

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

**В.П. Шелохвостов, В.Н. Чернышов, Р.В. Ежов,  
И.М. Маняхин, Д.В. Образцов**

*ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов*

**Ключевые слова и фразы:** интеркаляция; магнитные метки; наноструктуры; наночастицы; обнаружение нанотрубок.

**Аннотация:** Разработаны методики, позволяющие обнаруживать углеродные нанотрубки магниторезонансным методом. Выполнены экспериментальные исследования по интеркаляции магнитных наночастиц никеля в углеродные нанотрубки. Показана возможность селективной интеркаляции наночастиц никеля в углеродные нанотрубки.

В настоящее время, в связи с увеличением оборота наноматериалов, существует необходимость распознавания и отслеживания наноразмерных объектов в различных технологических процессах в конечной продукции, на различных стадиях контроля и сертификации изделий, причём, делать это необходимо с точностью, достаточной для практического применения.

Недостатками традиционных методов контроля является то, что исследования проводятся на малом количестве материала, а результаты переносятся на большие объёмы, а также, как правило, исследования достаточно сложны, и не позволяют производить оперативный контроль вне лаборатории.

Углеродные нанотрубки и подобные им наноструктуры находят очень широкое применение в электронике. Особенно перспективным представляется инкапсулирование ферромагнитных материалов. В этом случае могут быть использованы не только такие преимущества углеродных наноструктур, как инертность, позволяющая защитить инкапсулированные металлы от окисления на воздухе и других воздействий, но и анизотропия среды. Использование материалов с высокой анизотропией позволяет стабилизировать магнитное упорядочение при воздействии термических флуктуаций в системах чрезвычайно уменьшенных размеров. Такие системы требуются для создания магнитных сред с высокой плотностью записи, в которых термические флуктуации могут приводить к превращению материала в суперпарамагнитный [2]. Магнитные фазы, инкапсулированные в углеродные нанотрубки, как раз и обладают высокой анизотропией. Кроме того, заполненные магнитными металлами углеродные нанотрубки могут проявлять чрезвычайно высокую коэрцитивную силу – выше величин, предсказываемых исходя из магнитокристаллической анизотропии в объёме. Это связано с уменьшенным поперечным размером, и, вследствие этого, сильным влиянием пониженной симметрии и поверхностей раздела с высокой анизотропией. Более того, контролируемое изменение коэрцитивности нанотрубок, заполненных магнитной фазой, позволило бы применять их для создания магнитных сред с высокой плотностью записи, для магнитных записывающих головок, магниторезистивных элементов с высокой плотностью упаковки.

В связи с этим, приобретает значение разработка методов и средств, позволяющих производить оперативные, точные измерения. Существует необходимость не только обнаруживать, но и определять параметры нанотрубок. Однако определение параметров трубок из немагнитных материалов вызывает определённые затруднения. Решить эту проблему можно внедрением в трубки, при помощи капиллярного эффекта, наноразмерных магнитных частиц. В рамках этой задачи возможно также определять диаметр с использованием селективно-определяющих магнитных меток, являющихся выше упомянутыми наноразмерными магнитными частицами (например никеля). В дальнейшем, после интеркаляции наночастиц

никеля в трубки, возможно, определять наличие подобных объектов в среде, а также выделять трубки определённого диаметра при помощи магниторезонансных методов.

В качестве экспериментального материала использовали углеродные нанотрубки, заполненные наноразмерными частицами никеля. Методика получения экспериментального материала включала следующие стадии: получение углеродных нанотрубок, отжиг полученного материала, очистка материала от частиц катализатора, очистка материала от аморфного углерода, раскрытие углеродных нанотрубок, интеркаляция наночастиц никеля в углеродные нанотрубки.

Нанотрубки получали методом пиролиза метана, подробно описанном в [1]. Катализатор для проведения пиролиза синтезировали методом сжигания. В фарфоровой чаше на 250 мл смешивали 10 г  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (чда), 0,6 г  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч), 0,073 г  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (хч), 6,0 г  $NH_2CH_2COOH$  (ч) и 2,5 мл  $H_2O$ . Суспензию нагревали при перемешивании до полного растворения, вносили в печь, нагретую до  $550^\circ C$ , и выдерживали в ней 20 мин. Удельная поверхность катализатора составляла  $110-160 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Пиролиз  $CH_4$  (бытовой газ) проводили с использованием установки, которая включала горизонтальный кварцевый трубчатый реактор диаметром 56 мм и длиной 900 мм. Ввод газа осуществлялся по специальному патрубку в центр реактора, а вывод – с обоих торцов реактора.

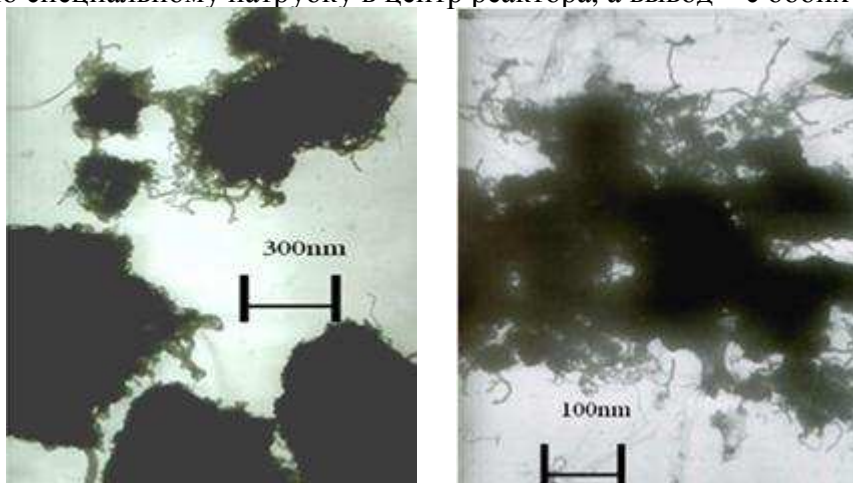


Рис. 1. Структура продуктов синтеза

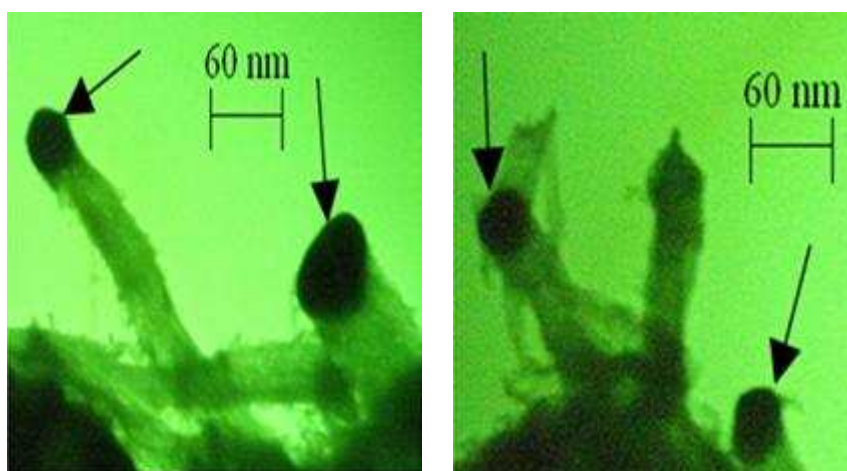


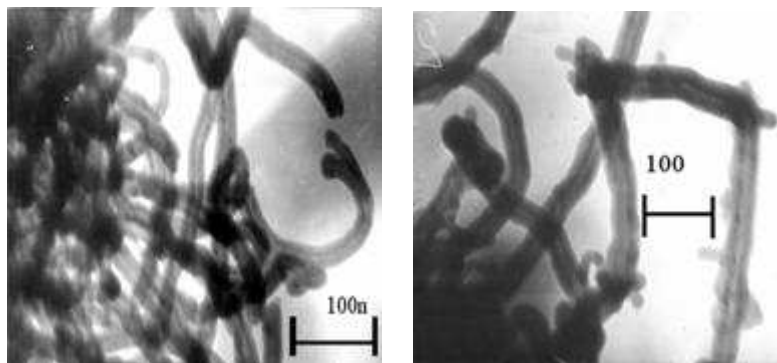
Рис. 2. Структура продуктов синтеза

Кварцевую лодочку с навеской катализатора (до 4 г) помещали в центр реактора. Реактор продували смесью  $CH_4$  ( $150 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) и  $H_2$  ( $600 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) в течение 10 минут, затем при том же расходе газов нагревали до  $900^\circ C$  со скоростью повышения температуры  $30 \text{ К}/\text{мин}$ , выдерживали при конечной температуре 1 ч и охлаждали в потоке  $H_2$ .

Исследование полученного материала проводили методом электронной микроскопии. Фотографии приведены на рис. 1 и 2.

Видно, что полученный продукт содержит углеродные волокна, частицы катализатора (показаны стрелками на рис. 2) и, предположительно, может содержать аморфный углерод.

Очистка от катализатора осуществлялась в соляной кислоте концентрацией 23 %. Полученный порошок помещали в кислоту и подвергали действию ультразвука в течение 15 мин.



**Рис. 3. Структура объектов синтеза после операции очистки**

Затем продукт фильтровали и промывали дистиллированной водой, а после порошок прокаливали в течение 18 ч. при температуре 225° С.

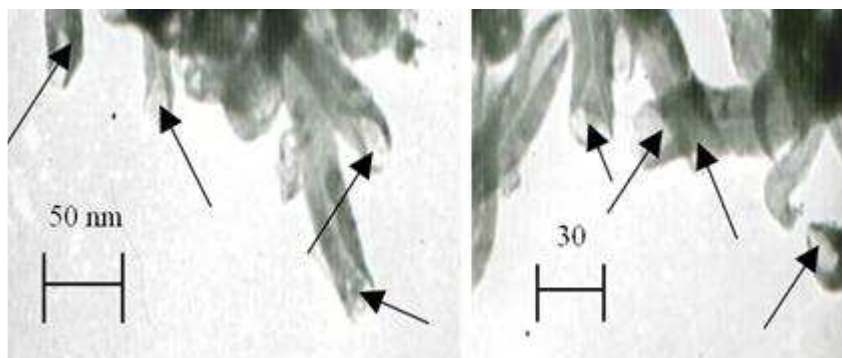
Очистку от аморфного углерода проводили посредством окисления на воздухе при температуре 400° С в течение 6 ч.

Структура продукта после очистки приведена на рис. 3.

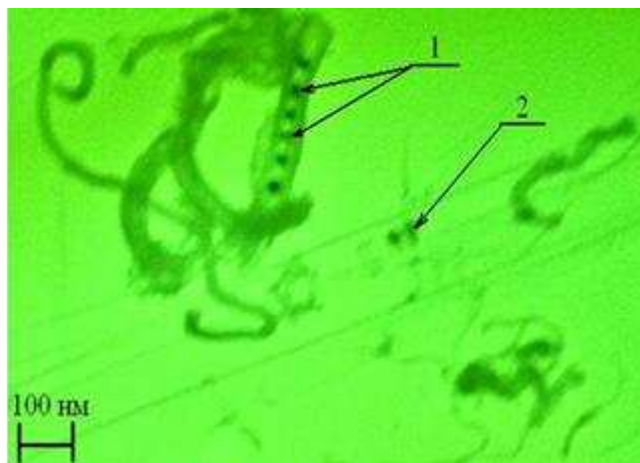
Как видно из приведенных фотографий, полученные нанотрубки имеют «шапочки» на концах, препятствующие интеркаляции.

Раскрытие концов углеродных нанотрубок проводили химическим методом, так как трубки, полученные пиролизом углеводородов, содержат довольно большое количество связанного водорода и окисляются легче полученным разложением СО или возгонкой графита. Таким образом, для раскрытия концов многослойных углеродных нанотрубок производили их окисление смесью серной ( $H_2SO_4$  98 %) и азотной ( $HNO_3$  65 %) кислот в объёмном соотношении 3:1, при температуре 35–50° С в течение 5 ч. Результат приведён на рис. 4, раскрытые концы нанотрубок показаны стрелками.

Для получения наночастиц никеля использовали метод химического восстановления никеля из водного раствора сульфата никеля [3]. В раствор сульфата никеля, концентрацией 0,1 моль/л, добавляли 1 %-й водный раствор поливинилового спирта, затем добавляли раствор боргидрида натрия, концентрацией 1,0 моль/л. Все операции выполняли при постоянном перемешивании. Затем проводили центрифугирование на протяжении 40 мин., при скорости вращения 6 000 об/мин.



**Рис. 4. Концы нанотрубок после операции раскрытия**



**Рис. 5. Интеркаляция частиц никеля в нанотрубки**

Для дальнейших целей использовали раствор, оставшийся после центрифугирования, исследования в электронном микроскопе показали наличие в растворе наночастиц никеля размером 10–40 нм.

Интеркаляцию проводили путём совместного диспергирования углеродных нанотрубок и наночастиц никеля в дистиллированной воде. Диспергирование проводили ультразвуком на частоте 22 МГц. Полученную взвесь помещали в центрифугу на 5 минут при скорости вращения 3 000 об/мин, полученный осадок промывали дистиллированной водой, высушивали и исследовали в электронном микроскопе. Результат приведён на рис. 5, в нанотрубке (1), диаметром 60 нм, видны интеркалированные частицы никеля (2). В нанотрубках меньшего диаметра (10–20 нм) интеркаляция менее выражена, это связано с тем, что размер применяемых частиц никеля для интеркаляции в данном эксперименте составлял 10–40 нм.

#### **Выводы**

Разработана методика получения нанотрубок с интеркалированными в них магнитными наночастицами, включающая:

- получение углеродного наноматериала методом пиролиза метана на катализаторе;
- проведение химической очистки нанотрубок от катализатора и термической обработки наноматериала в окислительной среде для удаления аморфного углерода;
- вскрытие закрытых концов нанотрубок химическим методом;
- получение наноразмерных частиц никеля методом химического восстановления его соединений;
- проведение интеркаляции наночастиц никеля в углеродные нанотрубки их совместным диспергированием в воде.

Также показана возможность селекционного интеркалирования частиц никеля в зависимости от размеров нанотрубок и наночастиц никеля, что позволит определять магниторезонансным методом наличие нанотрубок определённого диаметра в пробе.

#### *Список литературы*

1. Шелохвостов, В.П. Методы и средства контроля параметров конденсированных сред, содержащих наноструктурные компоненты / В.П. Шелохвостов, В.Н. Чернышов // Вестник ТамбГТУ : препринты. – 2007. – Т. 13, – № 3.
2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : [http://perst.issph.kiae.ru/inform/perst/2003/3\\_10/perst.htm](http://perst.issph.kiae.ru/inform/perst/2003/3_10/perst.htm).
3. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://science.ncstu.ru/conf/past/2007/htt/theses/02/28>.

## **Magnetic Nanoparticles Intercalation into Carbon Nanotubes**

**V.P. Shelokhvastov, V.N. Chernyshov, R.V. Ezhov,  
D.V. Obaztsov**

*Tambov State Technical University, Tambov*

**Key words and phrases:** intercalation; magnetic stickers; nanostructures; nanoparticles; nanotubes detection.

**Abstract:** The paper presents the techniques enabling to detect carbon nanotubes by magnet resonance method. The experimental research into intercalation of magnetic nanoparticles of nickel into carbon nanotubes are done. The possibility of selective intercalation of nickel nanoparticles into carbon nanotubes is shown.

© В.П. Шелохвостов, В.Н. Чернышов, Р.В. Ежов, И.М. Маняхин, Д.В. Образцов, 2009