻¹ и на 1330 см⁻¹ обусловлены нанографитовыми структурами. G-полоса представляет рассеяние на колебаниях E_{2g} моды углеродных атомов с sp² гибридизацией. D-полоса обусловлена присутствием дефектов: краевыми конфигурациями, вакансиями или sp³ связями с другими атомами, а также искажениями углеродных ароматических колец. Низко-частотные пики в диапазоне 210–290 см⁻¹ типичны для оксида железа Fe₃O₄ [19].

4. Заключение

Методом твердофазного пиролиза металл-органических соединений нами синтезированы нанокомпозиты Fe-Fe₃O₄@C. Проведенный анализ с помощью ТЕМ и STEM с элементным отображением доказывает наличие архитектуры ядро-оболочка у полученных наночастиц. Количественный состав образца исследован с помощью рентгенограммы. Рамановская спектроскопия дает дополнительную информацию о дефектах и графитизации углеродной матрицы образца.

Работа поддержана грантом Российско-Армянского (Славянского) университета за счет средств Министерства образования и науки Российской Федерации. Эта работа поддержана также грантом Американского Национального Научного Фонда под номером № HRD-1547723.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kudr, Y. Haddad, L. Richtera, Z.Heger, M. Cernak, V. Adam, O. Zitka. *Nanomaterials*, **7**, 243 (2017).
2. L. Gloag, M. Mehdipour, D. Chen, R.D. Tilley, J.J. Gooding. *Adv. Mater.*, **31**, 1904385 (2019).

3. **S.P. Gubin**, Magnetic Nanoparticles, Weinheim: Wiley, 2009.
4. **J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró**. Phys. Rep., **422**, 65 (2005).
5. **P.K. Manna, S.M. Yusuf**. Phys. Rep., **535**, 61 (2014).
6. **A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A.G. Roca**. Phys. Rep., **553**, 1 (2015).
7. **K. Simeonidis, C. Martinez-Boubeta, D. Serantes, S. Ruta, O. Chubykalo-Fesenko, R. Chantrell, J. Oró-Solé, Ll. Balcells, A.S. Kamzin, R.A. Nazipov, A. Makridis, M. Angelakeris**. ACS Appl. Nano Mater., **3**, 4465 (2020).
8. **Z. Nemat, J. Alonso, H. Khurshid, M.H. Phan, H. Srikanth**. RSC Adv., **6**, 38697 (2016).
9. **A. Glaria, S. Soulé, N. Hallali, W.-S. Ojo, M. Mirjolet, G. Fuks, A. Cornejo, J. Allouche, J. C. Dupin, H. Martinez, J. Carrey, B. Chaudret, F. Delpech, S. Lachaize, C. Nayral**. RSC Adv., **8**, 32146 (2018).
10. **A.M. Espinoza-Rivas, M.A. Pérez-Guzmán, R. Ortega-Amaya, J. Santoyo-Salazar, C.D. Gutiérrez-Lazos, M. Ortega-López**. J. Nanotechnol., **2016**, 6571643 (2016).
11. **L. Avakyan, A. Manukyan, A. Bogdan, H. Gyulasaryan, J. Coutinho, E. Paramonova, G. Sukharina, V. Srabionyan, E. Sharoyan, L. Bugaev**. J. Nanopart. Res., **22**, 30 (2020).
12. **A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, M. Estiphanos, O. Bernal, E. Sharoyan**. J. Magn. Magn. Mater., **488**, 165336 (2019).
13. **A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, A.G. Fedorenko, N.V. Lianguzov, Yu.I. Yuzyuk, L.A. Bugaev, E.G. Sharoyan**. J. Nanopart. Res., **14**, 982 (2012).
14. **A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Ginoyan, E. Kaniukov, A. Petrov, D. Yakimchuk, S. Shashov, M. Nurijanyan, A. Mirzakhanyan**. Fundamental and Applied Nano-Electromagnetics. In: A. Maffucci, S.A. Maksimenko (eds.). NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, 2016, p. 273.
15. **A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, E.G. Sharoyan**. J. Contemp. Phys., **45**, 132 (2010).
16. **A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, T.K. Khachatryan, G.R. Badalyan, K.G. Abdulvakhidov, L.A. Bugaev, E.G. Sharoyan**. J. Contemp. Phys., **47**, 292 (2012).
17. **W.S. Lin, H.M. Lin, H.H. Chen, Y.K. Hwu, Y.J. Chiou**. J. Nanomater., **2013**, 237439 (2013).
18. **M.E. Compeán-Jasso, F. Ruiz, J.R. Martínez, A. Herrera-Gómez**. Mater. Lett., **62**, 4248 (2008).
19. **Y.P. Yew, K. Shameli, M. Miyake, N.B. Bt A. Khairudin, S. E. Bt Mohamad, H. Hara, M. F. Bt M. Nordin, K.X. Lee**. IEEE Transactions on Nanotechnology, **16**, 1047 (2017).

ԳՐԱՖԻՏԱՆՄԱՆ ԱԾԽԱԾՆԱՅԻՆ ՊԱՏԻՃՈՎ $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ ՄԻՋՈՒԿ-ԹԱՂԱՆԹ
ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Հ.Տ.ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ, Կ.Ա. ԿԱՍՏԻԼԼՈ, Օ.Օ. ԲԵՌՆԱԼ, Ա.Ն. ԲՈՉԱՐՅԱՆ,
Ն.Ս. ՍԻՍԱԿՅԱՆ, Գ.Կ. ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ, Ա.Ա. ՎԵԼԻԳԺԱՆԻՆ, Զ.Լ. ԳՐԵՅ,
Է.Գ. ՇԱՌՈՅԱՆ, Ա.Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Սինթեզվել են երկաթի ($\alpha\text{-Fe}$) և երկաթի օքսիդի (Fe_3O_4) միջուկ-թաղանթ կառուցվածքով (միջուկ $\alpha\text{-Fe}$, թաղանթ Fe_3O_4) նանոմասնիկներ, որոնք պատված են գրաֆիտանման ածխածնային թաղանթով: Նմուշները սինթեզվել են երկաթի ֆտալոցիանինի (FePc) պինդ ֆազային պիրոլիզի մեթոդով 1000°C պիրոլիզի ջերմաստիճանում, հաջորդիվ թթվածնային միջավայրում ջերմամշակմամբ՝ 250°C ջերմաստիճանում: Նմուշների կառուցվածքը, բաղադրությունը և մորֆոլոգիան հետազոտված են էլեկտրոնային տեսածրոդ և լուսածրոդ մանրադիտակով՝ էլեմենտային հետազոտմամբ, սինքրոտրոն ռենտգենյան դիֆրակցիայի և ռամանյան սպեկտրաչափի մեթոդներով:

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ NANOPARTICLES
WITH ‘CORE-SHELL’ ARCHITECTURE CAPSULATED
IN A GRAPHITE-LIKE CARBON MATRIX

H.T. GYULASARYAN, K.A. CASTILLO, O.O. BERNAL, A.N. KOCHARIAN,
N.S. SISAKYAN, G.K. CHILINGARYAN, A.A. VELIGZHANIN, J.L. GRAY,
E.G. SHAROYAN, A.S. MANUKYAN

Synthesized iron ($\alpha\text{-Fe}$) and iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles with a core-shell structure (core $\alpha\text{-Fe}$, shell Fe_3O_4), which are covered with additional graphite-like carbon shell. The samples were obtained by solid-phase pyrolysis of iron phthalocyanine (FePc) at a pyrolysis temperature of 1000°C , followed by annealing in an oxygen atmosphere at a temperature of 250°C . The composition, structure, and morphology of the samples were studied by transmission and scanning transmission electron microscopy with elemental mapping, synchrotron X-ray diffraction, and Raman spectroscopy.