

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Шатрова Надежда Викторовна

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ
МИКРОСФЕР Co и Co_3O_4

Специальность 05.16.08 Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия)

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Кузнецов Денис Валерьевич
к.т.н., доцент

Москва – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ..... | 9 |
| 1.1 Влияние способа получения на свойства наноразмерных частиц кобальта и кобальтсодержащих соединений..... | 9 |
| 1.1.1 Основные способы получения наноразмерных частиц кобальта и кобальтсодержащих соединений..... | 9 |
| 1.1.2 Влияние способа получения на морфологию | 12 |
| 1.1.3 Влияние способа получения на структурные и магнитные характеристики | 20 |
| 1.2 Биологические свойства кобальта..... | 26 |
| 1.3 Области применения | 29 |
| <i>Катализ.....</i> | <i>30</i> |
| <i>Радиопоглощающие материалы и покрытия</i> | <i>30</i> |
| <i>Устройства хранения энергии и информации</i> | <i>32</i> |
| <i>Биологическое применение</i> | <i>32</i> |
| 1.4 Современные аспекты изучения синтеза наноразмерного кобальта и его взаимодействия с живыми системами | 33 |
| 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 35 |
| 2.1 Получение кобальтсодержащих микросфер методом ультразвукового распылительного пиролиза | 35 |
| 2.1.1 Синтез микросфер Co_3O_4 | 35 |
| 2.1.2 Получение микросфер металлического кобальта..... | 36 |
| 2.2 Синтез НП кобальта, используемых в работе для сравнения..... | 36 |
| 2.2.1 Метод химического осаждения | 36 |
| 2.2.2 Метод плазмохимического синтеза | 37 |
| 2.2.3 ИК-пиролиз..... | 38 |
| 2.3 Методы исследования кобальтсодержащих образцов | 38 |
| 2.3.1 Рентгенодифракционные методы..... | 38 |
| 2.3.2 Микроскопические методы..... | 39 |
| 2.3.3 Измерение удельной поверхности | 40 |
| 2.3.4 Распределение частиц по размерам | 40 |
| 2.3.5 Термогравиметрический анализ..... | 40 |
| 2.3.6 Исследования магнитных характеристик кобальтовых микросфер | 40 |
| 2.3.7 Исследование радиопоглощающих свойств кобальтовых микросфер..... | 41 |
| 2.4 Методы исследования биологических характеристик нанопорошков кобальта | 41 |

| | |
|--|----|
| 2.4.1 Методика исследования влияния наноструктурного кобальта на показатели всхожести и развития проростков пшеницы озимой | 41 |
| 2.4.2 Изучение токсического воздействия наноразмерного кобальта на мышей | 42 |
| 3 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПИРОЛИЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИКРОСФЕР Co_3O_4 | 44 |
| 3.1 Фазовый состав и дисперсность микросфер Co_3O_4 | 44 |
| 3.1.1 Рентгенофазовый анализ | 44 |
| 3.1.2 Сканирующая электронная микроскопия | 44 |
| 3.1.3 Расчёт геометрического диаметра частиц | 48 |
| 3.1.4 Удельная поверхность и средний размер частиц Co_3O_4 | 49 |
| 3.1.5 Распределение частиц Co_3O_4 по размерам | 49 |
| 3.2 Закономерности металлизации наноструктурных микросфер Co_3O_4 до Co | 50 |
| 3.2.1 Кинетические характеристики разложения микросфер Co_3O_4 | 50 |
| 3.3.2 Изучение кинетических характеристик металлизации наноструктурных микросфер Co_3O_4 до Co | 52 |
| 3.3.3 Оптимизация условий восстановления наноструктурных микросфер Co_3O_4 до Co | 55 |
| 3.4 Определение оптимальной температуры пиролиза | 57 |
| Выводы по главе | 57 |
| 4 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСФЕР КОБАЛЬТА НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА | 59 |
| 4.1 Изучение морфологии наноструктурных микросфер кобальта методом электронной микроскопии | 59 |
| 4.2 Результаты рентгенодифракционного анализа микросфер кобальта | 65 |
| 4.3 Анализ характеристик дисперсности | 69 |
| 4.6 Магнитные свойства наноструктурных микросфер кобальта | 69 |
| 4.7 Порошки наноразмерного кобальта, используемые в работе для сравнения | 73 |
| <i>Сравнение характеристик порошков, полученных разными методами</i> | 86 |
| <i>Теоретическое описание магнитных свойств нанопорошковых образцов</i> | 88 |
| 4.8 Радиопоглощающие свойства наноструктурных микросфер кобальта | 91 |
| 4.9 Выводы по главе | 93 |
| 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИКРОСФЕР КОБАЛЬТА НА ЖИВЫЕ ОБЪЕКТЫ | 95 |
| 5.1 Исследование влияния наноструктурного кобальта на показатели всхожести и развития проростков пшеницы озимой | 95 |
| 5.1.2 Влияние наноструктурных микросфер кобальта на всхожесть семян пшеницы | 95 |

| | |
|--|-----|
| 5.1.3 Влияние наноструктурных микросфер кобальта на морфометрические показатели проростков пшеницы | 98 |
| 5.2.1 Исследование механизма взаимодействия кобальтовых порошков с желудочным соком | 104 |
| 5.2.2 Исследование токсического воздействия наноструктурного кобальта на лабораторных мышах | 108 |
| 5.3 Выводы по главе | 114 |
| СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО МАТЕРИАЛАМ | |
| ДИССЕРТАЦИИ | 116 |
| Список источников | 117 |
| Приложение А | 127 |

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нанопорошки и наноразмерные материалы благодаря своим уникальным свойствам находят широкое применение в различных областях науки и производства. Свойства этих материалов зависят от их дисперсности, структуры, морфологии, химического и фазового составов, а также способа получения. [1].

Особого рассмотрения заслуживают магнитные наноразмерные материалы. Они применяются в электронных устройствах, в том числе предназначенных для хранения информации; используются для создания радиопоглощающих материалов и магнитных жидкостей; в медицине при лечении онкологических заболеваний, доставке лекарств и диагностике, в частности, как контрастные агенты для магнитно-резонансной томографии и т.д. [2].

Важное место среди магнитных наноразмерных материалов занимает кобальт. Кроме вышеуказанных областей применения, он используется при изготовлении сенсоров, биосенсоров, применяется в качестве катализатора и продолжает находить новые применения [3]. Нанопорошки (НП) кобальта получают различными методами, и, в зависимости от метода получения, кобальт обладает различными физико-химическими свойствами [4].

Кобальт участвует в биологических процессах растений, животных и людей, являясь незаменимым элементом [6-8], поэтому особого внимания требует анализ влияния наноразмерного кобальта на основные показатели биологических процессов, а также исследование показателей его токсичности по отношению к живым объектам.

Кобальт, как микроэлемент, используется в растениеводстве, животноводстве, птицеводстве, рыбоводстве, пчеловодстве и кормопроизводстве [9,10]. Применение кобальта в растениеводстве является особенно актуальным, так как существуют районы, в том числе в России, обедненные этим элементом, и как следствие, растения содержат недостаточно кобальта, а животные, употребляющие в пищу эти растения, страдают от заболеваний, связанных с недостатком этого элемента [9]. В связи с вышесказанным, отдельного рассмотрения требует возможность применения наноструктурного кобальта в качестве микроудобрения, т.к. растворимые соли быстро вымываются из почвы и растений, в то время как наночастицы могут проникать в семена, становясь пролонгированным источником микроэлемента. Анализ научной литературы показал, что исследований по заданному направлению на данный момент недостаточно.

Целью работы являлось исследование влияния условий формирования наноструктурных микросфер Co_3O_4 и металлического кобальта в процессе их получения

методом ультразвукового распылительного пиролиза растворов солей нитрата кобальта на их физико-химические характеристики.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

Изучение влияния температуры пиролиза на дисперсность, фазовый состав и морфологию полых наноструктурных микросфер Co_3O_4 ;

Установление влияния температур пиролиза и восстановления на морфологию, фазовый состав, размерные характеристики и магнитные свойства металлических микросфер кобальта;

Исследование влияния способа получения на физико-химические характеристики микросфер кобальта и их сравнение с порошками кобальта, полученными плазмохимическим методом, методом химического осаждения и ИК-пиролиза;

Изучение радиопоглощающей способности наноструктурных микросфер кобальта;

Исследование биологических свойств наноструктурных микросфер кобальта и его оксидов, включающие анализ их токсического влияния на модельные объекты растений и животных.

Научная новизна

Впервые предложен способ получения полых наноструктурных микросфер кобальта методом, основанным на получении оксидных наноструктурных порошков методом распылительного пиролиза с последующей металлизацией в токе водорода.

Установлено влияние температур пиролиза и восстановления на фазовый состав, дисперсность и магнитные свойства наноструктурных микросфер кобальта.

Предложен механизм формирования ГЦК-фазы кобальта при температурах ниже характерной для $\alpha \rightarrow \beta$ перехода предполагающий, что образование β -фазы происходит на наноразмерных частицах на внешней поверхности микросфер.

Исследованы радиопоглощающие свойства наноструктурных кобальтовых микросфер. Обнаружена зависимость радиопоглощающей способности наноструктурных микросфер кобальта от условий формирования: с ростом температуры восстановления наблюдается смещение диапазона СВЧ-поглощения от 9 до 12 ГГц.

Исследовано влияние наноструктурных микросфер кобальта на показатели всхожести и развития проростков пшеницы озимой, показано отсутствие их токсического эффекта до концентраций 0,1 г/л, определены оптимальные дозы для обработки семян, определяющие повышение витальных показателей проростков на 5-10 %.

Экспериментально установлено отсутствие токсического эффекта и наличие стимулирующего эффекта на эритроцитопоз при внутрижелудочном введении наноструктурных микросфер кобальта лабораторным мышам линии BALB/c в заданных дозах 5 мкг/кг и 50 мг/кг.

Практическая значимость заключается в том, что поглощающая способность наноструктурных микросфер кобальта в СВЧ-диапазоне перспективна для использования в качестве ферромагнитного наполнителя при разработке радиопоглощающих материалов нового поколения.

Показана эффективность наноструктурных кобальтовых микросфер при предпосевной обработке семян пшеницы озимой в дозах 0,01 – 0,1 г/л, вследствие их благоприятного влияния на показатели всхожести и развития проростков пшеницы. По совокупности показателей, максимальный положительный эффект на витальные показатели пшеницы оказали порошки кобальта, полученного методом ультразвукового распылительного пиролиза и восстановленные при температурах 220 и 270 °С.

Доклиническими исследованиями подтверждена возможность использования кобальтовых микросфер, как в растениеводстве, так и в кормопроизводстве, особенно в регионах с пониженным содержанием кобальта в почве.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

Способ получения полых наноструктурных микросфер оксида кобальта и металлического кобальта с регулируемыми физико-химическими и магнитными свойствами.

Механизм формирования ГЦК-фазы кобальта на поверхности наноструктурных кобальтовых микросфер.

Возможность применения наноструктурных микросфер кобальта в качестве ферромагнитного наполнителя радиопоглощающих материалов при работе в диапазоне сверхвысоких частот 9 – 12 ГГц.

Оптимальные концентрации 0,01 – 0,1 г/л кобальтовых микросфер для предпосевной обработки семян пшеницы озимой.

Результаты исследования токсикологического эффекта наноструктурных кобальтовых микросфер.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, участии в синтезе объектов исследования, проведении экспериментов, анализе и интерпретации полученных данных, написании научных статей.

Апробация результатов работы

Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на международных конференциях: 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (г. Сан-Себастьян, Испания, 2017); 2nd International Young Scientists School «Nanostructured Materials» (г. Томск, Россия, 2016); 7th International Conference “Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties,” (г. Томск, Россия, 2016); 22th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (г. Париж, Франция, 2015); XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, Россия, 2015).

По результатам выполненных исследований опубликовано 4 научных статьи, из которых 2 работы в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в изданиях входящих в базу Scopus, 6 тезисов и докладов на международных конференциях.

Структура и объём диссертации: диссертация содержит введение, 5 глав, выводы, список публикаций по теме диссертации, список использованных источников, приложение. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц, 81 рисунок, 20 формул, 1 приложение. Список использованных источников включает 186 наименований.

Благодарности

За проведение соответствующих совместных экспериментов, а также за участие в получении и обсуждении некоторых результатов автор благодарит Юдина Андрея Григорьевича, Лёвину Веру Васильевну, Дзидзигури Эллу Леонтьевну, Новакову Аллу Андреевну, Захарову Ольгу Владимировну, Шуваеву Евгению Александровну, Карпенкова Дмитрия Юрьевича, Муратова Дмитрия Геннадиевича и Андрея Викторовича Розумнюка.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Влияние способа получения на свойства наноразмерных частиц кобальта и кобальтсодержащих соединений

Вследствие зависимости свойств наноматериалов от способа их получения [1], важно подобрать такой метод получения наноразмерного материала, который позволит получать материал с заданными свойствами, обеспечивая при этом оптимальные производительность и экономичность.

1.1.1 Основные способы получения наноразмерных частиц кобальта и кобальтсодержащих соединений

Свойства наноразмерных оксида кобальта Co_3O_4 и металлического кобальта, например, такие как дисперсность, морфология, магнитные и биологические свойства, во многом определяются их структурой и морфологией, которые, в свою очередь, зависят от метода получения наноматериала. Все способы получения наноразмерного кобальта и материалов на его основе можно разделить на четыре группы методов: механические, физические, химические и биологические [11].

Среди механических способов получения наноразмерных материалов на основе кобальта в литературе часто упоминается метод измельчения в шаровой мельнице [12-14], позволяющий получать частицы размером 50-100 нм.

К физическим способам получения НП кобальта относятся метод распыления расплавов, метод испарения-конденсации, вакуум-сублимационная технология и другие методы.

Метод электрохимического генерирования применяется для получения наночастиц размером 1 – 2 нм в стандартной электрохимической ячейке с использованием кобальтового анода [15]. Метод импульсного испарения кобальтового провода применялся для получения наноразмерных частиц кобальта диаметром около 100 нм [16]. Методом дугового плазменного испарения массивного образца были получены наночастицы кобальта диаметром 35-70 нм [17, 18]. Также методом испарения кобальтового провода в присутствии углеродного материала были получены сферические частицы диаметром около 200 нм, состоящие из наноразмерных частиц порядка 20 нм в углеродной оболочке [19].

Среди химических методов самыми изученными являются метод осаждения, методы испарения растворителя и методы восстановления, метод газофазных химических реакций, термическая диссоциация и пиролиз, электрохимические методы и золь-гель

метод. Главным принципом синтеза наночастиц химическими методами является протекание управляемой химической реакции, позволяющей контролировать процессы нуклеации и роста образующихся частиц [20].

Гидротермальный синтез описан в литературе для получения наноразмерных частиц кобальта [21–23]. Восстановление кобальтосодержащих соединений позволяет получать частицы наноразмерного кобальта диаметром от нескольких нанометров до нескольких микрометров в зависимости от условий синтеза: используемых прекурсоров, pH раствора, времени и температуры выдержки и т.д. [3,24–28]. Золь-гель метод активно применяется для синтеза систем, содержащих кобальт, в частности для получения наноразмерных частиц (5–25 нм) кобальтовых ферритов для литий-ионных батарей [29–31] и других кобальтовых соединений, используемых для катализа [32,33]. Методом термического разложения были получены наночастицы кобальта диаметром 4 нм [34]. Для получения наноразмерного кобальта 5-20 нм применяются различные варианты соосаждения [35]. Методом электроосаждения на подложку был получен кобальтовый нанопровод диаметром менее 100 нм [36] и кобальтовые нанотрубки диаметром около 150 нм [37]. Методом синтеза в обратных мицеллах были получены частицы кобальта со средним диаметром около 3 нм [38].

Ультразвуковой распылительный пиролиз (УРП) используется для синтеза различных материалов больше двадцати лет [39, 40] с тех пор, как он был запатентован в 1972 году [41]. Это быстрый, высокопроизводительный метод, позволяющий получать кристаллические наночастицы металлов и их оксидов с регулируемым размером частиц и морфологией [40, 42–53]. Получение наноструктурных порошков металлов методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей сравнительно просто в аппаратном оформлении и не требует значительных затрат на оборудование. Данный метод позволяет получать микросферы диаметром от 0,5 до 10 мкм, которые состоят из наночастиц, размер которых обычно не превышает 30 нм [47, 48].

Реакция образования металлического кобальта из нитрата может быть описана уравнением:



Термодинамический анализ проводится в работе [52]. Значение свободной энергии Гиббса для данной реакции в температурном интервале до 1000 °С подтверждает возможность образование кобальта из $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ путем восстановления водородом, которая возрастает с повышением температуры (рисунок 1.1).

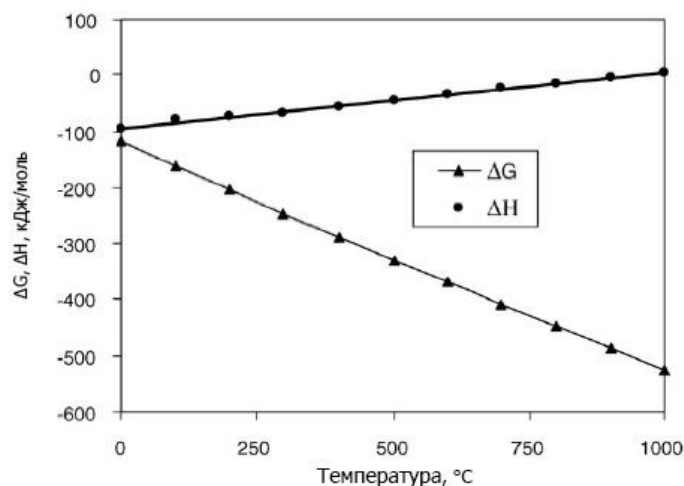


Рисунок 1.1 – Зависимость энергии Гиббса при разложении $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ от температуры [52]

В работе [49] в общем виде приводится уравнение для размера капли раствора прекурсора в зависимости от параметров синтеза:

$$D_d = K_f \cdot Q^n [\rho^a \cdot \sigma^b \cdot \mu^c] \quad (1.2)$$

Где K_f , Q , и n – константы оборудования (частота, давление, скорость газаносителя; зависящие от типа распылителя).

Отношение между диаметром капли раствора и частотой ультразвукового воздействия изучено в работе [53], показано, что средний диаметр капли аэрозоля подчиняется уравнению:

$$D = 0,34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1.3)$$

где D – средний диаметр капли, γ – поверхностное натяжение раствора, ρ – плотность раствора, f – частота ультразвукового генератора.

Связь между диаметром капли d_g и геометрическим диаметром частицы d_D находится через уравнение [50]:

$$d_g = \sqrt[3]{\frac{cf}{\rho^p}} \cdot d_D \quad (1.4)$$

Где cf – концентрация исходного раствора и ρ^p – плотность частиц.

Метод получения наноматериалов путем пиролиза аэрозолей обладает целым рядом преимуществ, наиболее значимые из которых: высокая производительность, особая чистота конечного продукта, возможность контроля морфологии и малые энергозатраты.

Однако, данный метод практически не описан в литературе для синтеза частиц кобальта, хотя имеются исследования синтеза оксида Co_3O_4 и одностадийный синтез металлического кобальта с непосредственным восстановлением водородом в процессе

пиролизе, но данный способ не позволяет контролировать размер и фазовый состав получаемых частиц, что особенно важно при синтезе наноструктурных объектов.

К биологическим способам получения наноразмерного кобальта относятся методы получения наноматериалов из микроорганизмов. В работе [54] для получения наноструктурных частиц кобальта размером от 300 нм до 1,4 мкм использовалась полиморфная бактериальная матрица из организмов *Micrococcus lylae*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Paracoccus sp.* и *Haloarcula vallismortis*.

Аналогично можно классифицировать способы получения оксида кобальта Co_3O_4 . В работе [55] наночастицы Co_3O_4 были получены синтезом в обратных мицеллах; в работе [56] были получены частицы наноразмерного оксида кобальта диаметром 20-80 нм гитротермальным методом, в [57] этим же методом из различных прекурсоров были получены различные структуры (нанопровода, наночешуйки). В [58] метод спрей-пиролиза применялся для получения пленок Co_3O_4 , состоящих из нанопроводов Co_3O_4 длиной 250-300 нм; другими методами восстановления кобальтосодержащих соединений также получают Co_3O_4 с размером частиц от нескольких нанометров до нескольких микрометров в зависимости от условий синтеза [59, 60]. Также в литературе при получении наноразмерного Co_3O_4 часто упоминается метод кальцинации (выдержка органических прекурсоров при заданной температуре) [61, 62].

Наиболее важными характеристиками нанопорошков и наноразмерного кобальта являются следующие: химическая чистота, фазовый состав, дисперсность, распределение частиц по размерам, временная и температурная стабильность [25], а также магнитные свойства, такие как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила.

1.1.2 Влияние способа получения на морфологию

В работе [3] нанопорошок кобальта был получен восстановлением из соли сульфата кобальта с использованием фосфорноватистой кислоты H_3PO_2 в качестве восстановителя в растворе гидроксида натрия. В работе изучалось влияние различных концентраций NaOH , H_3PO_2 и $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на морфологические свойства нанопорошка кобальта. Размер полученных частиц кобальта находился в диапазоне 100 – 300 нм, форма частиц сферическая, чистота продукта 99,999%. Из рисунка 1.2 видно, что полученные частицы соединены в агломераты.

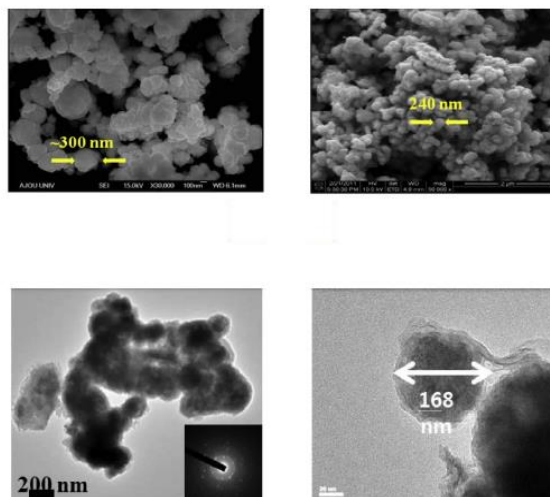


Рисунок 1.2 – Изображения СЭМ частиц кобальта, полученных методом химического осаждения [3]

В работе [24] нанопорошок кобальта также был получен методом восстановления из сульфата кобальта с использованием гидразина и гидроксида натрия. Исследования показали, что при концентрации гидразина 4 М, щелочного раствора кобальта 1 М и при температуре 70 °С продуктом восстановления являются наночастицы кобальта с распределением по размерам в диапазоне 30 - 70 нм, частицы имеют пластинчатую форму (рисунок 1.3).

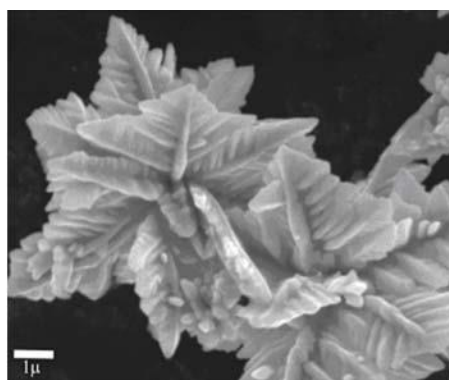


Рисунок 1.3 – Микрофотография СЭМ агломерированных наночастиц кобальта, имеющих пластинчатую форму [24]

В работе [25] методом восстановления были получены три типа частиц кобальта. Для получения использовались сульфат кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сегнетова соль $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гидразингидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, цетилтриметиламмонийбромид

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ и гидроксид натрия NaOH . Синтез наночастиц проводился в реакторе, снабженном ультразвуковым генератором.

В первом случае (S1) прекурсоры были следующими: 2,8 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1 г $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ (C_{16}TAB) и 12,6 г $\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученные частицы имеют ГПУ-решетку. Диаметр частиц составляет порядка 5 мкм, толщина частиц 200 нм, форма частиц пластинчатая (рисунок 1.4а).

В втором случае (S2) прекурсоры были следующими: 1,4 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1 г $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ (C_{16}TAB) и 8,4 г $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Полученные частицы согласно рентгеновским данным имеют как ГПУ так и ГЦК-решетку. Частицы имеют сферическую форму (рисунок 1.4б), поверхность частиц пористая, диаметр частиц порядка 6 мкм.

В третьем случае (S3) прекурсоры были следующими: 2,8 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 4 г $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ (C_{16}TAB) и 12,6 г $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Полученные частицы согласно рентгеновским данным имеют как ГПУ так и ГЦК-решетку. Частицы имеют сферическую форму, поверхность частиц гладкая (рисунок 1.4в), диаметр частиц порядка 7 мкм.

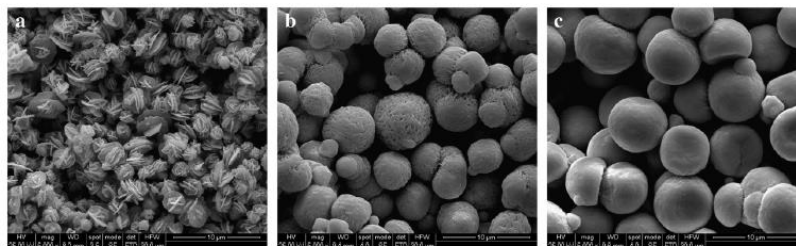


Рисунок 1.4 – Микрофотографии СЭМ частиц кобальта полученных при разных условиях

а) S1, б) S2 и в) S3

В работе [16] нанопорошок кобальта был получен методом термического испарения кобальтового провода в атмосфере азота. В работе изучалось влияние зарядного напряжения на средний размер частиц и их морфологию. В качестве прекурсора использовался кобальтовый провод чистотой 99,9%. Зарядное напряжение составляло 24, 26 и 28 кВ.

Форма полученных частиц преимущественно сферическая, частицы имеют ГЦК-решетку, частицы имеют широкий диапазон распределения по размеру от 50 до 150 нм (рисунок 1.5). Отмечено, что содержание частиц с размером более 100 нм небольшое. Максимум на кривой распределения приходится на размер 50 нм. Частицы покрыты оксидной пленкой толщиной порядка 2 нм.

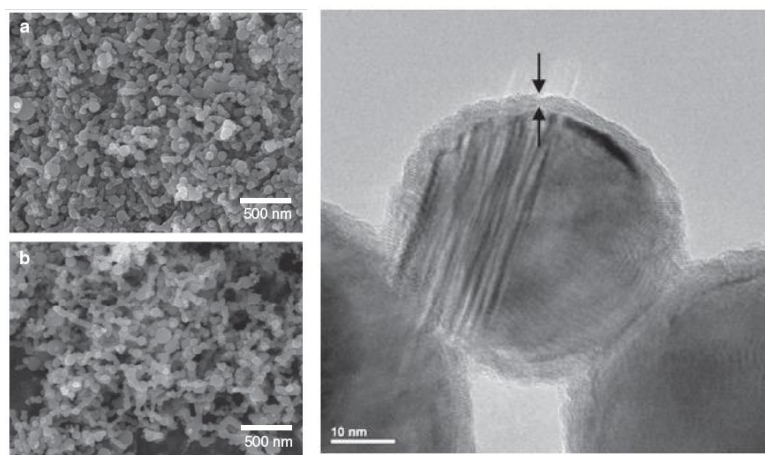


Рисунок 1.5 – Микрофотография ПЭМ для образца нанопорошка кобальта, полученного при зарядном напряжении 26 кВ

Главные недостатки плазмохимического синтеза - широкое распределение частиц по размерам (рисунок 1.6), низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке.

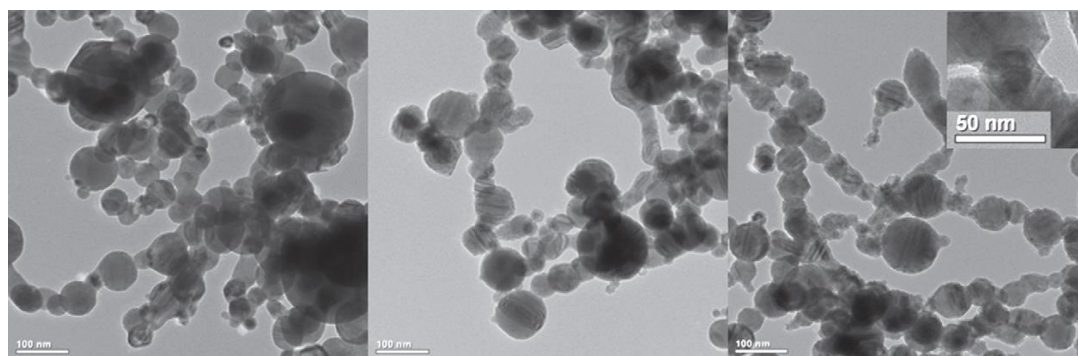


Рисунок 1.6 – Микрофотографии ПЭМ для образцов нанопорошка кобальта, полученных при зарядном напряжении 24, 26 и 28 кВ, соответственно.

В работе [17] нанопорошок кобальта был получен методом термического испарения в плазме. В работе изучалось влияние изменения трех следующих параметров на конечный продукт: электрический ток, давление и соотношение аргона и водорода в системе. Прекурсором служил блок металлического кобальта чистотой 99,96 %, чистота водорода и аргона составляла 99,99%. Давление изменялось в диапазоне 0,02 – 0,08 МПа, соотношение P_{H_2}/P_{Ar} в диапазоне 1/6 – 1, электрический ток в диапазоне 500 – 650 А.

Размер полученных частиц наноразмерного кобальта при этом составляет 20 – 80 нм (рисунок 1.7), частицы имеют кубическую решетку, большинство частиц имеет

сферическую форму. Обнаружено, что изменение условий эксперимента влияет на размер образующихся частиц.

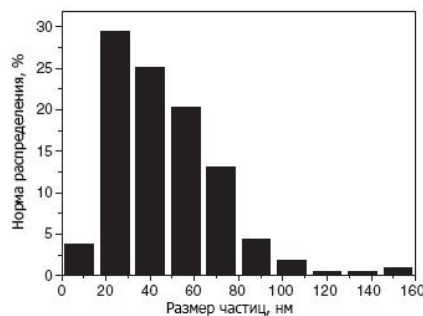


Рисунок 1.7 – Распределение частиц по размерам для наночастиц кобальта, полученного плазмохимическим методом [17]

Иногда для решения проблемы окисления частиц Fe, Co, Ni и сплавов на их основе, эти материалы синтезируют в различного рода углеродных капсулах либо матрицах (рисунок 1.8). Углеродная оболочка является наиболее инертной “капсулой” для наночастиц Fe, Co, Ni и сплавов на их основе [34, 63–65].

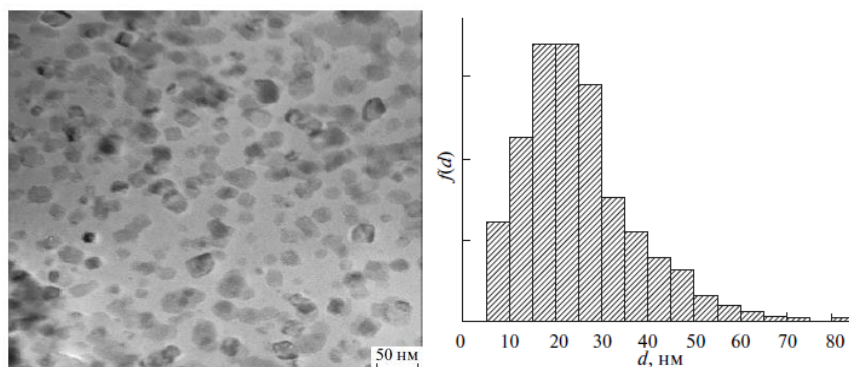


Рисунок 1.8 - Изображение ТЭМ и гистограмма распределения частиц по размерам наноразмерного кобальта, полученного в углеродной матрице [34]

В работе [66] нанопроволока кобальта была получена на алюминиевом аноде методом пульсирующего электролитического осаждения. Полученный кобальт имел ГПУ-решетку, диаметр частиц составил порядка 300 нм (рисунок 1.9),

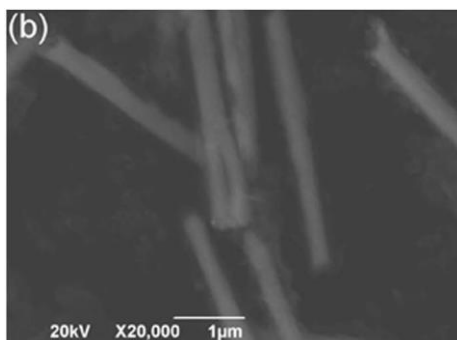


Рисунок 1.9 – Микрофотография СЭМ нанопроволоки кобальта, полученной на алюминиевой подложке методом электроосаждения [66]

В работе [67] на кобальтовые нанодиски диаметром 120 нм и толщиной 10 нм (рисунок 1.10), состоящие как из ГПУ (68 %), так и из ГЦК (32 %) фаз было нанесено покрытие MnO_2 . Далее материал был помещен в парафиновую матрицу для дальнейших исследований (толщина образца 2,8 мм, содержание Со 13 %).

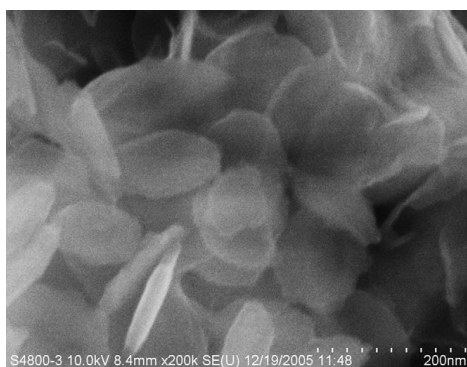


Рисунок 1.10 – Микрофотография СЭМ кобальтовых нанопластиц с 32 % ГПУ-фазы [67]

Форма частиц, получаемых методом ультразвукового пиролиза, может варьироваться в зависимости от условий получения (концентрация исходных растворов, температура печи, скорость подачи раствора и т.д.) [49, 50]. Методом ультразвукового пиролиза получены цельные, полые, пористые, «волосатые», «пончиковые» и другие частицы (рисунок 1.11а).

В работе [54] наноразмерные частицы кобальта были получены биологическим синтезом с использованием разных видов бактерий, в зависимости от вида бактерий частицы имеют различную морфологию (рисунок 1.11б). *Micrococcus lylae* и *Haloarcula vallismortis* позволяют получать частиц сферической формы; *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* частицы продолговатой формы; *Paracoccus sp.* частицы неправильной формы близкие к «пончиковой».

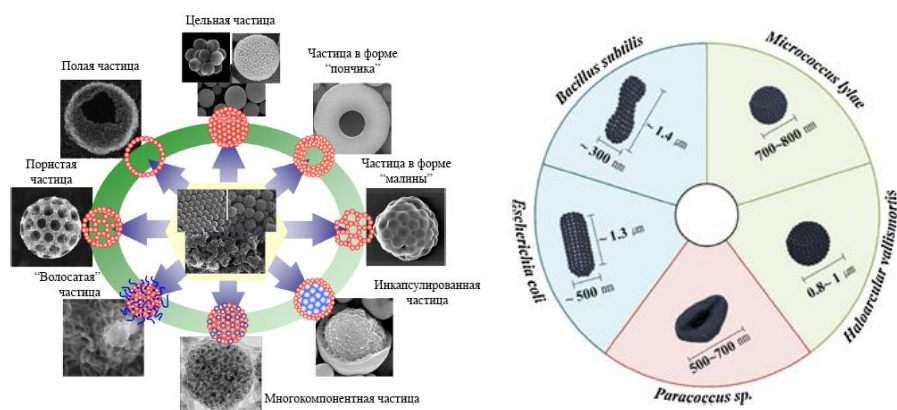


Рисунок 1.11 – а) возможные формы частиц, получаемые методом УПА [49], б) возможные формы частиц, получаемые биологическим синтезом [54]

В работе [52] методом ультразвукового распылительного пиролиза в атмосфере водорода были получены наноразмерные порошки кобальта. В качестве прекурсоров использовались растворы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с концентрациями 0,08 и 0,04 моль/л. Ультразвуковой генератор имел частоту 800 кГц. Скорость подачи жидкости находилась в пределах 12 и 14 мл/ч. Аэрозоль поставлялся потоком водорода (скорость подачи 1 л/мин) в кварцевую трубу длиной 0,7 м и 0,02 м в диаметре. Температура реактора варьировалась от 700 до 900 °С. Расчётное время прохождения реакционной зоны 1 с. Для создания инертной атмосферы использовался азот (скорость подачи 1 л/мин).

Результаты рентгеновского анализа полученных порошков свидетельствуют об отсутствии примесей в конечном продукте. Согласно данным СЭМ форма полученных частиц близка к сферической. Размер не агломерированных частиц для образца, полученного при 800 °С, находится в диапазоне 158 – 1001 нм (рисунок 1.13а), средний размер составляет 596 и 480 нм при 0,08 и 0,04 моль/л. соответственно, что свидетельствует об уменьшении среднего размера частиц с понижением концентрации. СЭМ показала, что частицы, полученные при 700 °С из раствора 0,08 моль/л, состоят из более мелких частиц размером от 50,2 до 73 нм (рисунок 1.13б).

В зависимости от способа получения известны, например, следующие формы Co_3O_4 : нанопровода/нанопроволока (nanowires/nanorods), нанотрубки (nanotubes), нанокубики (nanocubes), наносферы (nanospheres), нанодиски (nanoplates), нанопластинки (nanowalls) и другие [57]. В этой работе в зависимости от прекурсора методом были получены (рисунок 1.14), в то время как методом УПР [51] из тех же прекурсоров были получены частицы с другой морфологией (рисунок 1.11). Понятно, что при

восстановлении этих частиц морфология и свойства полученного металлического кобальта будут различаться.

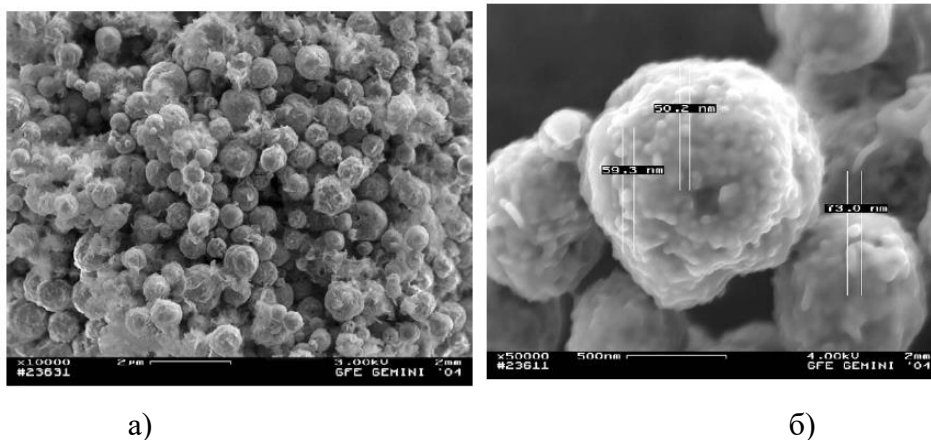


Рисунок 1.13 – Микрофотографии СЭМ порошка кобальта, полученного методом УРП при а) 800 °С и концентрации кобальта в раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,08 М, б) 700 °С и концентрации 0,08 [52]

В [51] и [57] частицы оксида кобальта Co_3O_4 разной формы были получены в результате использования различных прекурсоров (рисунок 12).

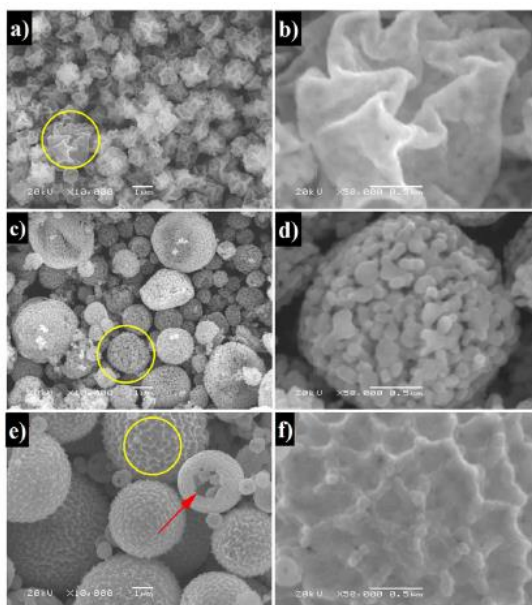


Рисунок 1.12 – СЭМ изображения частиц оксида кобальта Co_3O_4 , полученных методом УПА из разных прекурсоров: наверху ацетат кобальта, посередине хлорид кобальта и внизу нитрат кобальта [51]

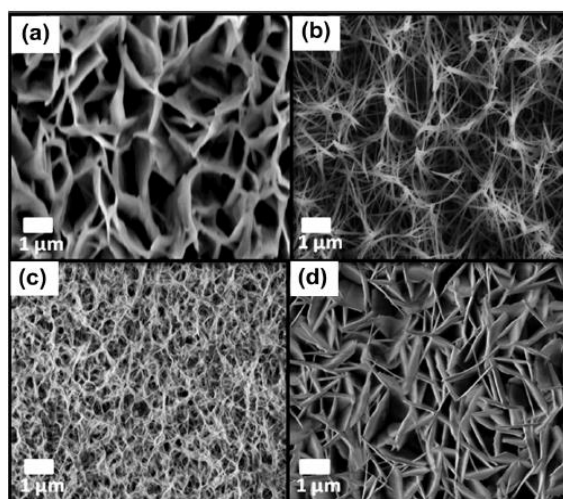


Рисунок 1.14 – Форма частиц в зависимости от прекурсора (сверху вниз слева направо: ниртат, хлорид, ацетат и сульфат кобальта соответственно) [57].

1.1.3 Влияние способа получения на структурные и магнитные характеристики

Особенности фазового состава наноструктурного кобальта

Объемный кобальт существует в двух аллотропных модификациях: низкотемпературной ГПУ и высокотемпературной ГЦК (рисунок 1.15). Температура перехода из ГПУ в ГЦК составляет 422 °С при нормальном давлении [68, 69].

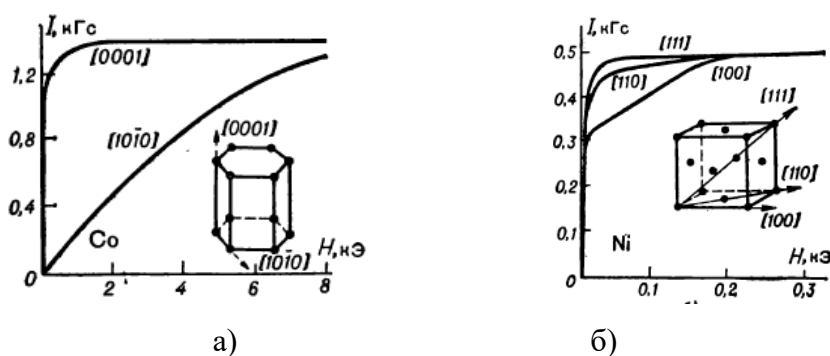


Рисунок 1.15 – Структурные решетки кобальта и их оси легкого намагничивания а) ГПУ и б) ГЦК [69]

Для наноразмерного кобальта существование ГЦК-фазы возможно уже при комнатной температуре [70]. По мнению авторов [34, 71] с понижением размера частиц ниже 20 нм образование ГЦК-фазы, как, вероятно, более термодинамически стабильной, является предпочтительным. В диапазоне от 20 до 40 нм наблюдается существование

обеих фаз, для частиц размером более 40 нм наиболее стабильной является ГПУ-фаза (рисунки 1.16 – 1.18).

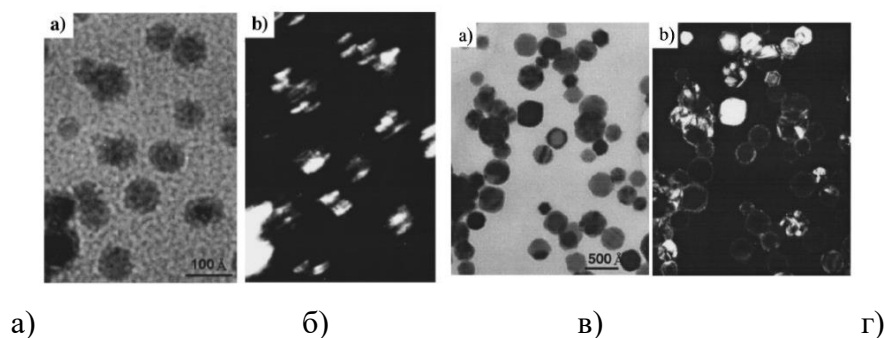


Рисунок 1.16 – ПЭМ-изображения частиц кобальта, полученных методом магнетронного распыления, размером а) и б) менее 20 нм с ГЦК-решеткой ($V_{\alpha/\beta}=0$), полученных методом магнетронного распыления, изображения в светлом и темном поле, соответственно; в) и г) более 20 нм с ГЦК и ГПУ-решетками ($V_{\alpha/\beta}=5$), изображения в светлом и темном поле, соответственно [71]

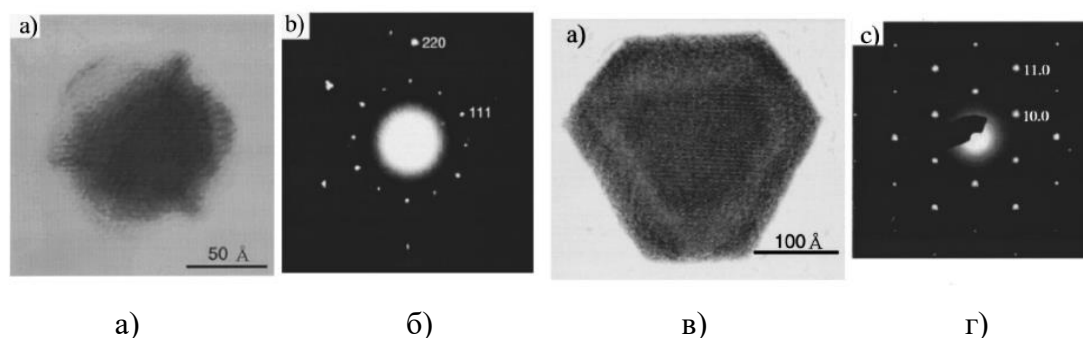


Рисунок 1.17 – а) светлопольное изображение частицы β -Со, б) дифракционная картина для частицы β -Со, в) светлопольное изображение частицы α -Со, г) дифракционная картина для частицы α -Со [71]

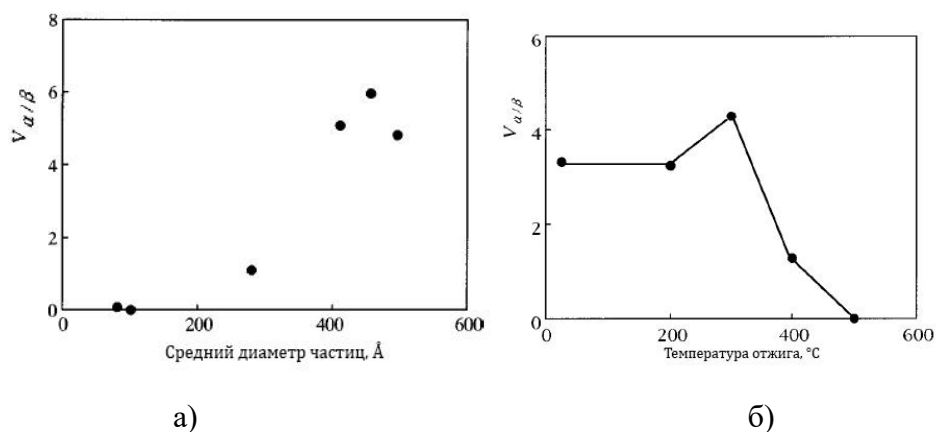


Рисунок 1.18 – зависимость отношения $V_{\alpha/\beta}$ для частиц кобальта от а) среднего диаметра частиц, б) температуры отжига [71]

Превращение $\alpha - \beta$ носит мартенситный характер [72] для образцов с определенным размером зерен и происходит при разных температурах в зависимости от того, нагревают образец или охлаждают.

Особенности магнитных свойств наноструктурного кобальта

Известно, что в зависимости от размера частиц наноразмерные ферромагнетики могут быть как магнитомягкими, так и магнитожесткими материалами.

Магнитные свойства наноразмерного кобальта были исследованы в ряде работ. Обнаружено, что свойства частиц находятся в сильной зависимости от метода и условий получения, и то, что наночастицы кобальта являются суперпарамагнитными при комнатной температуре, в то время как объемный кобальт является ферромагнитным с температурой Кюри равной 1121 °С [34].

В работе [73] приводятся данные для разных элементов и соединений о критическом размере частиц, ниже которого происходит переход в суперпарамагнитное состояние. Для кобальта это значение составляет примерно 10 нм, в то время как размер однодоменных частиц составляет по разным данным от 30 до 80 нм (рисунок 1.19).

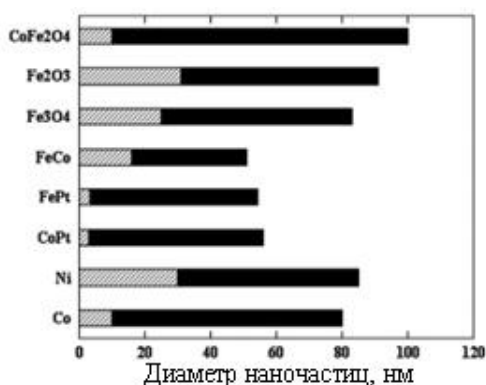


Рисунок 1.19 – Критический размер доменов различных металлов и соединений для перехода в суперпарамагнитное состояние [73]

При размере частиц выше значения, характерного для суперпарамагнитного состояния, существует значение R_c , критический размер однодомности [74], где магнитные характеристики материала изменяются коренным образом: происходит резкий рост значения коэрцитивной силы H_c до максимального значения, соответствующего однодоменному состоянию данного магнетика. Именно такие частицы служат основой для магнитожестких материалов [75]. На Рисунке 1.20 приводится типичный для 3d-металлов вид зависимости коэрцитивной силы от размера частиц.

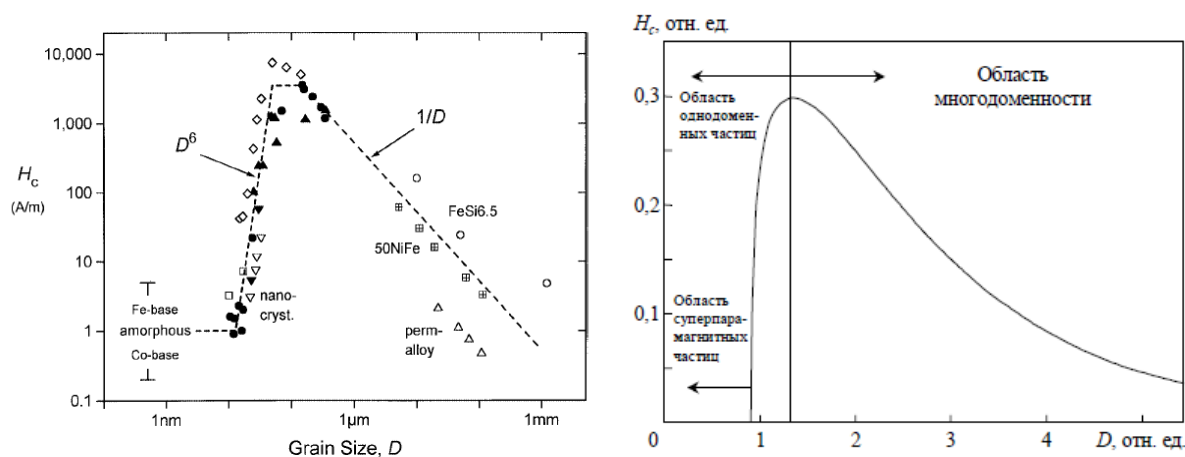


Рисунок 1.20 – Зависимость коэрцитивной силы от размера частицы [76,77]

Для объемных магнитных материалов энергия обменного взаимодействия и энергия магнитной анизотропии могут вызывать параллельные магнитные моменты на их легкой оси, но это приведет к сильной энергии размагничивания [78].

Для радиуса R частицы в форме шара энергия размагничивания равна:

$$E_d = \frac{4\pi}{3} \frac{\mu_0 R^3 M_s^2}{6} \quad (1.5)$$

Где μ_0 – магнитная постоянная, а M_s - намагниченность насыщения.

Очевидно, чем больше размер R , тем выше будет энергия размагничивания. Чтобы уменьшить энергию, материалы должны быть разделены на магнитные домены. Но в доменной стенке, как переходной зоне между двумя доменами, магнитные моменты неизбежно отклоняются от легкой оси, и смежные магнитные моменты перестают быть параллельными. Энергия доменных стенок может вмешиваться в общий энергетический баланс.

Например, 180° доменная стенка может иметь плотность энергии, определяемую формулой:

$$\gamma_{180} = 2\sqrt{A_1 K_1} \quad (1.6)$$

Где K_1 – константа анизотропии, A_1 – обменный интеграл.

В наномасштабе наночастицы становятся однодоменными. Это связано с тем, что когда размер частиц R очень мал, энергия доменных стенок может быть сильнее по сравнению с энергией размагничивания. Доменная структура перестаёт быть энергетически выгодной, и образуются однодоменные частицы.

Критический размер образования однодоменных частиц можно оценить с помощью следующих методов [79]. Энергия размагничивания одного домена равна сумме энергии

доменной стенки и энергии размагничивания, разделяемой двумя магнитными доменами, а именно:

$$\frac{4\pi}{3} \frac{M_0 R^3 M_S^2}{6} = \frac{4\pi}{3} \frac{M_0 R^3 M_S^2}{12} + \pi R^2 2\sqrt{A_1 K_1} \quad (1.7)$$

Предполагая, что после разделения одного домена энергия размагничивания составляет половину одного домена; критическое отношение R_c для одного домена доступно как $\frac{\sqrt{A_1 K_1}}{M_S^2}$.

В системе СГС выражение для оценки критического радиуса сферических выглядит следующим образом [80]:

$$R_c = \frac{9}{4\pi} \frac{\gamma}{M_S^2} \quad (1.8)$$

Для объемного кобальта $M_s = 1440$ Гс, $\gamma = 8,6$ эрг/см² и критический радиус, соответственно, 30 нм.

Константа одноосной магнитной анизотропии может быть оценена из соотношения [75]:

$$H_c = \frac{0,96 K_1}{M_s} \quad (1.9)$$

Где коэффициент 0,96 относится к ансамблю одноосных частиц при значении относительной остаточной намагниченности $j_s < 0,5$.

Тогда, принимая обменный интеграл для кобальта равным $1,3 \times 10^6$ эрг/см можно рассчитать плотность энергии доменной стенки по формуле (1.7).

По данным литературного обзора, в зависимости от способа получения (и, как следствие, размера и фазового состава) значения коэрцитивной силы наноразмерного кобальта находятся в диапазонах от 90 до 677 Э и намагниченности насыщения в диапазоне от десятков до 176 А·м²/кг (таблица 1.1). При этом однозначного влияния размера частиц, морфологии и фазового состава на коэрцитивную силу и намагниченность насыщения не выявлено.

В работе [34] для наноразмерного кобальта диаметром около 4 нм при комнатной температуре наблюдалось суперпарамагнитное состояние, температура блокировки составляла 600 К.

В работе [3] НП кобальта с размером частиц в диапазоне 100 – 300 нм обладал коэрцитивной силой 521,64 Э, и намагниченностью насыщения 96,97 Ам²/кг. В работе [24] НП кобальта с частицами пластинчатой формы размером 30 - 70 нм имеет на

рентгенограмме пики, относящихся как к фазе ГПУ-решеткой, так к фазе с ГЦК-решеткой, коэрцитивная сила равна 100 Э, намагниченность насыщения $124 \text{ Ам}^2/\text{кг}$. В работе [25] в первом случае (S1) диаметр частиц составляет порядка 5 мкм, толщина частиц 200 нм, ГПУ-решетка, намагниченность насыщения $90,559 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, коэрцитивная сила равна 176,67 Э. Во втором случае (S2) диаметр частиц порядка 6 мкм, ГПУ и ГЦК-решетки, намагниченность насыщения $117,50 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, коэрцитивная сила равна 190,89 Э. В третьем случае (S3) диаметр частиц порядка 7 мкм, ГПУ и ГЦК-решетки, намагниченность насыщения $123 \text{ Ам}^2/\text{кг}$. Коэрцитивная сила равна 156,8 Э.

В работе [66] нанопроволока кобальта обладала намагниченность насыщения частиц составила $(13,8 \pm 0,5) \cdot 10^5 \text{ А/м}$. В работе [67] были получены кобальтовые нанодиски диаметром 120 нм и толщиной 10 нм с намагниченность насыщения составила $150 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ ($1,3 \cdot 10^6 \text{ А/м}$) и коэрцитивной силой 109 Э.

Таблица 1.1 – Структурные и магнитные характеристики наноразмерных порошков кобальта, полученных разными методами

| Способ получения | Прекурсор | Морфология | Структура | Размер | H_c , Э | M_s , $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ |
|-------------------------|---|--|----------------|---------------------|-----------------|---|
| Осаждение [80] | CoSO_4 | Наноструктурные микросферы или субмикронные микросферы в форме «цветов» | ГПУ и ГЦК, ГПУ | 2–5 мкм | от 90 до 200,92 | от 115,41 до 139,4 |
| Осаждение [3] | CoSO_4 | Частицы в форме дисков, Сферические частицы и частицы неправильной формы | ГПУ и ГЦК | от 100 до 300 нм | 521,64 | 96,97 |
| Восстановление МСС [81] | CoCl_2 | Сферические частицы | ГПУ и ГЦК | 1,5 мкм | 124,0 | 157,9 |
| Восстановление МСС [82] | $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ | Субмикронные волокна, состоящие из частиц неправильной формы | ГПУ | около 2 мкм | от 81 до 171,0 | от 117,4 до 144,0 |
| Осаждение [27] | CoCl_2 | Дендриты | ГПУ | Длина от 30–125 мкм | 133,1 | 172,0 |
| Восстановление МСС [67] | CoSO_4 | Пластинчатые частицы | ГЦУ, ГЦК | 30 – 70 нм | 100 | 124 |

При разработке новых магнитных материалов часто стремятся достичь максимальных значений H_c , что особенно актуально для магнитных наночастиц, поскольку в таком случае изменение направления вектора намагниченности за счет тепловых флуктуаций будет затруднено [20].

Таким образом, в зависимости метода от условий получения наноразмерный кобальт имеет различную чистоту, кристаллическую структуру, морфологию и значения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, поэтому выбор оптимального метода получения нанопорошка является важным этапом работы.

Порошок оксида кобальта Co_3O_4 , как и кобальт имеет широкий диапазон применений в различных областях промышленности, включая анодные материалы для перезаряжаемых литий-ионных батарей, катализаторов, газовых сенсоров и магнитных материалов, в том числе устройств для хранения данных. Co_3O_4 является важным магнитным полупроводником р-типа, имеющим кристаллическую структуру шпинели, основанной на кубической решетке с плотной упаковкой оксидных ионов, в которой ионы Co (II) занимают тетраэдрические центры и ионы Co (III) занимают октаэдрические центры. Свойства Co_3O_4 очень тесно связаны с размером частиц. Существует много методов синтеза Co_3O_4 [55–62], однако, получение нанокристаллического Co_3O_4 этими методами часто сложный и не удобный процесс [83–86].

1.2 Биологические свойства кобальта

Кобальт является незаменимым микроэлементом метаболизма животных и человека, т.к. входит в состав витамина B12 известного как кобаламин [7,87,88]. Кобальт принимает активное участие в ферментативных процессах и образовании гормонов щитовидной железы, повышает усвоение железа и синтез гемоглобина. Суточная потребность взрослого человека в кобальте составляет приблизительно 0,05-0,1 мг, дефицит возникает при 0,01 мг/сутки, порог токсичности – 500 мг/сутки [89].

Районы обедненных кобальтом почв, коррелируют с районами повышенной заболеваемости животных сухоткой. По всему миру существуют зоны, обедненные кобальтом, в том числе в России [90].

При содержании кобальта в кормах менее 0,1 мг/кг сухого вещества наблюдается падение продуктивности животных [91,92]. Оптимальные показатели содержания кобальта в кормах и премиксах для сельскохозяйственных животных составляет 0,25–1,0 мг/кг. При нехватке кобальта в почве у животных развивается гипокобальтоз (анемия, исхудание, искажение аппетита, нарушение шерстного покрова, часто без надлежащего

изменения рациона заканчивается летальным исходом) [93]. Недостаток кобальта (в том числе в составе витамина В12) в кормах сельскохозяйственных животных является причиной падения их продуктивности.

В связи с этим, дополнительное введение кобальта в живые системы, в выше описанных биогеохимических зонах является необходимым. Добавление кобальтсодержащих препаратов в рацион животных способствует профилактике гипокобальтоза и болезней, связанных с последним [70].

Содержание кобальта в организме животных почве обусловлено содержанием кобальта в почве и, как следствие, в растениях. Кобальт связывают с усилением азотфиксирующей способности микроорганизмов, увеличением синтеза хлорофилла, белка и углеводов. Наблюдается положительный эффект на развитие клубеньков бобовых растений, повышение урожайности сельскохозяйственных культур и качества растениеводческой продукции [89].

Среднее содержание кобальта в человеческом организме около 1,1 мг, из которых 85% находится в форме витамина В12 [8]. В человеческий организм кобальт попадает преимущественно через пищеварительную систему. Адсорбционная способность кобальта зависит от формы соединения (хлорид усваивается лучше оксида) и от сопутствующих продуктов (молоко способствует повышению усвоения кобальта). Адсорбированный кобальт присутствует в организме в виде ионов $\text{Co}(\text{II})$ и аккумулируется в печени, почках, поджелудочной железе, а также в сердце и в сыворотке крови.

В то же самое время кобальт обладает токсическим эффектом на живые организмы при его употреблении, превышающим рекомендованные дозы. Для человека рекомендованная доза составляет 5-60 мкг в день в зависимости от страны. Кобальт оказывает негативное влияние на дыхательную систему, адсорбируясь в легких и провоцируя пневмонию, астму, некрозы и рак легких; кобальт может провоцировать сердечно-сосудистые заболевания и аллергии, а также кобальт обладает цитотоксичным и генотоксичным эффектами, в частности для ДНК животных и человека [6,8,94,95]. В работе [96] сообщается о проникновении наноразмерного кобальта в человеческую кожу и связанных с этим повреждениях эпидермиса и дермы.

Для растений кобальт является существенным компонентом нескольких ферментов и коферментов [97]. Показано, что он влияет на рост и метаболизм растений в различной степени, зависимо от концентрации и состояния кобальта в ризосфере и почве. Кобальт взаимодействует с другими элементами с образованием комплексов. Именно от физико-химических свойств последних, включая электронную структуру, ионные параметры (отношения зарядовых размеров) и координацию зависит цито- и фитотоксическая

активности кобальта. Таким образом, конкурентное поглощение и взаимная активация ассоциированных металлов влияют на действие кобальта в различных фитохимических реакциях. Поглощение и распределение кобальта в растениях полностью зависит от их вида.

Поглощение Co^{2+} корнями включает активный перенос через клеточные мембраны, хотя молекулярные механизмы остаются неизвестными. Его распределение может включать органические комплексы, хотя низкая подвижность Co^{2+} в растениях ограничивает перенос от корней к побегам. Кроме того, свойства почвы также сильно влияют на доступность кобальта для растений [98].

Токсическое действие кобальта на морфологию включает угнетение озеленения, обесцвечивание жилок, преждевременное закрытие листьев и снижение массы побегов. К положительным эффектам кобальта относятся замедление старения листьев, увеличение засухоустойчивости семян, регулирование накопления алкалоидов в лекарственных растениях и ингибирование биосинтеза этилена.

Большинство публикаций, касающихся токсичности кобальта, относятся к беспозвоночным [99] или микробам [100, 101], информации о токсичности кобальта для наземных растений на данный момент мало.

Многие исследования влияния кобальта на растения, так или иначе, связаны с питанием или дефицитом кобальта у животных [102 – 104]. Например, трава, содержащая недостаточное количество кобальта для нормального роста животных, наблюдалась в почвах с содержанием кобальта менее 5 мг/кг. Растения, растущие в этих почвах, обычно содержат менее 0,08 мг/кг, что может привести к серьезному дефициту кобальта у животных [105, 106].

Существующие исследования токсичности кобальта для растений являются недостаточными и слишком разрозненными [107], требуется систематическое исследование с использованием стандартных методов испытаний различных видов растений с широким спектром изучаемых свойств.

Например, в некоторых исследованиях было установлено, что кобальт является относительно токсичным для растений при высоких дозах [108 – 111]. Было показано, что кобальт подавляет рост корней у огурцов и томатов, а также у риса [98].

В то же время, сообщается, что обработка семян растений наноразмерным кобальтом способствует увеличению разветвленности, молекулярной массы отдельных фракций и повышению выхода полисахаридов [112]: проводилась обработка почвы и семян горца птичьего наноразмерным кобальтом, выяснилось, что подобная обработка не изменяла структуру фрагментов полисахаридов, но увеличилось число точек ответвлений

углеводной цепи, в результате чего возрастала молекулярная масса отдельных фракций, что привело к увеличению выхода полисахаридов в среднем до 25%. В работе [113] семена томата были обработаны растворами нитрата кобальта в концентрации 5 и 50 мкМ, в результате растения, выращенные из семян обработанных раствором большей концентрации, имели желтый оттенок и меньшую биомассу по сравнению с контрольной группой, что говорит о фитотоксическом воздействии больших доз нитрата кобальта.

На данный момент существует ряд обзорных работ, исследующих влияние токсического влияния промышленных наночастиц металлов на растения [114 – 116], но среди этих работ не обнаружено новых исследований относительно наночастиц кобальта.

Следует добавить, что в связи с ежегодным ростом производства наночастиц и наноструктурных материалов, в том числе на основе кобальта, изучение их токсического влияния на окружающую среду является важной задачей. Кобальт применяется как компонент твердых и жаропрочных сплавов, постоянных магнитов, в качестве легирующего элемента специальных сталей, а также в лакокрасочной промышленности в качестве пигмента, используется для обесцвечивания стекла, применяется в качестве катализатора и т.д. Вследствие широкого использования существует реальный риск заражения окружающей среды продуктами промышленной деятельности, содержащими кобальт [105,117]. Увеличение концентраций кобальта в почвах может быть вызвано, в том числе сжиганием ископаемых видов топлива, износом сплавов, содержащих кобальт, и распространением сточных вод и удобрений [118].

1.3 Области применения

Кобальт является одним из наиболее важных стратегических металлов из-за его востребованности в суперсплавах, магнитных сплавах, стальном режущем инструменте, износостойких сплавах, материалах аккумуляторных электродов и электронных регистрирующих устройствах [119].

Высокочистый кобальтовый НП обладает рядом характерных преимуществ, таких как уникальные физические, химические, механические, электрические и магнитные свойства, которые отличаются от свойств объемных фаз [16,23].

Чистый кобальтовый нанопорошок обладает превосходными оптическими свойствами [23], электрическими свойствами [23,120], намагниченностью, магнитной анизотропией [16,65] и превосходными каталитическими эффектами [23,121] по сравнению с объемными металлами кобальта или наноразмерных оксидов кобальта. Кроме того, наночастицы кобальта находят применение в магнитных носителях записи из-за их высокого значения коэрцитивной силы [37].

Из-за уникальных свойств наноразмерные материалы на основе кобальта находят применение в магнитных жидкостях, используемых для магнитно-резонансной томографии, являются предпочтительным катализатором в реакции Фишера-Тропша [122], используются в электромагнитных устройствах [123] для регистрации и хранения данных, и в биотехнологиях [16,124].

Среди магнитных материалов кобальт классифицируется как один из важных металлов из-за его высокой устойчивости к окислению, коррозии и износу. Кобальт - ферромагнитный металл с температурой Кюри T_C 1390 К, что является самым высоким значением среди всех известных магнитных материалов [16, 125].

Катализ

Наноразмерный кобальт применяется как катализатор в различных процессах, например в реакции Михаэля [126] и процессе Фишера-Тропша [122, 127-129].

Процесс Фишера-Тропша представляет собой химическую реакцию в присутствии катализатора, в которой монооксид углерода и водород преобразуются в различные жидкие углеводороды:



Для процесса Фишера-Тропша подходят элементы восьмой группы таблицы Менделеева, однако, благодаря стоимости, активности и избирательности, кобальт и железо являются предпочтительными в сравнении с никелем и рутением. Применение кобальта в качестве катализатора предпочтительно вследствие их низкой активности относительно каталитической реакции, медленной дезактивации и высокому выходу продукта реакции.

В работе [129] методом пропитки были получены катализаторы Co/HZSM-5, содержащие 5, 8,3, 11,67 и 15 вес % кобальта. В работе [130] методом пропитки был получен катализатор, состоящий из кобальта и гексагонального мезопористого оксида кремния SiO_2 . Размер полученных частиц составил от 6 до 7,2 нм. Обнаружено присутствие фазы Co_3O_4 .

Радиопоглощающие материалы и покрытия

Телекоммуникационные системы и электронные устройства, такие как беспроводные сети и антенны, излучают в ГГц диапазоне и создают помехи для работы других электронных устройств и коммуникационных систем. Для решения этой проблемы используются радиопоглощающие покрытия. Одним из популярных материалов для этих целей является феррошпинель, однако данный материал поглощает в МГц диапазоне, а,

следовательно, имеет ограничения по применению. Среди перспективных радиопоглощающих материалов находится кобальт. Являясь ферромагнитными материалами, кобальтовые структуры обладают меньшим весом по сравнению с аналогами, а их диапазон поглощения по разным данным находится в пределах 0,1 – 18 ГГц [66, 67, 131, 132].

В работе [66] нанопроволока кобальта была получена на алюминиевом аноде методом пульсирующего электролитического осаждения. Полученный кобальт имел ГПУ-решетку, диаметр частиц составил порядка 300 нм, намагниченность насыщения частиц составила $(13,8 \pm 0,5) \cdot 10^5$ А/м, диапазон поглощения находится в пределах 0,5 – 18 ГГц и имеет ярко-выраженные пики поглощения в районе 6,1 – 10 ГГц в зависимости от толщины покрытия.

В работе [67] на кобальтовые нанодиски диаметром 120 нм и толщиной 10 нм, состоящие как из ГПУ (68 %), так и из ГЦК (32 %) имели намагниченность насыщения $150 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ ($1,3 \cdot 10^6$ А/м), коэрцитивная сила составила 109 Э. Диапазон поглощения материала – 0,1 – 18 ГГц, первый резонансный пик наблюдается при 3,3 ГГц, второй при 11,6 ГГц.

В работе [131] нанопористые наночастицы кобальта, покрытые оксидом кобальта CoO, были синтезированы методом химического сплавления из Co – 31,4 вес % Al. Размер частиц составил 31 нм, размер нанопор находился в пределах от 0,7 до 1,7 нм, размер кристаллитов составил 2-5 нм. Намагниченность насыщения частиц составляла $115,5 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, коэрцитивная сила 600,5 Э. Для радиопоглощающих исследований были подготовлены образцы различной толщины (рисунок 1.21).

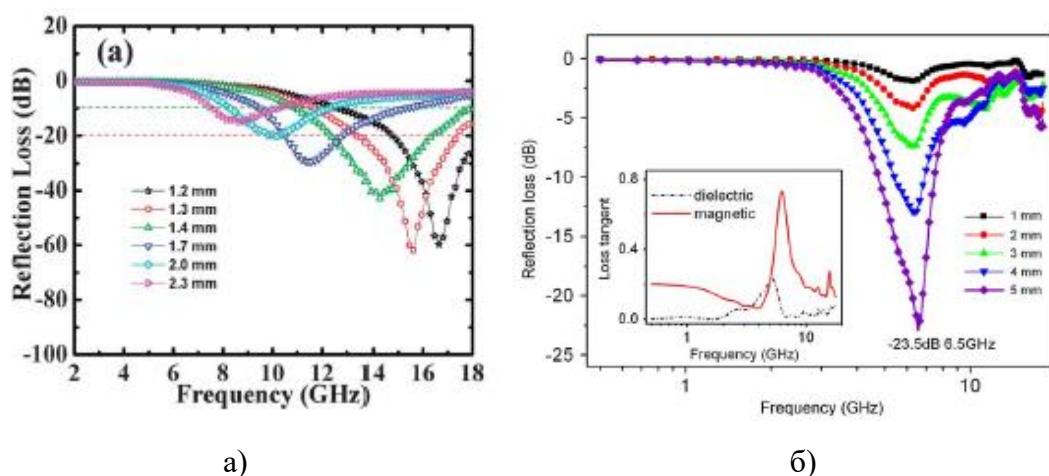


Рисунок 1.21 – Зависимость частоты поглощения от толщины кобальтового покрытия а) Co-CoO [131] и б) микропроводов Co [66]

В работе [132] методом была получены хлопьевидные частицы кобальта диаметром 10 мкм и толщиной около 500 нм с диапазоном поглощения от 1 до 18 ГГц.

Устройства хранения энергии и информации

Магнитные свойства ансамблей наночастиц обращают на себя внимание возможностью практического применения в устройствах записи и хранения информации, магнитооптических приборах и т. д. Наноструктурированные магнитные композиционные материалы с диаметром наночастиц от единиц до десятков нанометров представляют большой интерес, так как размер микроструктуры сравним с длиной ферромагнитного взаимодействия, а число атомов на поверхности – с объемом. Как следствие, можно ожидать очень сильных изменений магнитных свойств при незначительных изменениях размеров наночастиц и появления магнитных корреляций через их границы [133].

Широкое применение в современной технике находят литий-ионные батареи, содержащие кобальт, являющиеся предпочтительным материалом положительных электродов благодаря высокой емкости, высокой удельной энергии и структурной устойчивости материала. В работе [134] кобальтсодержащие тонкие пленки были получены золь-гель методом. Толщина пленок находилась в диапазоне 10 – 100 нм.

Кобальтовые наноразмерные материалы находят применение в качестве компонентов суперконденсаторов, перспективных материалов для хранения энергии [135–137].

Биологическое применение

Наноразмерный кобальт находит разнообразное применение в биотехнологиях как в качестве наполнителя магнитных жидкостей разного назначения [73], так и в качестве составляющей медицинских сплавов [138].

Некоторые соединения кобальта применяются для создания магнитных жидкостей. Так, например, в работе [73] сообщается о применении кобальтсодержащих наночастиц для создания магнитных жидкостей, применяемых в качестве контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии, а также для гипертермии. Размер частиц порядка 11 нм, коэрцитивная сила 300 Э, намагниченность насыщения 80-94 Ам²/кг. В этой же работе сообщается, что наночастицы кобальта дают лучший МРТ-контраст по сравнению с другими материалами, например, с применяющимися для этих же целей оксидами железа. Это происходит благодаря высокому значению намагниченности насыщения наночастиц кобальта при комнатной температуре.

Кобальт используется и в сельском хозяйстве. Кобальтовые соединения добавляются в качестве прикорма в животноводстве для профилактики и лечения заболеваний, связанных с дефицитом кобальта в почве [139, 140]. В работе [140] кобальт вводился в корм овцам вместе с витамином B₁₂, установлено, что совместное введение этих веществ способствует увеличению содержания витамина B₁₂ в плазме крови (рисунок 1.22).

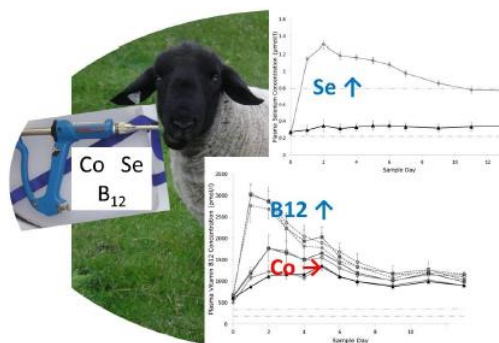


Рисунок 1.22 – Содержание кобальта в плазме крови и витамина B₁₂ овец при дополнительном введении в течение 13 дней [140]

Также кобальт в сельском хозяйстве применяется в качестве микроудобрений для растений [9] и в качестве премиксов для кормления животных, причем для каждого вида сельскохозяйственных животных рассчитывается необходимая суточная доза [10].

1.4 Современные аспекты изучения синтеза наноразмерного кобальта и его взаимодействия с живыми системами

Одним из перспективных методов получения наноразмерных материалов и в частности кобальта является метод УРП [49], однако влияние условий синтеза, таких как температура пиролиза, концентрация раствора и т.д., на конечный продукт до сих пор является не достаточно изученным и требует внимательного рассмотрения. В то же время одним из наиболее изученных является метод восстановления из кобальтосодержащих соединений [67,81,82].

В данной работе предлагается способ сочетающий получение микросфер оксида кобальта методом УРП и последующее их восстановление до металлического кобальта водородом с целью изучения влияния условий получения и восстановления на дисперсность, фазовый состав, морфологию, магнитные и биологические свойства получаемого материала. Для сравнения в работе используются порошки наноразмерного кобальта полученные другими методами, поскольку способы получения наноразмерного

кобальта и соединений на его основе влияют на морфологию, фазовый состав и как следствие на магнитные характеристики получаемого продукта. В зависимости от дальнейшей области применения материала важно иметь возможность контролировать требуемые свойства, а значит, понимать, как изменение условий синтеза скажется на конечном продукте.

В связи с ростом источников электромагнитного излучения разработка широкополосных радиопоглощающих материалов различного назначения является актуальной задачей, и кобальт рассматривается как перспективный материал для поглощения в определенном диапазоне частот [131,132].

Кобальт применяется в растениеводстве, животноводстве, птицеводстве, рыбоводстве и кормопроизводстве [9, 10], поэтому задача исследования применимости наноструктурного кобальта в данных областях хозяйства является актуальной на сегодняшний день.

В связи с мировым ростом потребления наноматериалов важным является изучение токсикологическое воздействие получаемого материала на окружающую среду, так как в настоящее время данных о влиянии наноразмерного кобальта на живые системы не достаточно [6,8,94–117].

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Получение кобальтсодержащих микросфер методом ультразвукового распылительного пиролиза

2.1.1 Синтез микросфер Co_3O_4

В качестве исходного материала для получения НП Co_3O_4 использовали 10 % водный раствор соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.» ГОСТ 4528-78) и дистиллированную воду, полученную на установке GFL-2004. В качестве нейтрализатора образующихся в процессе пиролиза газов использовался гидроксид натрия NaOH («ч.д.а.» ГОСТ 4328-77).

Главными рабочими элементами установки получения наноструктурных микросфер (рисунок 2.1) методом ультразвукового распылительного пиролиза (УРП) являются ультразвуковые генераторы, цилиндрический кварцевый реактор (длина 510 мм, внутренний диаметр 28 мм), фильтрующий элемент и вакуумный насос.

Разложение нитрата кобальта происходит по уравнению реакции:



Механизм получения микросфер подробно рассматривается в работе [143].

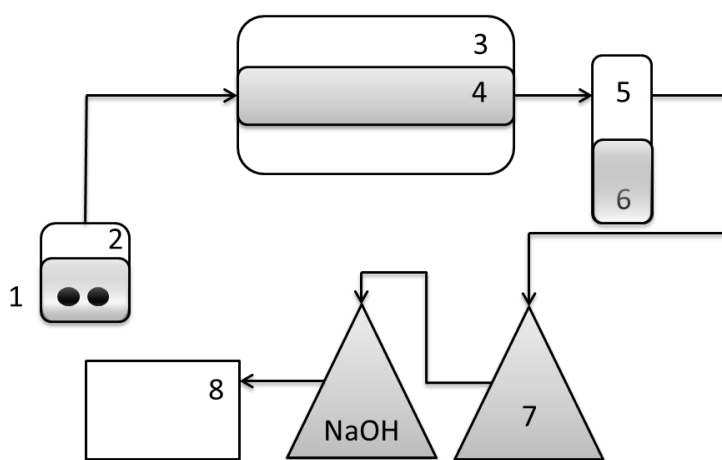


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки УРП

Ультразвуковой генератор Bort BLF-216 (1) помещался в емкость с раствором нитрата кобальта (2), частота генератора находилась в диапазоне от 1,7 МГц до 2,2 МГц. Образующийся аэрозоль под действием вакуумного насоса Vacuubrand MZ 2C NT +АК+ЕК (8) попадал в кварцевый реактор (4) электрической печи Nabertherm RT 50/250/13 (3), нагретой до заданной температуры (700, 800, 900, 1000 и 1100 °С); температуры были выбраны в соответствии с данными [52]. Нагревание аэрозоля приводило к испарению воды и разложению $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ до Co_3O_4 . Далее образовавшиеся

вещества проходили через фильтр (5), на котором оседает порошок Co_3O_4 ; система из колб с раствором щелочи NaOH (7) нейтрализовала образующийся в процессе разложения NO_2 :



2.1.2 Получение микросфер металлического кобальта

В ходе выполнения работы методом УРП из 10 % раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С были получены образцы оксида кобальта Co_3O_4 .

Далее методом термического восстановления в трубчатой печи Carbolite HZS 12/600E в токе водорода при температуре 300°С с выдержкой 60 минут. В качестве газа восстановителя использовался водород, полученный на установке САМ-1. Последующую пассивацию продукта проводили в токе азота технической чистоты, в качестве газа пассиватора использовался кислород, являющийся примесью в жидком азоте технической чистоты («т.ч.» ГОСТ 9293-74, объемная доля кислорода не более 1%).

Для исследования влияния температуры восстановления на свойства микросфер кобальта была выбрана температура пиролиза 1000 °С. Выбранный оксид был восстановлен при температурах 220, 240, 250, 270, 300 и 350 С с выдержкой от 60 до 115 мин, согласно результатам термогравиметрического анализа оксида кобальта, подробно описанного в третьей главе данной работы.

2.2 Синтез НП кобальта, используемых в работе для сравнения

Для сравнения характеристик микросферами кобальта в работе были получены образцы НП кобальта методами химического осаждения, плазмохимического синтеза и ИК-пиролиза.

2.2.1 Метод химического осаждения

Для приготовления исходных кобальтосодержащих растворов использованы: нитрат кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.» ГОСТ 4528-78) и гидроксид натрия NaOH («ч.д.а.» ГОСТ 4328-77).

Получение гидроксидов кобальта протекает по реакции:



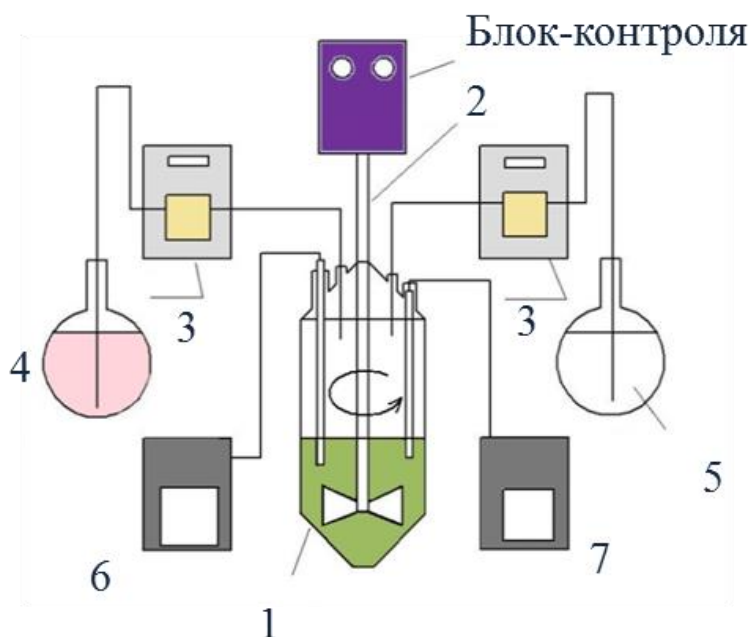


Рисунок 2.2 – Схема установки для получения гидроксида кобальта методом химического осаждения

Установка (рисунок 2.2) состояла из реактора (1), снабженного мешалкой с регулируемой скоростью вращения (2). В реактор с помощью насосов (3) подавались растворы реагентов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (4) и NaOH (5). Подача осуществлялась дозированно с помощью специальных дозаторов. Осаждение проводилось при непрерывном перемешивании и постоянном $\text{pH} = 9,2$ реакционной среды. Контроль чистоты отмывки гидроксидов кобальта осуществлялся с помощью pH-метром/иономера (6) марки “ЭКСПЕРТ 001” с ионоселективным электродом на Na. Температуру регулировали с помощью установки термостата Lauda ECO RE420 (7). Полученный осадок сушили при комнатной температуре.

Металлические нанопорошки были получены восстановлением при различных температурах. Методика восстановления аналогична восстановлению микросфер Co_3O_4 , полученного методом УРП.

2.2.2 Метод плазмохимического синтеза

Получение нанопорошка кобальта плазмохимическим методом проводилось в струйном плазменном реакторе, генератором термической плазмы служил электродуговой плазмотрон мощностью 20 кВт.

В качестве плазмообразующего газа использовалась азотоводородная смесь, металлосодержащего сырья – гидроксид кобальта. Термообработка исходного

нанопорошка проводился в атмосфере водорода при температурах 300, 500, 700, 900 и 1100 °С в течение одного часа.

2.2.3 ИК-пиролиз

Композиция ПАН/(Co(C₅H₇O₂)₂) была приготовлена путем совместного растворения в диметилформамиде (ДМФА) полимера и соединения металла. Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляла 5 % по массе. Концентрация металла в растворе полимера варьировалась от 5 до 20 % по массе. Облучение композита ПАН/(Co(C₅H₇O₂)₂) инфракрасным (ИК)-излучением осуществлялось в лабораторной установке ИК-пиролиза. ИК-отжиг проводился в две стадии [144,145]: предварительный отжиг на воздухе при T = 150 °С в течение 15 мин и при T = 200 °С 15 мин, затем основной отжиг при T = 600 – 1200 °С в атмосфере аргона.

Для получения порошка композита проводилось измельчение синтезированного материала в агатовых ступках.

2.3 Методы исследования кобальтосодержащих образцов

Для определения физико-химических и биологических свойств кобальтосодержащих образцов применяли следующие методы.

2.3.1 Рентгенодифракционные методы

Для определения фазового состава и размера областей когерентного рассеяния полученных микросфер Co₃O₄ и Co использовался рентгенодифракционный анализ.

Фазовый качественный и количественный составы определялись методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» с фокусировкой по Брегга-Бретано. В качестве источника рентгеновского излучения используется трубка с хромовым анодом; рабочий ток – 4 мА, напряжение – 25 кВт.

По результатам рентгеноструктурного анализа на основании анализа уширений дифракционных профилей был проведен расчет среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам.

Дополнительные рентгеновские дифракционные исследования проводились на дифрактометре PANanalytical Empyrian (излучение Cu_{Kα}) в диапазоне углов 2θ=0 – 100° (МГУ им. Ломоносова).

Определение ОКР

Анализ уширения дифракционных линий нанопорошков позволял оценить размеры ОКР, составляющих его, и судить о наличии в них микронапряжений. Уширение можно определить, сравнивая анализируемую линию с эталоном, в котором отсутствуют микронапряжения и частицы размером менее 0,15 мкм.

Расчет распределения кристаллитов по размерам проводился на персональном компьютере по оригинальной программе, составленной на основе методики, предложенной Селивановым и Смысловым в работе [146]. Построенная ими модель применима для систем, в которых наночастицы не имеют внутренних микронапряжений, а форма частиц близка к сферической.

2.3.2 Микроскопические методы

Морфологические и структурные свойства, размерные характеристики и элементный состав полученных микросфер Co_3O_4 и НП Со изучали методом электронной микроскопии.

Для изучения размеров частиц исследуемых материалов использовали полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп JEOL JSM6610LV с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F фирмы «JEOL» и просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) EM5301 фирмы «Philips» с ускоряющим напряжением 60–80 кВ. По микрофотографиям определены средние арифметические диаметры частиц НП кобальта.

Анализ распределения частиц по размерам с использованием метода секущей проводился при использовании изображений, полученных методом СЭМ. Для достижения максимальной точности для каждого образца использовано 1000 измерений. Микроскопический метод определения размеров частиц порошков традиционных размеров регламентирован ГОСТ 23402-78 и СЭВ 3912-82; в данной работе основные принципы нормативных документов при определении средних размеров частиц применены к обработке электронных микрофотографий.

Качественный элементный анализ образцов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6480LV, оснащённом приставкой Oxford Instruments INCA SDD X-MAX.

В данной работе для частиц, полученных разными методами, были измерены следующие диаметры:

Средний арифметический диаметр, $d_{\text{cp}} = \frac{\sum d}{n}$ (2.4), где n – число частиц в выборке;

Средний объемный диаметр, $d_{\text{об}} = \frac{\sum d^3}{n}$ (2.5);

Средний взвешенный объемный диаметр $\frac{\sum d^4}{\sum d^3}$ (2.6).

2.3.3 Измерение удельной поверхности

Для определения размерных характеристик полученных микросфер Co_3O_4 и Co использовали метод измерения удельной поверхности БЭТ.

Измерение величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) исходных и конечных продуктов проводили на анализаторе удельной поверхности и пористости «Acussorb 2100» (фирма «Micromeritics», Франция) по низкотемпературной адсорбции азота.

В отличие от микроскопических методов, метод измерения удельной поверхности позволяет определить эффективный диаметр частиц, что дополняет данные, полученные микроскопическими методами.

2.3.4 Распределение частиц по размерам

Для определения размеров частиц полученных микросфер Co_3O_4 и Co и их распределения по размерам, использовали установку Fritsch Analysette-22 Nanotech, являющуюся лазерным прибором измерения размера частиц универсального применения; а также прибор Zetasizer Nano Z (Malvern) предназначенный для измерений дзета-потенциала и электрофоретической подвижности водных и неводных дисперсий с использованием лазерного доплеровского микроэлектрофореза.

2.3.5 Термогравиметрический анализ

С целью выявления оптимальных условий восстановления микросфер Co_3O_4 до Co , и для измерения количества влаги, содержащейся в образцах и для установления кинетических характеристик восстановления применялся термогравиметрический анализ в режимах дегидратации и восстановления. Эксперименты проводили на термоанализаторе Simultaneous DSC-TGA Q Series TM (SDT Q600). Скорость нагрева составляла $10^\circ/\text{мин}$.

2.3.6 Исследования магнитных характеристик кобальтовых микросфер

Магнитные свойства исследовались на вибрационном магнитометре VSM «Lake Shore-7407» (МГУ им. Ломоносова) в полях до 10 кЭ при комнатной температуре. Порошкообразные образцы известной массы помещались в плоские пластиковые капсулы, которые закреплялись на держателе магнитометра. Контроль абсолютной величины

магнитного момента осуществлялся по никелевому эталону массой 7 мг ($0,385 \times 10^{-4}$ Тл см³). Были проведены по две серии измерений магнитных свойств каждого образца. Значения коэрцитивной силы и намагниченности в сериях различались не более чем на 3 %.

2.3.7 Исследование радиопоглощающих свойств кобальтовых микросфер

Измерение радиопоглощающей и пропускной способности кобальтовых микросфер проводилось с помощью прибора, состоящего из блока генератора ГКЧ 61, измерителя-индикатора Я2Р-67 и панорамного измерителя Р2-61. Диапазон рабочих частот 8,24 ...12,05 ГГц. Изменения порошков проводились в контейнере с шириной зазора 4 мм.

2.4 Методы исследования биологических характеристик нанопорошков кобальта

Токсическое воздействие кобальтоподдержающих НП на живые системы изучалось при использовании семян пшеницы озимой (*Triticum aestivum*) (изучение фитотоксического эффекта) и «in vivo» при использовании белых лабораторных мышей линии BALB/С (изучение общей токсичности).

2.4.1 Методика исследования влияния наноструктурного кобальта на показатели всхожести и развития проростков пшеницы озимой

Для исследования были отобраны образцы микросфер кобальта, полученные методом УРП при температуре 1000 °С с последующим восстановлением при 220, 270 и 350 °С. Для сравнения использовали наноструктурные образцы кобальта: оксид кобальта, также полученный методом УРП при температуре 1000 °С и образец, полученный методом осаждения. Помимо этого, для оценки влияния других форм кобальта, использовались гидроксид кобальта, хлорид кобальта и образец кобальта в макроформе.

Суспензии готовили на основе дистиллированной воды. Рабочие концентрации – 1; 0,1; 0,01 г/л. Навески взвешивали при помощи аналитических весов ViBRA HT (Shinko Denshi, Japan, (точность $\pm 0,0001$ г)), высыпали в предварительно приготовленную емкость с водой и перемешивали стеклянной палочкой в течение 20 секунд. После чего диспергировали при помощи ультразвука в течение 5 минут, мощность – 300 Вт, частота – 23,740 кГц.

Полученными суспензиями увлажняли бумажные фильтры (согласно ГОСТ 12038-84) помещённые в чашки Петри, на которые впоследствии высевали семена (30 семян пшеницы в каждой чашке). Контроль – дистиллированная вода.

Исследования проводились в лабораторных условиях без доступа света (температура окружающего воздуха в лаборатории от + 18 до 25 °С, относительная влажность воздуха 80±5%, атмосферное давление 84 – 106 кПа (630 – 800 мм рт. ст.). Дальнейшее увлажнение проводили по мере необходимости чистой дистиллированной водой.

Эксперимент проводился в 3-х повторностях. По истечении 7 дней определяли всхожесть, длину стеблей и длину корней.

2.4.2 Изучение токсического воздействия наноразмерного кобальта на мышей

В исследованиях использовали образцы наноструктурного кобальта, полученные осаждением и микросферы Co, полученные ультразвуковым распылительным пиролизом с последующим восстановлением при температурах: 220 °С, 270, 300 и 350 °С и дозах: 5 и 50 мкг/кг для каждого образца.

Экспериментальные животные

В работе использовали мышей линии BALB/c, самки в возрасте 7–8 недель, весом 20 г. Мышей содержали группами по 10 животных в микроизоляторах. В свободном доступе мыши получали стандартный гранулированный корм и питьевую воду. Содержание и манипуляции с животными проводили в соответствии с международной конвенцией.

Схема эксперимента

В каждой экспериментальной группе животных было по 10 мышей. Взвеси образцов кобальта (в реополиглюкине), вводили животным внутривентрикулярно (через зонд натошак в объеме 0,5 мл) Контрольной группе животных вводили аналогичную дозу реополиглюкина аналогичным способом. На 14-е сутки эксперимента мышей подвергали эвтаназии с использованием хлороформа. С помощью морфологических и иммунологических методов изучали сердце, легкие, печень, почки, кишечник, кровь. Исследование показателей крови проводилось по стандартным методикам с использованием камеры Горяева [147].

Статистическая обработка результатов

Достоверность различий определяли с помощью t-критерия Стьюдента. Различия между группами признавали достоверными при уровне значимости $P < 0.05$ и меньше.

3 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПИРОЛИЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИКРОСФЕР Co_3O_4

Методом ультразвукового распылительного пиролиза при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С получены образцы наноструктурных микросфер Co_3O_4 . Далее в тексте Co_3O_4 (700), Co_3O_4 (800), Co_3O_4 (900), Co_3O_4 (1000) и Co_3O_4 (1100).

3.1 Фазовый состав и дисперсность микросфер Co_3O_4

3.1.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводился с целью установления фазового состава полученных при различных температурах пиролиза образцов оксида кобальта Co_3O_4 .

По данным рентгенофазового анализа полученные образцы независимо от температуры пиролиза содержат только одну фазу Co_3O_4 (рисунок 3.1).

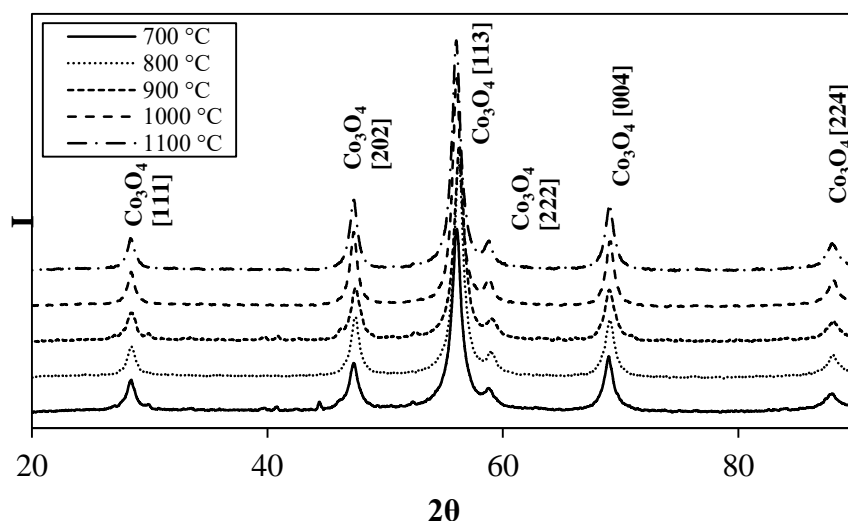


Рисунок 3.1 – Результаты фазового рентгенодифракционного анализа микросфер оксида кобальта полученных при различных температурах методом УРП

3.1.2 Сканирующая электронная микроскопия

По данным СЭМ все полученные порошки Co_3O_4 представляли собой полые микросферы диаметром от 0,5 до 10 мкм (рисунок 3.2).

Форма микросфер была близка к сферической, однако, на изображениях присутствовали искаженные микросферы с «усадочными раковинами», представляющие собой нечто среднее между полыми микросферами, микросферами так называемой «пончиковой» формы и формы «шляпки гриба» (рисунок 1.11а, рисунки 3.2 и 3.3).

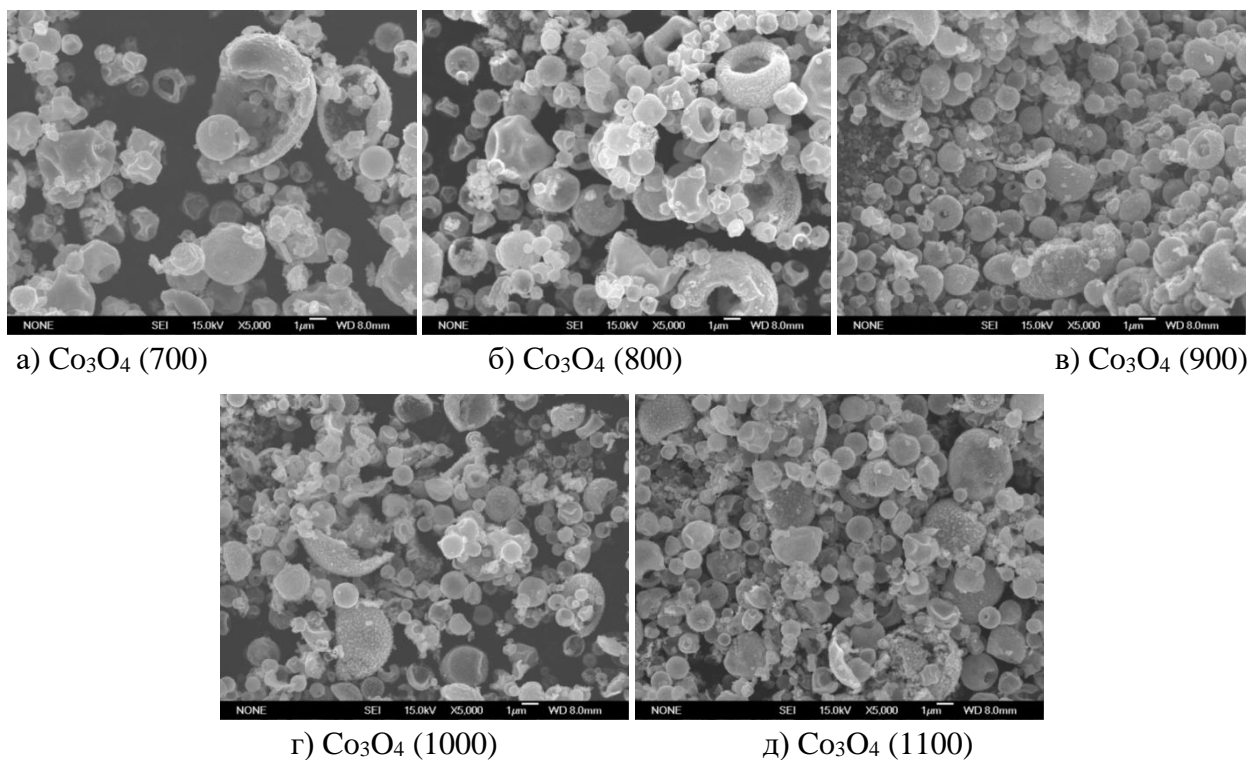


Рисунок 3.2 – Микрофотографии СЭМ ($\times 5000$) образцов полученных методом УРП при различных температурах

Анализ приведенных микрофотографий позволил заметить, что с увеличением температуры пиролиза форма микросфер приближалась к правильной сферической. Например, в образце Co_3O_4 (700), практически все сферы были деформированы или разрушены, в то время как в образце Co_3O_4 (800), крупные сферы по-прежнему были деформированы, но сферы имели меньший размер (1 – 3 мкм) и более округлую форму. При дальнейшем увеличении температуры пиролиза количество сфер неправильной формы сокращалось, что, вероятно, можно объяснить следующим образом: скорость испарения при более высоких температурах синтеза Co_3O_4 выше, и, следовательно, капли полностью затвердевают быстрее, чем успевают сформироваться «усадочные раковины» и другие дефекты, приводящие к искажению сферической формы [50].

На снимках присутствовали обломки сферических частиц, что может свидетельствовать о хрупкости получаемого продукта и возможности его дальнейшего измельчения.

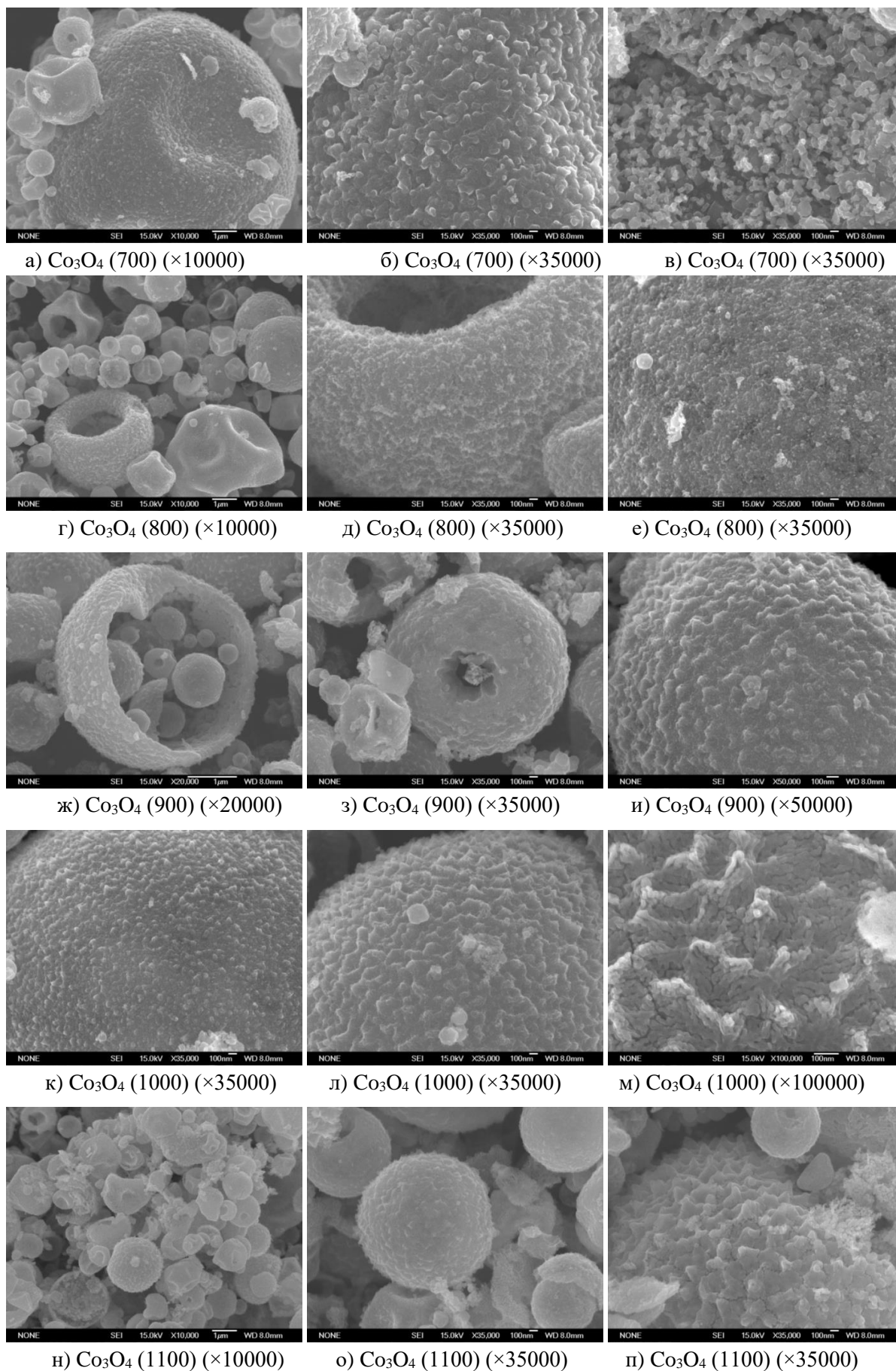


Рисунок 3.3 – Микрофотографии СЭМ ($\times 35000$ – 100000) образцов полученных методом УРП при различных температурах

Максимальной структурной стабильностью обладают капли сферической формы, что является фундаментальной причиной образования твердых частиц сферической формы, однако, изменение параметров получения связанных с массой вещества и теплопереносом приводит к различной морфологии конечного продукта [49,50]. Например, сферические частицы образуются в случае, если скорость испарения и, соответственно, затвердевания частиц высока, и поверхность частиц не успевает деформироваться (рисунок 3.4).



Рисунок 3.4— Общая схема превращения капли УРП

При больших увеличениях (рисунок 3.3.) видно, что отдельные микросферы состояли из агломерированных наноразмерных частиц диаметр которых существенно меньше 100 нм, что подтверждалось анализом распределения частиц по размерам методом секущей (рисунок 3.5). Средний арифметический диаметр $d_{\text{ср}}$ частиц в зависимости от температуры пиролиза находился в диапазоне от 20 до 80 нм.

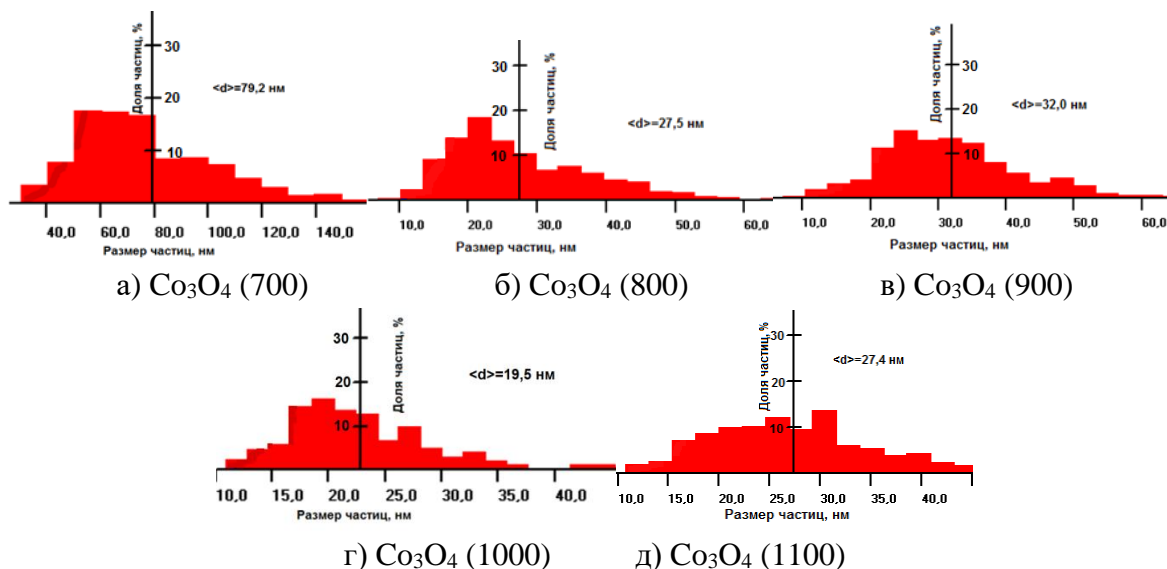


Рисунок 3.5 – Результаты распределения частиц по размерам образцов Co_3O_4 , полученных при различных температурах пиролиза

Микросферы Co_3O_4 (700) состояли из агломератов со средним диаметром образующих частиц $d_{\text{ср}} = 80$ нм, в то время как микросферы Co_3O_4 (800) состояли из агломератов с $d_{\text{ср}} = 28$ нм, что практически совпадает с частицами в Co_3O_4 (1100). Далее наблюдалось небольшое увеличение частиц – у образца Co_3O_4 (900) $d_{\text{ср}} = 32$ нм и минимальное значение $d_{\text{ср}} = 20$ нм имеет образец Co_3O_4 (1000). Таким образом четкой закономерности между увеличением температуры пиролиза и изменением размера частиц не обнаружено, но выявлена общая тенденция к уменьшению размера наноразмерных частиц составляющих стенки микросфер Co_3O_4 с ростом температуры.

3.1.3 Расчёт геометрического диаметра частиц

За немногими исключениями частицы, полученные методом УРП, являлись сферическими, и их размер может быть описан их геометрическим диаметром. Это важный параметр, влияющий на силы, которые частицы испытывают при формировании порошка. Геометрический диаметр также часто используется в качестве эталонного диаметра, поскольку он напрямую доступен микроскопическими методами.

Другие общие методы измерения размеров частиц непосредственно не измеряют геометрический диаметр, а скорее выводят его из поведения частиц в ответ на сигнал, используемый в анализе. Эти диаметры часто путают с геометрическим диаметром, но на самом деле они представляют собой эквивалентные диаметры, характерные для данного аналитического метода [148,149].

Геометрический диаметр $d_{\text{г}}$ образующихся микросфер был рассчитан из простого соотношения [50]:

$$d_{\text{г}} = \sqrt[3]{\frac{c_F}{c_P}} d_D \quad (3.1)$$

Где c_F – концентрация раствора (1,08 г/см³),

c_P – плотность полученного Co_3O_4 , измеренная на пикнометре Quantachrome Ultramicropicnometer 1000 (~ 2,8 г/см³ для всех образцов);

d_D – диаметр капли аэрозоля (~ 2,0 мкм для раствора заданной концентрации).

Приведенное выше уравнение является упрощенным описанием. Соответствующие поправки можно найти в научной литературе по аэрозолям [149–151]. Согласно [50] плотность частиц, c_P , в этом уравнении не должна ошибочно приниматься за истинную плотность высушенного материала. Плотность частиц – это масса частицы, деленная на объем сферы диаметром $d_{\text{г}}$ и может быть значительно ниже истинной плотности, поскольку она включает внутренние и внешние пустоты.

В данной работе использовалась плотность материала ρ , измеренную пикнометрическим методом.

Расчетное значение d_f составило 1,5 мкм, что хорошо соотносится в пределах ошибки с результатами сканирующей электронной микроскопии (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Средний арифметический размер микросфер Co_3O_4 (сэм), полученных методом УРП при различных температурах

| $T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$ | $d_m, \text{мкм}$ |
|----------------------------------|-------------------|
| 700 | 1,6 |
| 800 | 1,5 |
| 900 | 1,4 |
| 1000 | 1,5 |
| 1100 | 1,4 |

3.1.4 Удельная поверхность и средний размер частиц Co_3O_4

Результаты измерения величины удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ и размера частиц $d_{\text{эф}}$ приведены в таблице 3.2. Для расчета эффективного диаметра частиц использовалось табличное значение плотности Co_3O_4 , равное $6,07 \text{ г/см}^3$. Из таблицы следует, что с ростом температуры пиролиза наблюдалось увеличение удельной поверхности образцов и как следствие уменьшение эффективного диаметра частиц.

Таблица 3.2 – Значения измерения удельной поверхности и размер частиц образцов nano структурных микросфер Co_3O_4

| Образец | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | Размер частиц $d_{\text{эф}}, \text{нм}$ |
|---------|---|--|
| 700 | 11,3 | 88 |
| 800 | 29,2 | 33 |
| 900 | 24,0 | 40 |
| 1000 | 29,4 | 34 |
| 1100 | 36,5 | 27 |

3.1.5 Распределение частиц Co_3O_4 по размерам

На примере микросфер Co_3O_4 (900) $^\circ\text{C}$ (рисунок 3.6) приведена кривая распределения микросфер по размерам в интервале от 0,5 до 12 мкм с максимумом при 2,6 мкм. Значения в промежутке от 0,1 до 0,5 мкм, по-видимому, приходятся на обломки

микросфер, отчетливо видные на микрофотографиях СЭМ при большом увеличении (от $\times 35000$).

Co3O4_900

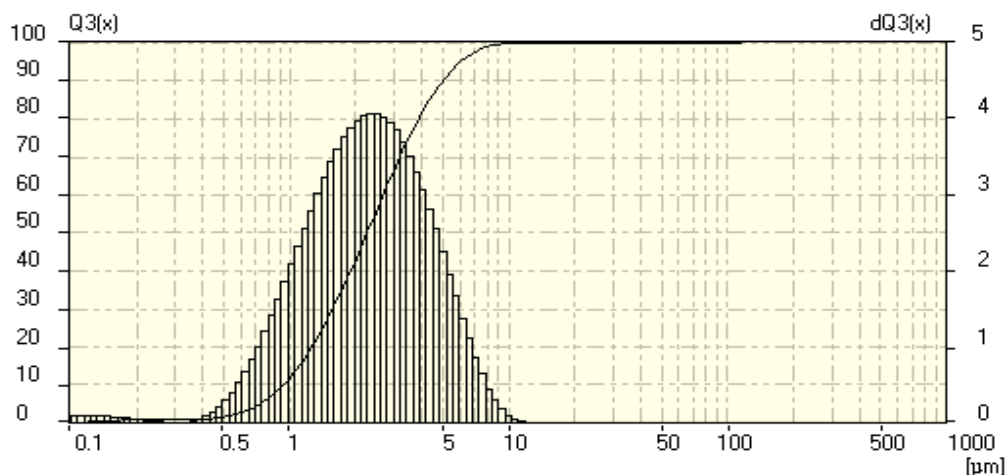


Рисунок 3.6 – Распределение частиц по размерам образца Co_3O_4 900 °C (УРП)

Остальные образцы, вне зависимости от температуры пиролиза, имели аналогичные кривые распределения. Средний размер микросфер не зависел от температуры пиролиза, что, по-видимому, связано с тем, что размер микросфер соответствует размеру капель аэрозоля, которые, в свою очередь, зависят от параметров раствора и характеристик ультразвукового генератора и не связаны с температурой пиролиза.

3.2 Закономерности металлизации наноструктурных микросфер Co_3O_4 до Co

С целью выбора оптимальных условий получения микросфер металлического кобальта из оксидных прекурсоров проводились термогравиметрические исследования.

3.2.1 Кинетические характеристики разложения микросфер Co_3O_4

На термогравиметрических кривых разложения образцов Co_3O_4 , полученных при разных температурах в режиме линейного нагрева, выделяются два этапа (рисунок 3.7, таблица 3.3). В диапазоне температур от 25 до 200 °C происходило удаление адсорбированной воды. Далее в диапазоне от 200 до 650 °C происходило разложение остаточного нитрата кобальта. При температуре 650 °C изменение массы всех образцов выходило на прямую линию (рисунок 3.7), что говорило о прекращении каких-либо реакций. Справочная температура разложения нитрата кобальта находится в диапазоне 200 – 300 °C, но из-за сферической формы образцов предполагается постепенный выход

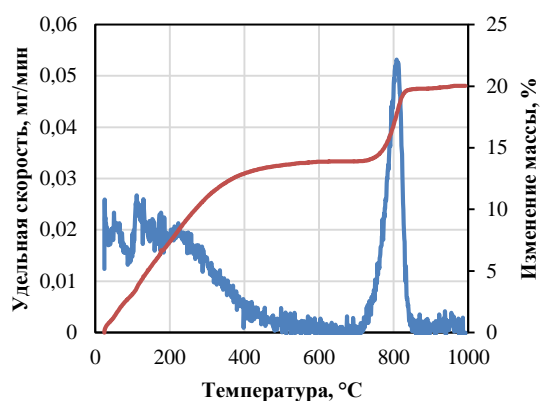
из образцов остаточной соли. Далее от 650 °С и с ростом температуры наблюдается диссоциация оксида кобальта Co_3O_4 до CoO по реакции [152]: $2\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{CoO} + \text{O}_2\uparrow$.

Таблица 3.3 – Результаты термогравиметрического исследования процессов дегидратации оксидов кобальта Co_3O_4 полученных методом УРП

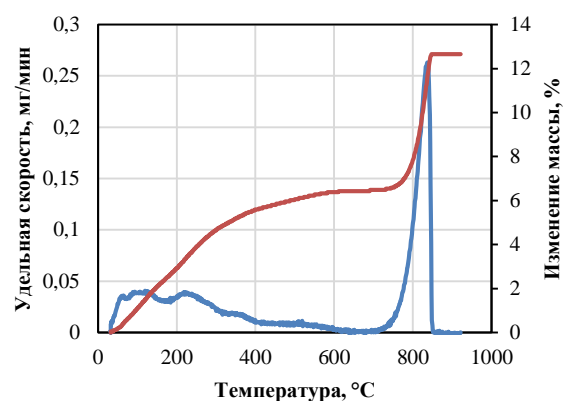
| Температура пиролиза, °С | Температурный интервал дегидратации, °С | $\Delta m_1, \%$ | Температурный интервал разложения нитрата кобальта, °С | $\Delta m_2, \%$ | Температурный интервал разложения Co_3O_4 до CoO , °С | T_{max} разложения, °С | v_{max} мг/мин | $\Delta m_3, \%$ | $\Sigma \Delta m, \%$ |
|--------------------------|---|------------------|--|------------------|--|---------------------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|
| 700 | 25 – 200 | 7,4 | 200 – 650 | 6,5 | 650 – 990 | 810 | 0,05 | 6,1 | 20,0 |
| 800 | 25 – 200 | 2,9 | 200 – 650 | 3,4 | 650 – 850 | 840 | 0,26 | 6,2 | 12,6 |
| 900 | 25 – 200 | 2,5 | 200 – 650 | 3,4 | 650 – 835 | 825 | 0,20 | 5,1 | 12,5 |
| 1000 | 25 – 200 | 2,3 | 200 – 650 | 3,5 | 650 – 850 | 830 | 0,13 | 6,3 | 12,2 |
| 1100 | 25 – 200 | 2,1 | 200 – 650 | 2,5 | 650 – 870 | 855 | 0,41 | 6,3 | 10,8 |

Расчетная потеря массы на данном интервале составляла 6,6 %, что хорошо согласовалось с экспериментальными данными для всех образцов, кроме Co_3O_4 (900). Потеря массы 5,1 % на третьем этапе разложения говорила о том, что реакция прошла частично. Вероятно, это может быть связано с тем, что оксид кобальта Co_3O_4 в процессе получения может быть частично восстановлен до CoO , так, например, CoO может находиться на внутренней поверхности микросфер, т.к. рентгенодифракционный анализ не показал явное наличие фазы CoO .

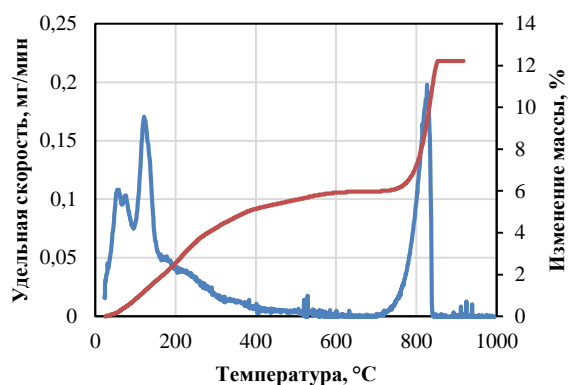
Максимальная потеря массы наблюдалась у образца Co_3O_4 (700) и составляла 20 % от исходной массы навески. Данный образец содержал максимальное количество остаточной соли – 6,5 %, что почти в два раза больше, чем в других образцах. Это говорит о том, что температура 700 °С является недостаточной для того, чтобы реакция разложения нитрата кобальта успела полностью пройти в реакторе в процессе пиролиза. Минимальная потеря массы наблюдается у образца Co_3O_4 (1100) и составляет 11 %.



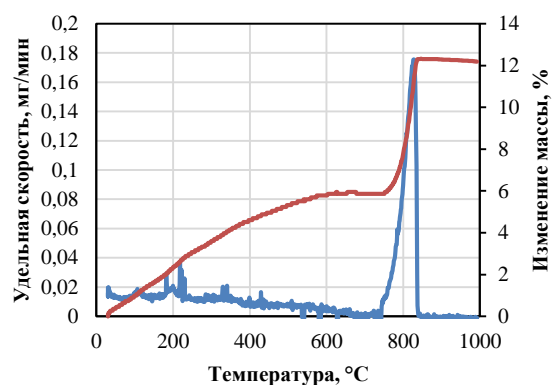
а) Co_3O_4 (700)



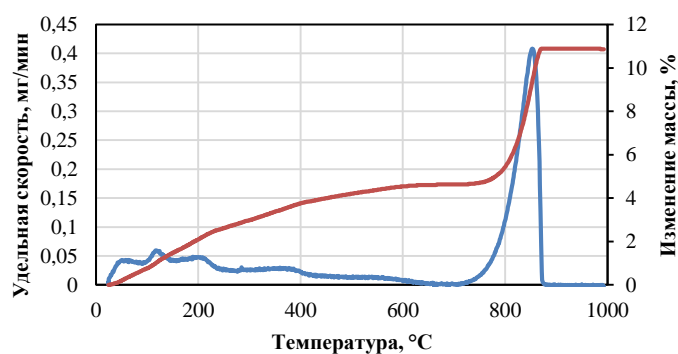
б) Co_3O_4 (800)



в) Co_3O_4 (900)



г) Co_3O_4 (1000)



д) Co_3O_4 (1000)

Рисунок 3.7 – Термогравиметрические кривые разложения образцов Co_3O_4

3.3.2 Изучение кинетических характеристик металлизации наноструктурных микросфер Co_3O_4 до Co

По результатам термогравиметрического исследования процесса восстановления для всех образцов металлизация Co_3O_4 , полученного при разных температурах, металлизация в атмосфере водорода протекает в четыре этапа (таблица 3.4, рисунок 3.8).

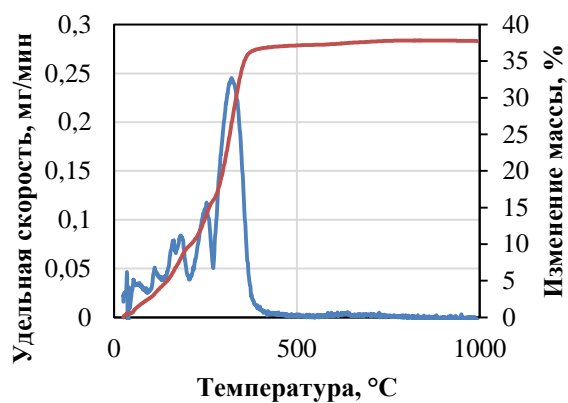
Первый этап относится к удалению адсорбированной влаги в диапазоне температур 25 – 200 °С. На этом участке термогравиметрической кривой для всех образцов наблюдалось несколько накладывающихся пиков, что может быть объяснено особенностями морфологической структуры образца: при нагревании сферы разрушаются, высвобождая имеющуюся в них воду.

На втором этапе присутствует пик согласно расчётам соответствующий началу процесса разложения Co_3O_4 до CoO .

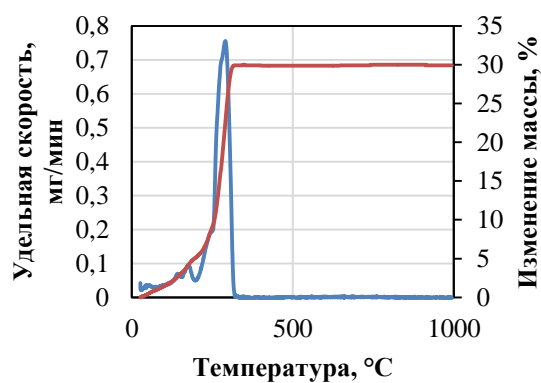
Следующий пик практически полностью сливается с самым интенсивным (третий этап), этот пик должен соответствовать разложению остаточного нитрата. Самый интенсивный пик (четвертый этап) согласно расчетам соответствует началу процесса разложения CoO до Co .

Таблица 3.4 – Кинетические данные восстановления микросфер Co_3O_4 в неизотермических условиях в токе водорода

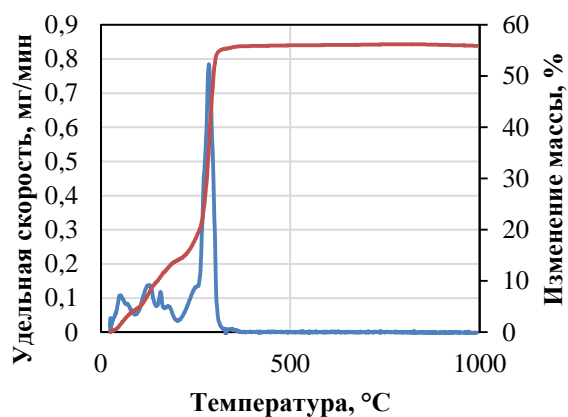
| Температура диссоциации, °С | I этап | | II этап | | | | III этап | | | | IV этап | | | | Суммарная потеря массы, % | Степень восстановления, % |
|-----------------------------|------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|
| | Температурный интервал | Δt_1 , % | Максимальная скорость, мг/мин | T достижения v_{max} , °С | Температурный интервал | Δt_2 , % | Максимальная скорость, мг/мин | T достижения v_{max} , °С | Температурный интервал | Δt_3 , % | Максимальная скорость, мг/мин | T достижения v_{max} , °С | Температурный интервал | Δt_4 , % | | |
| 700 | 25 - 200 | 9,5 | 0,12 | 250 | 200 - 290 | 18,5 | 0,16 | 290 | 255 - 340 | 31,9 | 0,25 | 320 | 275 - 390 | 36,6 | 37,7 | 61 |
| 800 | 25 - 200 | 5,2 | 0,19 | 240 | 200 - 295 | 25,2 | 0,70 | 275 | 240 - 310 | 29,5 | 0,75 | 290 | 260 - 325 | 29,9 | 29,9 | 43 |
| 900 | 25 - 210 | 6,8 | 0,13 | 265 | 210 - 320 | 32,8 | 0,34 | 285 | 260 - 310 | 29,7 | 0,44 | 300 | 260 - 350 | 33,8 | 33,9 | 51 |
| 1000 | 25 - 200 | 3,8 | 0,08 | 255 | 200 - 310 | 28,8 | 0,27 | 275 | 250 - 300 | 27,3 | 0,43 | 290 | 250 - 305 | 27,3 | 29,2 | 50 |
| 1100 | 25 - 200 | 2,5 | 0,13 | 260 | 200 - 325 | 28,3 | 0,28 | 280 | 260 - 300 | 14,2 | 0,60 | 300 | 275 - 325 | 28,3 | 28,9 | 41 |



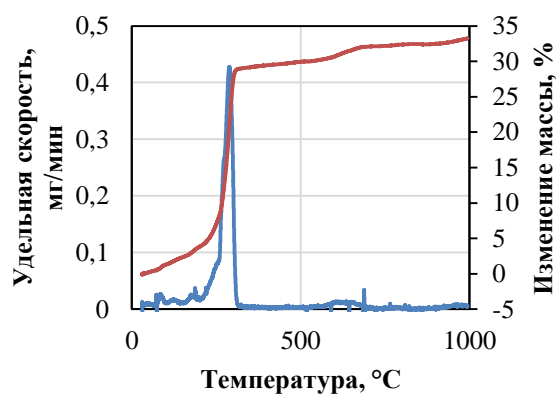
а) Co_3O_4 (700)



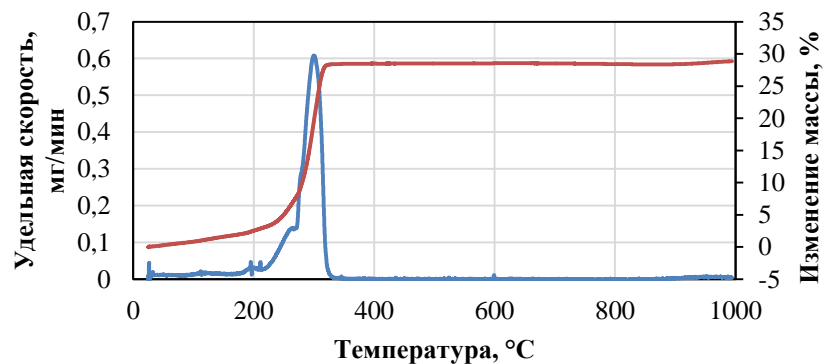
б) Co_3O_4 (800)



в) Co_3O_4 (900)



г) Co_3O_4 (1000)



д) Co_3O_4 (1000)

Рисунок 3.8 – Термогравиметрические кривые металлизации образцов Co_3O_4

Максимальная потеря массы наблюдалась у образца Co_3O_4 (700) и составляла 38 %, от исходной массы навески, что связано с высоким содержанием адсорбированной воды и остаточной соли.

Минимальная потеря массы наблюдалась у образца Co_3O_4 (1100) и составляла 29 %.

Полученные результаты совпадают с результатами исследования процессов разложения.

3.3.3 Оптимизация условий восстановления наноструктурных микросфер Co_3O_4 до Co

На примере Co_3O_4 (1000) проводили металлизацию с выдержкой при температурах 220, 240, 270, 300 и 350 °C навески массой 0,015 г (рисунки 3.9 и 3.10).

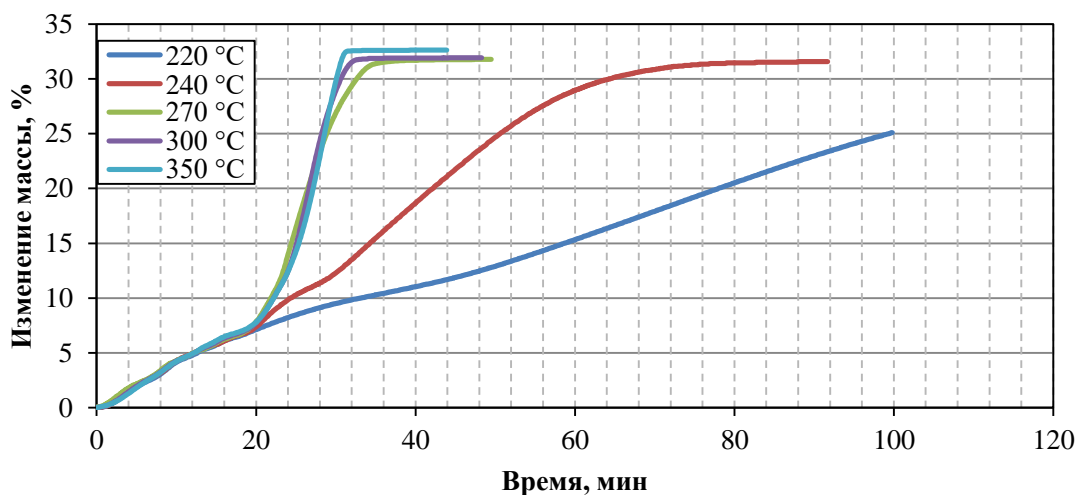


Рисунок 3.9 – Сводный график относительного изменения массы при восстановлении образцов Co_3O_4 1000 °C

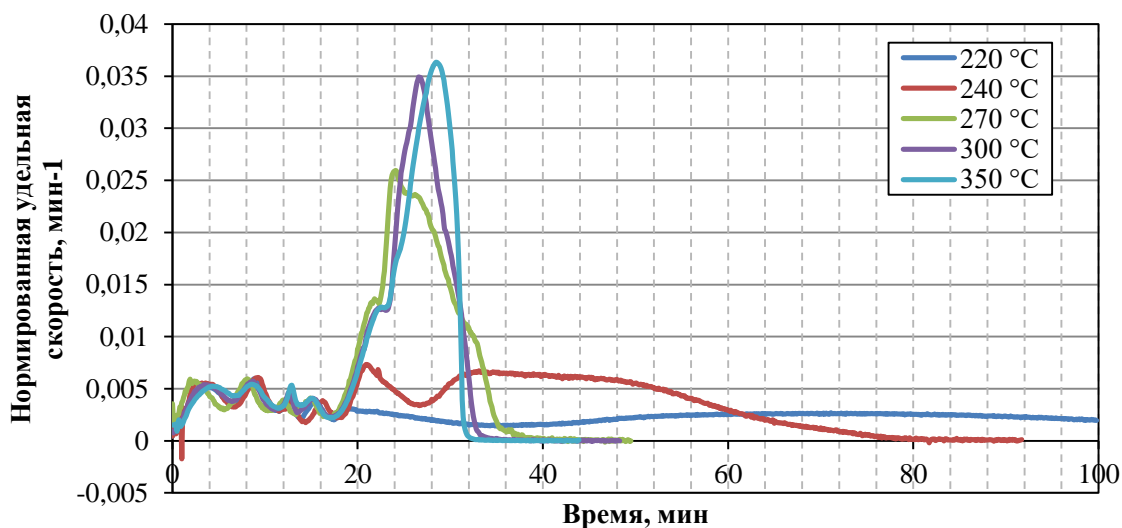
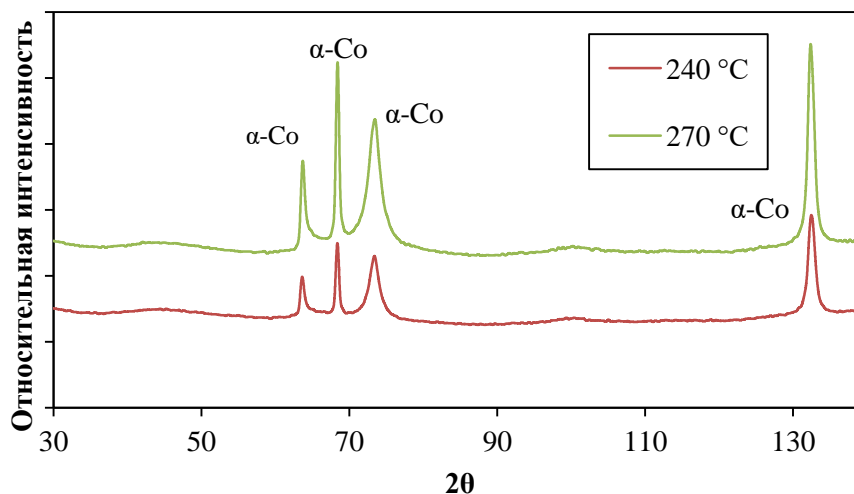


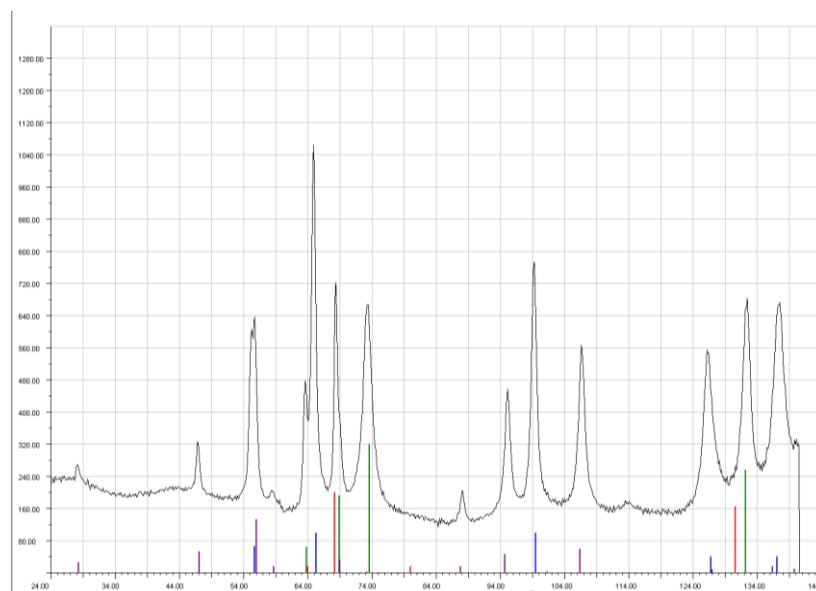
Рисунок 3.10 – Сводный график относительного изменения удельной скорости восстановления образцов Co_3O_4 1000 °C

Из рисунка 3.10 видно, что для образцов при температурах 270, 300 и 350 для полного восстановления было достаточно 40 минут; при температуре 240 градусов

требовалось 80 минут; при 220 градусах образец не был восстановлен полностью в течение 90 минут (рисунок 3.11).



а)



б)

Рисунок 3.11 – Результаты рентгенодифракционного анализа восстановленных при а) температурах 240 и 270 °С порошков кобальта Co₃O₄ 1000 °С и б) 220 °С, где линии соответствуют фазам α-Co (зеленый), β-Co (красный), CoO (синий) и Co₃O₄ (фиолетовый)

Из рисунка 3.11 видно, что у образцов, восстановленных при 240 и 270 °С присутствуют только пики, относящиеся к фазам α и β-Co, в то время как у образца, восстановленного при 220 °С наблюдаются пики, относящиеся к фазам CoO и Co₃O₄. Присутствие оксидных фаз можно объяснить тем, что восстановление в данном образце произошло лишь частично, а также тем, что частицы имеют оксидную оболочку, возникшую вследствие пассивации.

3.4 Определение оптимальной температуры пиролиза

По результатам изучения характеристик дисперсности и ТГ (таблица 3.5) образец Co_3O_4 (1000) выбран оптимальным для дальнейших исследований не смотря на то, что содержание остаточной соли на 1% превышает содержание у Co_3O_4 (1100), однако при получении больших партий порошка разница температур в 100 °С дает преимущество в аппаратном обеспечении эксперимента.

Таблица 3.5 – Таблица результатов проведенных исследований

| $T_{\text{пиролиз}},$ °С | Фазовый состав | $d_{\text{ср}},$ нм | $S_{\text{уд}},$ м ² /г | $d_{\text{эф}},$ нм | $\text{H}_2\text{O}, \%$ (дегидр) | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, \%$ | $\Sigma\Delta m, \%$ (дегидр) | $\Sigma\Delta m, \%$ (восст) |
|-----------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 700 | Co_3O_4 | 80 | 11,3 | 88 | 7,4 | 6,5 | 20,0 | 37,7 |
| 800 | Co_3O_4 | 28 | 29,2 | 33 | 2,9 | 3,4 | 12,6 | 29,9 |
| 900 | Co_3O_4 | 32 | 24,0 | 40 | 2,5 | 3,4 | 18,0 | 33,9 |
| 1000 | Co_3O_4 | 20 | 29,4 | 34 | 2,3 | 3,5 | 12,2 | 29,2 |
| 1100 | Co_3O_4 | 27 | 36,5 | 27 | 2,1 | 2,5 | 10,8 | 28,9 |

*заметная разница в потере влаги образцами при дегидратации и восстановлении может быть объяснена тем, что в процессе измерения использовались навески разной массы

Выводы по главе

1. Все образцы полученные методом ультразвукового распылительного пиролиза при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С демонстрировали на рентгенограммах присутствие только одной фазы Co_3O_4 . Таким образом, температура пиролиза не влияла на фазовый состав образцов.

2. Все полученные образцы представляли собой полые микросферы (СЭМ), состоящие из наноразмерных частиц (СЭМ), причем с ростом температуры пиролиза наблюдалось увеличение количества микросфер близких к правильной сферической форме, в то время как при более низких температурах в образцах наблюдались частицы неправильной формы.

3. По данным СЭМ и анализа удельной поверхности, размер частиц, образующих микросферы, не имел четкой зависимости от температуры, однако наблюдалась общая тенденция к уменьшению размера частиц, из которых состоят микросферы с ростом температуры пиролиза. Так максимальный размер частиц имел образец Co_3O_4 (700) – 80 нм, а минимальный размер частиц имеет образец Co_3O_4 (1000) – 20 нм.

4. Показано, что количество адсорбированной влаги в образцах Co_3O_4 с ростом температуры пиролиза уменьшалось, и в следствии уменьшалась потеря массы образцами при восстановлении.

5. Показано, что расчетный геометрический диаметр микросфер в пределах ошибки совпадает с диаметром микросфер Co_3O_4 полученных методом УРП.

4 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСФЕР КОБАЛЬТА НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Были исследованы физико-химические характеристики наноструктурных микросфер кобальта, полученных методом ультразвукового распылительного пиролиза при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С и восстановленных в токе водорода при 300 °С, далее Co (700_300), Co (800_300), Co (900_300), Co (1000_300) и Co (1100_300), соответственно); и микросфер кобальта, полученных методом ультразвукового распылительного пиролиза при температуре 1000 °С и восстановленных в токе водорода при 220, 240, 270, 300 и 350 °С (далее Co (1000_220), Co (1000_240), Co (1000_270), Co (1000_300) и Co (1000_350), соответственно).

4.1 Изучение морфологии наноструктурных микросфер кобальта методом электронной микроскопии

По данным электронно-микроскопических исследований наноструктурные микросферы Co восстановленные при 300 °С представляли собой агломераты, наследующие морфологию исходного оксида (рисунок 4.1).

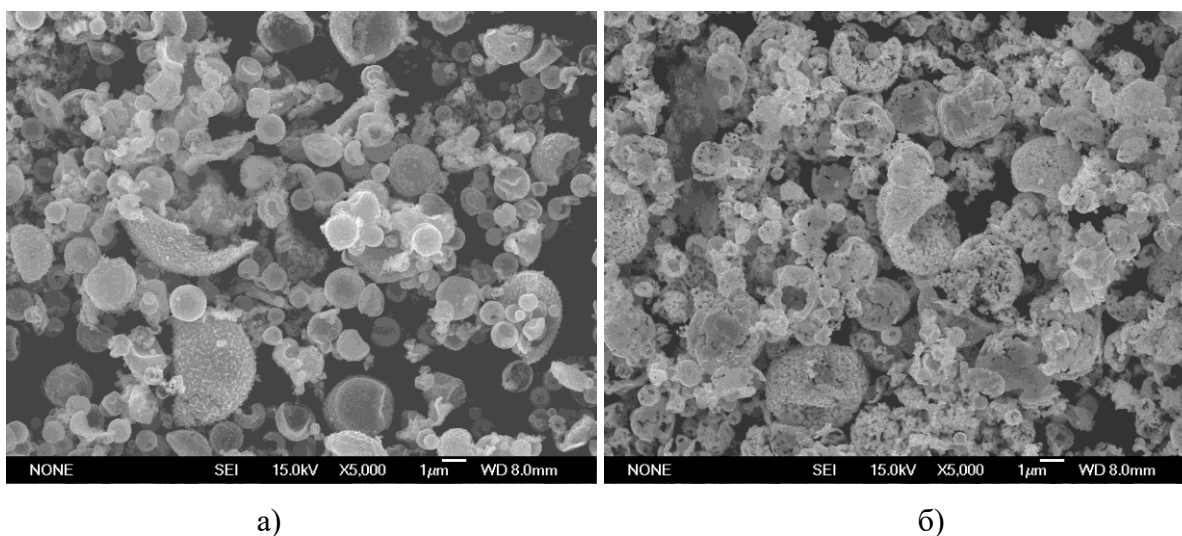
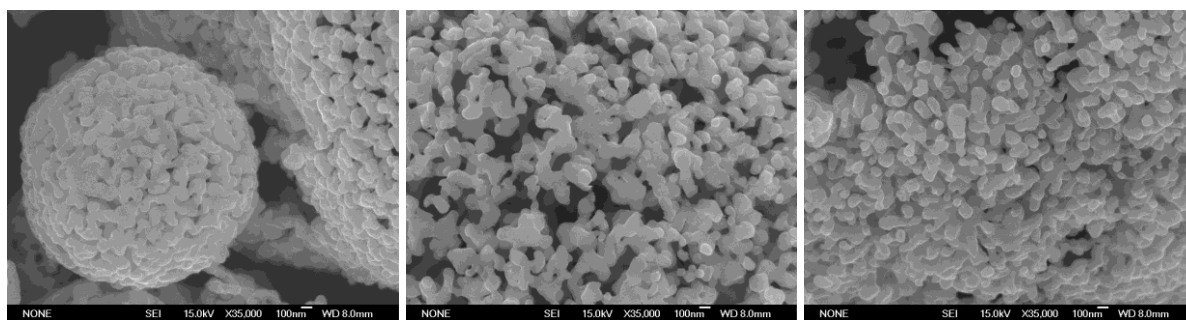


Рис. 4.1 СЭМ-изображения микросфер а) Co_3O_4 (1000) и б) Co (1000_300)

Обнаружено, что температура пиролиза практически не влияла на размер частиц после восстановления (рисунок 4.2 а, б, в).



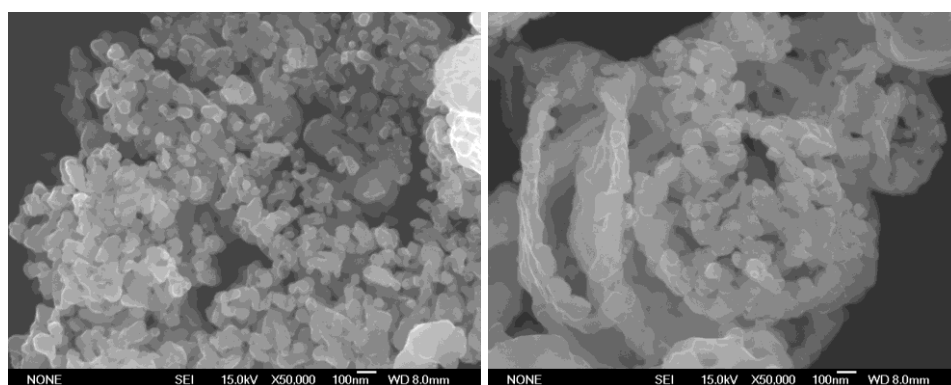
а)

б)

в)

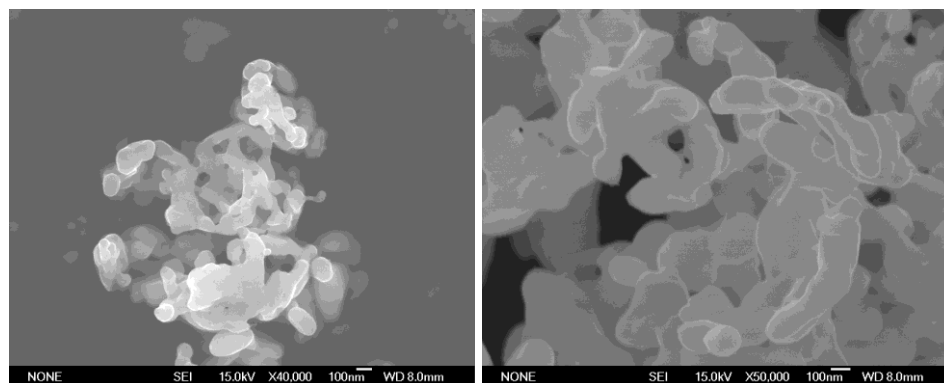
Рисунок 4.2 – СЭМ-изображения микросфер а) Co (700_300) б) Co (800_300) и в) Co (900_300)

Результаты микроскопических исследований показали, что форма частиц наноструктурного кобальта, восстановленного из оксида кобальта, близка к сферической, частицы собраны в агрегаты, которые, в свою очередь, объединены в пространственные структуры, повторяющие по форме капли исходного аэрозоля. В тоже время обнаружено, что при повышении температуры восстановления размер отдельных частиц заметно увеличивается (рисунок 4.3).



а)

б)



в)

г)

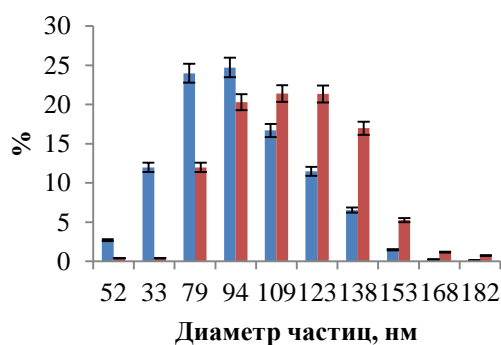
Рисунок 4.3 – Частицы микросфер а) Co (1000_240), б) Co (1000_270), в) Co (1000_300) и г) Co (1000_350)

Анализ распределения восстановленных частиц по размерам методом секущей показал, что размер частиц образующих агломераты может находиться в диапазоне от ~ 50 до 200 нм в зависимости от температуры восстановления, с ростом температуры наблюдается увеличение размеров частиц (рисунок 4.4, таблица 4.1).

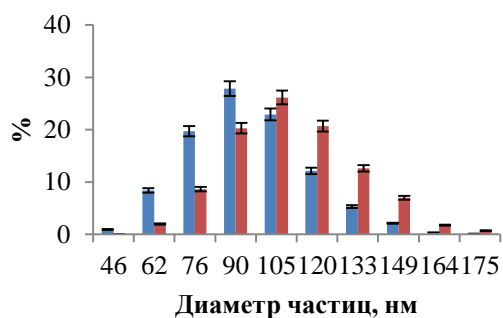
При повышении температуры восстановления средний арифметический диаметр $D_{ср}$, частиц увеличивался от 47 до 127 нм, средний объемный диаметр $D_{об}$ – от 49 до 134 нм, а средний взвешенный объемный диаметр $\sum d^4 / \sum d^3$ – от 53 до 147 нм.

Таблица 4.1 – Размерные характеристики порошка Со (СЭМ), полученного методом УРП с последующим восстановлением

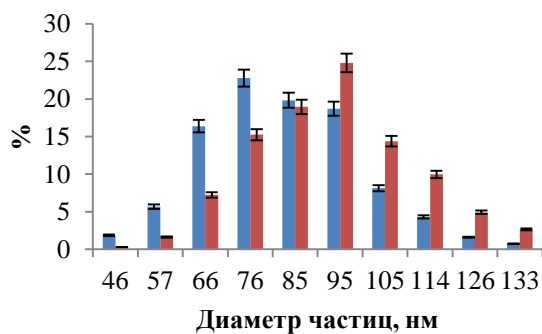
| $T_{\text{пиролиз}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{восст}}, ^\circ\text{C}$ | $D_{ср}, \text{нм}$ | $D_{об}, \text{нм}$ | $\sum d^4 / \sum d^3, \text{нм}$ | $d_m, \text{мкм}$ |
|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|-------------------|
| 700 | 300 | 96 | 100 | 113 | 1,6 |
| 800 | | 95 | 100 | 110 | 1,5 |
| 900 | | 83 | 87 | 94 | 1,6 |
| 1000 | | 101 | 106 | 117,5 | 1,5 |
| 1100 | | 94 | 98 | 105 | 1,3 |
| 1000 | 220 | 47 | 49 | 53 | 1,4 |
| | 240 | 50 | 52 | 58 | 1,5 |
| | 270 | 59 | 62 | 67 | 1,4 |
| | 350 | 127 | 134 | 147 | 1,7 |



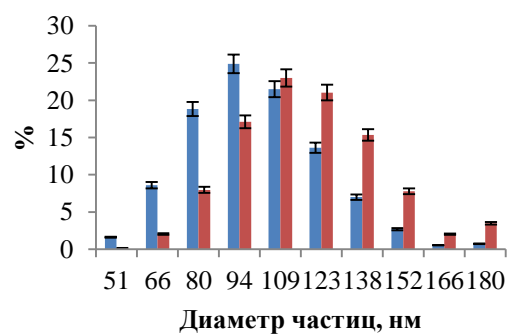
а)



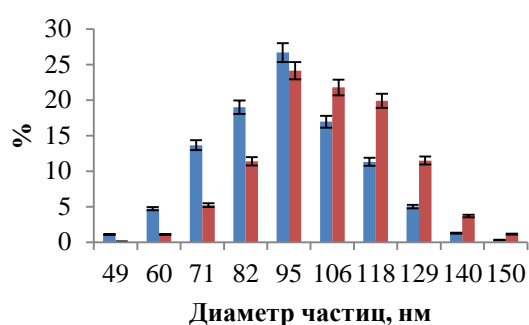
б)



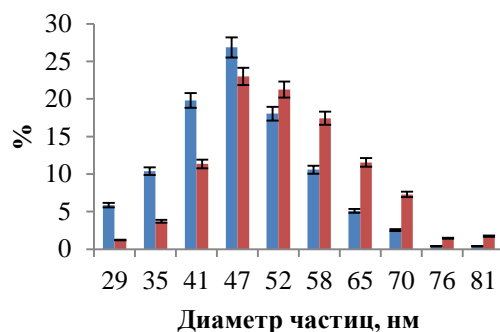
в)



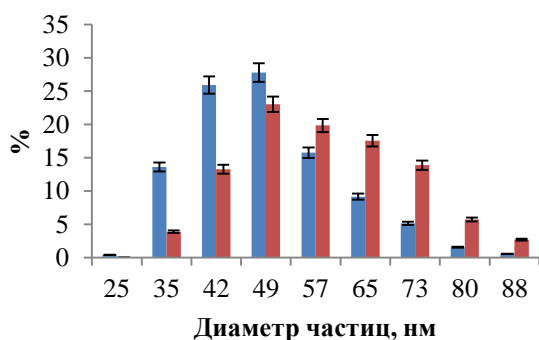
г)



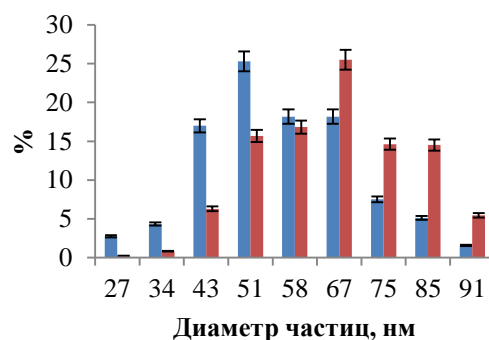
д)



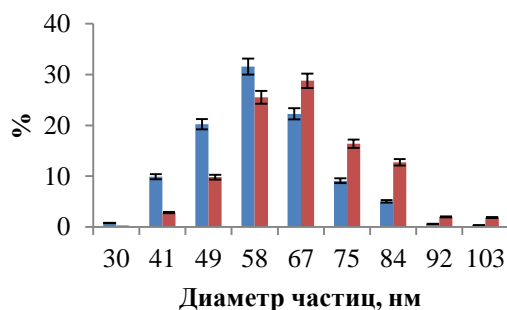
е)



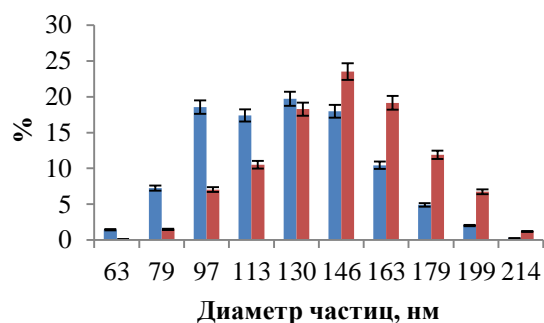
ж)



з)



и)



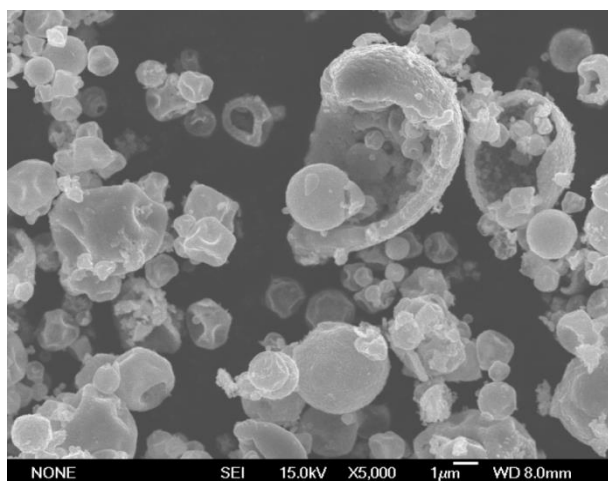
к)

Рисунок 4.4 – Распределение наночастиц по размерам в микросферах кобальта (синим D_{cp} , красным $D_{об}$) а) Co (700_300), б) Co (800_300), в) Co (900_300), г) Co (1000_300), д) Co (1100_300), е) Co (1000_220), ж) Co (1000_240), з) Co (1000_250), и) Co (1000_270), к) Co (1000_350)

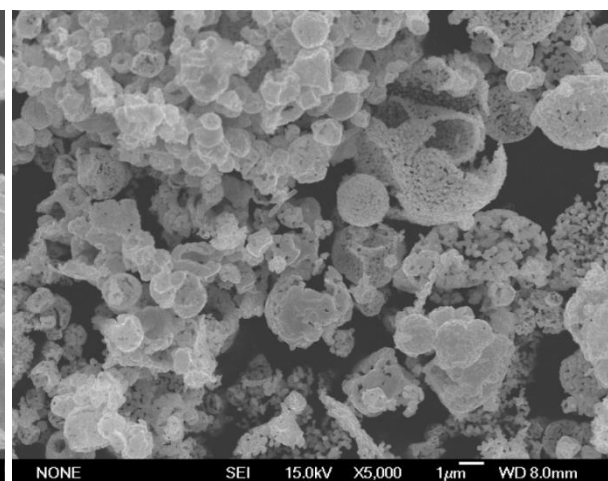
Гистограммы распределения частиц по размерам (рисунок 4.4 а–д) подтверждают, что размер частиц металлического кобальта практически не зависит от температуры пиролиза, в то время как температура восстановления существенно влияет на размер частиц (рисунок 4.4 е–к).

Наследование морфологии

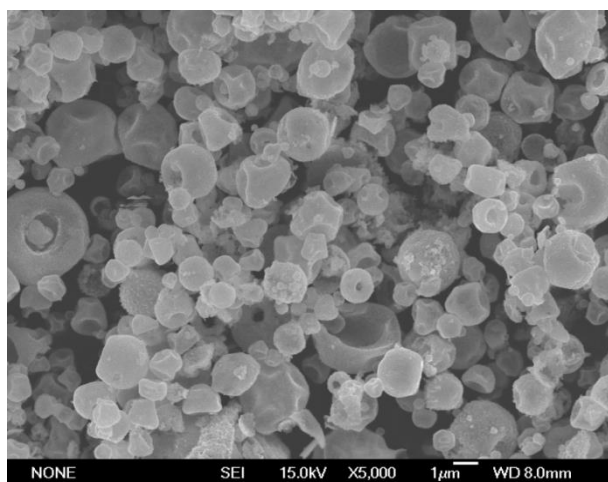
Из микрофотографий СЭМ видно (рисунок 4.5), что порошок кобальта по форме повторяет по форме микросферы Co_3O_4 , из которых он был восстановлен. На фотографиях отчетливо видны микросферы, состоящие из более мелких агломератов. Средний размер восстановленных микросфер также приблизительно равен размеру микросфер исходного оксида (таблица 4.1).



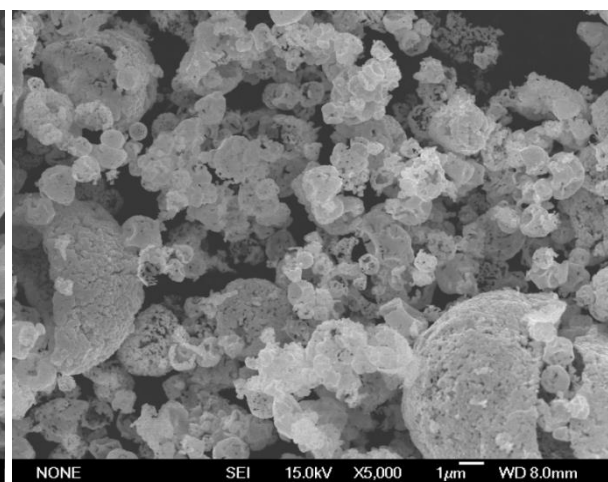
а) Co_3O_4 (700)



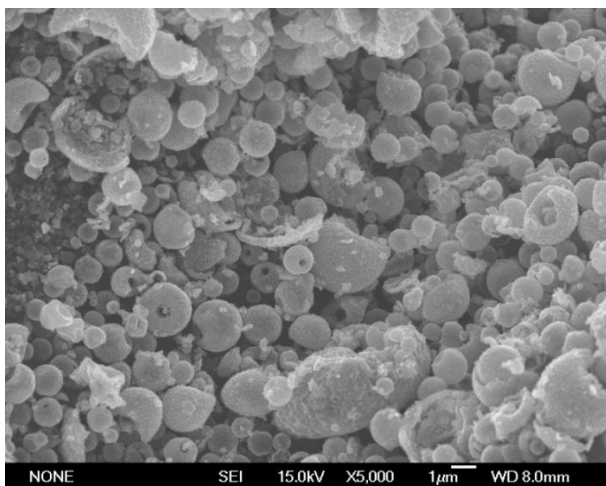
б) Co (700_300)



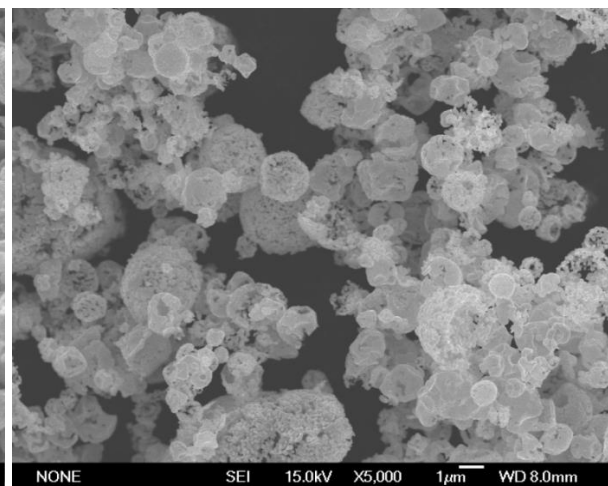
в) Co_3O_4 (800)



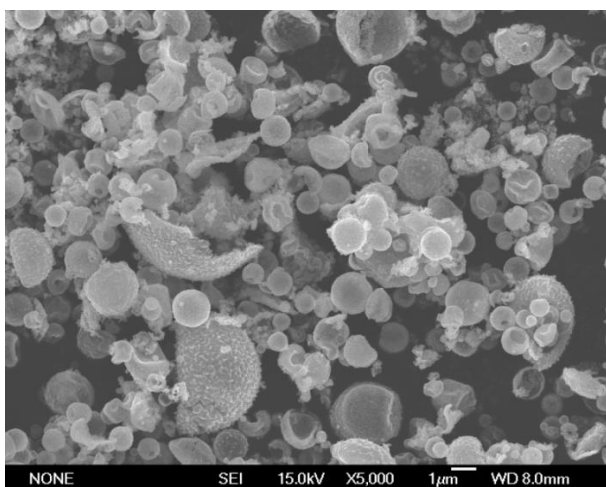
г) Co (800_300)



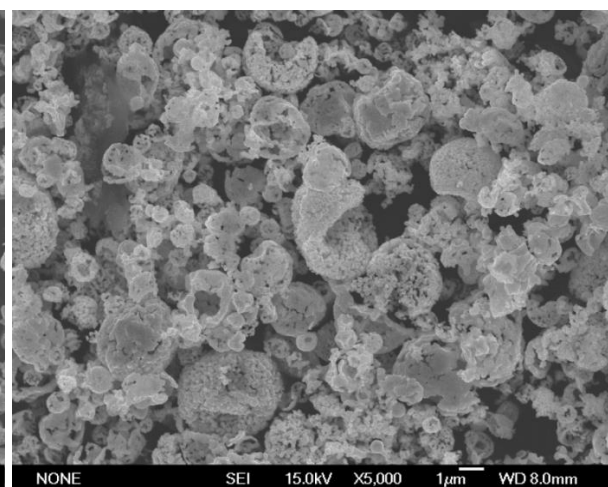
д) Co_3O_4 (900)



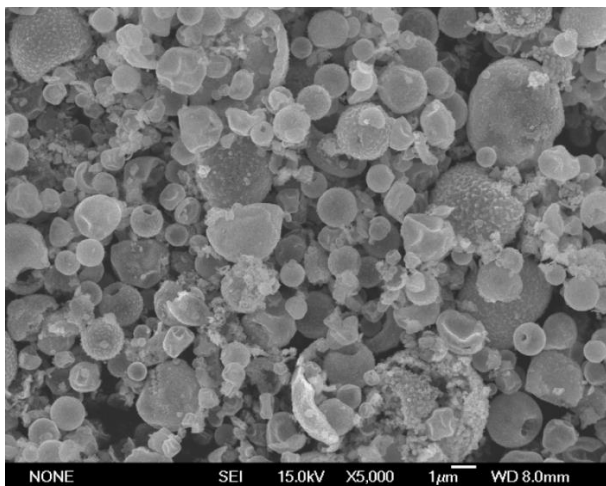
е) Co (900_300)



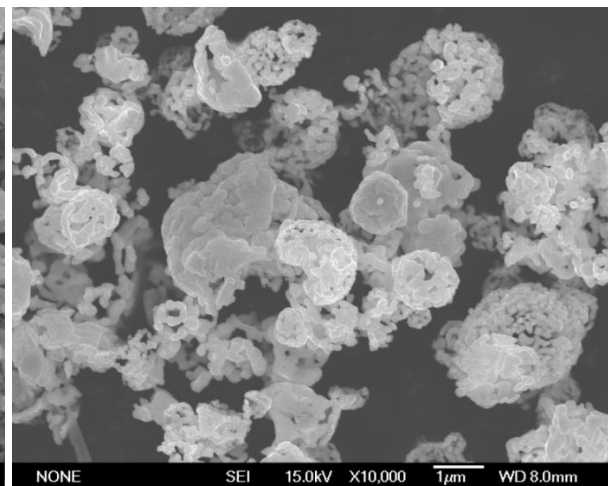
ж) Co_3O_4 (1000)



з) Co (1000_300)



и) Co_3O_4 (1100)



к) Co (1100_300)

Рисунок 4.5 – СЭМ-изображения микросфер Co_3O_4 , полученных при различных температурах пиролиза и микросфер Co, восстановленных при 300 °C

Элементный анализ

По результатам элементного анализа, на всех снимках присутствует только Co. На рисунке 4.10 приведены результаты исследования образца Co (1000_300), полученного из Co_3O_4 (1000) при температуре восстановления 300 °С. Для других образцов результаты выглядели аналогично.

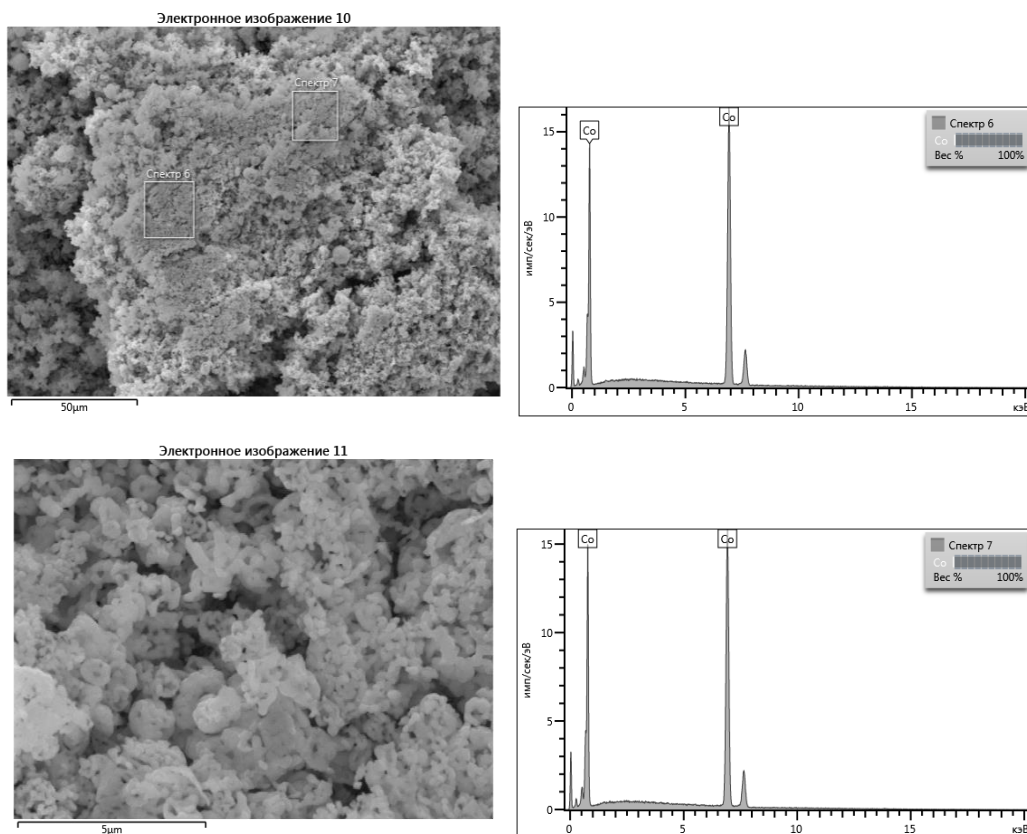


Рисунок 4.10 – Результаты элементного анализа образца $\text{Co}_{(1000/300)}$

4.2 Результаты рентгенодифракционного анализа микросфер кобальта

По результатам рентгенофазового анализа (Дифрей-401) восстановленных микросфер кобальта обнаружено, что преобладающей фазой для всех образцов являлась α -Co с ГПУ-решеткой (рисунок 4.11). Также на дифрактограммах идентифицировались пики β -Co (ГЦК-решетка), характерные для более высоких температур.

По данным рентгеновской дифрактометрии был проведен расчёт размеров областей когерентного рассеяния $D_{\text{окр}}$. Результаты представлены в таблице 4.2. Средний диаметр областей когерентного рассеяния $D_{\text{окр}}$ для всех образцов находился в диапазоне от 56 до 91 нм, что для образцов, восстановленных при 220 и 240 °С, сопоставимо с размером частиц, а для образцов, восстановленных при температурах 270, 300 и 350 °С, составлял 2, 3 и 5 ОКР на частицу соответственно (таблица 4.2).

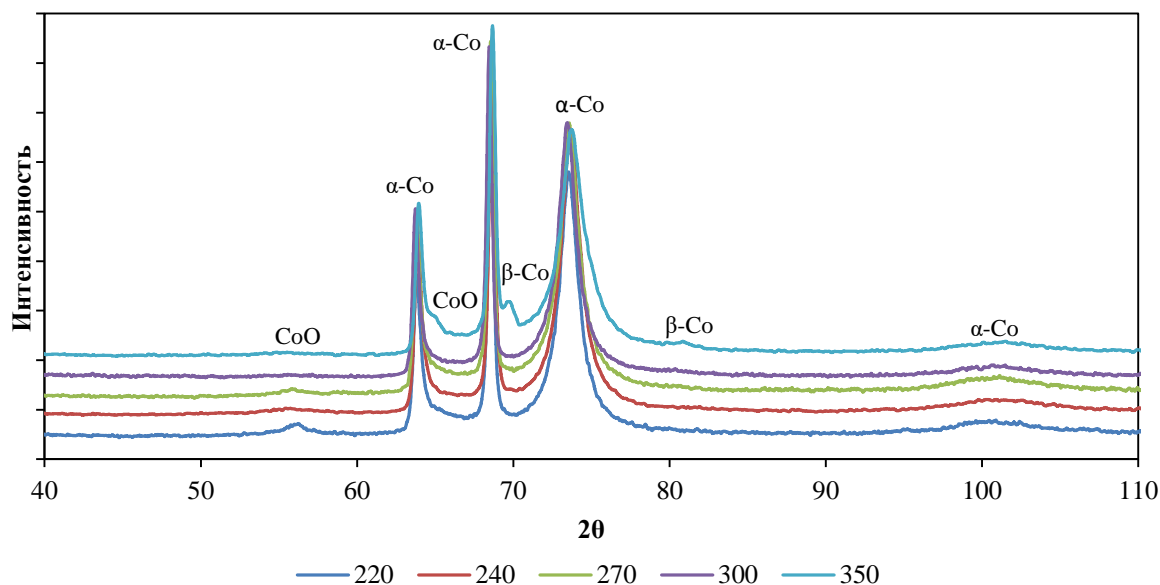


Рисунок 4.11 – Рентгенограммы микросфер кобальта, восстановленных при разных температурах из оксида кобальта, полученного при температуре 1000 °С методом УРП

Фазовый анализ наноструктурных микросфер Co, показал их сосуществование α -Co и β -Co, причем с повышением температуры отжига наблюдалось увеличение содержания фазы β -Co в образцах.

Как известно, α -Co при комнатной температуре является стабильным [153], в то время, как β -Co формируется в массивных образцах при температурах выше 420 °С [154], но в тоже время для наночастиц диаметра ~ 30 нм характерно существование только β -Co [34,70,71].

Интересным фактом является то, что в данной работе β -фаза наблюдалась уже при температуре 220 °С, размер частиц образца при этом ~ 50 нм. Можно предположить, что образование β -фазы в этом случае происходило на частицах Co_3O_4 диаметром менее 30 нм, находящихся на поверхности микросфер (рисунок 4.5).

В структурах каждой из этих модификаций легко образуются дефекты плотнейшей упаковки: случайным образом распределенные по объёму кристалла нарушения в наложении слоёв. Нарушение регулярного порядка в чередовании слоёв приводит к специфическим дифракционным эффектам, таким как уширение и/или смещение дифракционных пиков с определёнными индексами [153].

Таблица 4.2 – Результаты рентгенодифракционного анализа порошков Co, полученного методом УРП с последующим восстановлением

| $T_{\text{пиролиз}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{восст}}, ^\circ\text{C}$ | Фазовый состав | $\beta, \%$ | $D_{\text{окр}}, \text{нм}$ | Число ОКР в частице |
|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|---------------------|
| 700 | 300 | α, β | 20 | 91 | 1 |
| 800 | | α, β | 20,5 | 76 | 2 |
| 900 | | α, β | 26 | 60 | 3 |
| 1000 | | α, β | 26 | 76 | 3 |
| 1100 | | α, β | 23,6 | 77 | 2 |
| 1000 | 220 | $\alpha, \beta, \text{CoO}$ | 20 | 56 | 1 |
| | 240 | α, β | 20 | 49 | 1 |
| | 270 | α, β | 21 | 50 | 2 |
| | 350 | α, β | 29 | 77 | 5 |

Из сравнения дифрактограмм (Рисунки 4.12 и 4.13) видно, что в рентгенограмме микросфер кобальта, полученных восстановлением из микросфер Co_3O_4 , рефлекс 101 уширен по сравнению с рефлексами 100, 002, 110, 112, а рефлексы 102 и 103 сильно размыты и практически отсутствуют, что может быть связано с высокой концентрацией дефектов упаковки в этих направлениях [155].

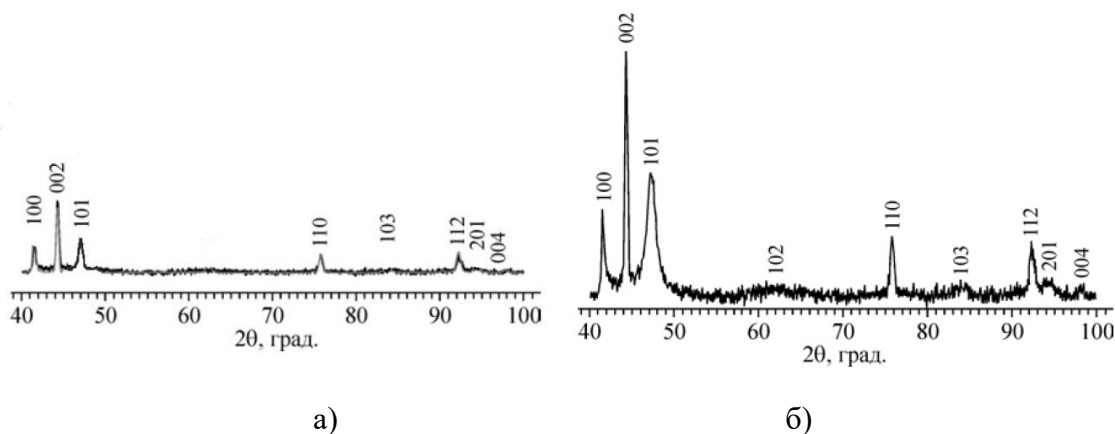


Рисунок 4.12 – Дифракционная картина а) чистого α -Co, б) металлического кобальта, восстановленного из нанокристаллических образцов Co_3O_4 рефлексы даны для α -Co.

Следует отметить высокую интенсивность рефлекса 002. В работе [155] проведено моделирование структуры Co, полученной при восстановлении. Увеличение интенсивности рефлекса 002 объясняется чередованием слоев α -Co и β -Co в направлении [002].

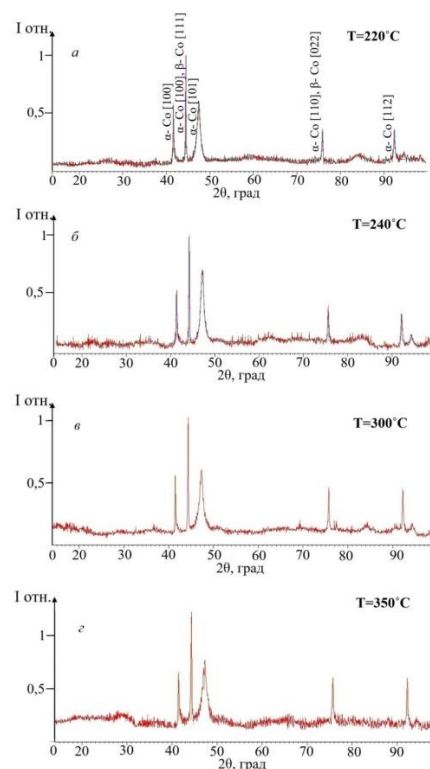


Рисунок 4.13 – Дифрактограммы образцов, восстановленных при температурах 220, 240, 270, 300 и 350 °С

Определение количества фазы β -Co проводилось путем анализа соотношений интенсивностей двух пиков: с индексом 100, соответствующего чистому α -Co, и второго пика, представляющего собой сумму рефлексов [002] от α -Co и [111] от β -Co. Видно, что интенсивность первого пика не меняется с ростом температуры восстановления, в то время как интенсивность второго пика увеличивается, что свидетельствует о возрастании количества β -фазы. Количественные характеристики β -фазы всех образцов получены из соотношения интенсивностей.

Содержание β -фазы находится в диапазоне от 20 до 29 % в зависимости от температур пиролиза и восстановления.

Как видно из таблицы 4.2 рост температуры от 220 до 240 °С не влиял на количество β -фазы. и в обоих образцах составляет 20%. При дальнейшем повышении температуры восстановления от 240 до 350 °С наблюдается увеличение содержания β -фазы от 20 до 30%.

4.3 Анализ характеристик дисперсности

Измерение удельной поверхности

На значение удельной поверхности может оказывать наличие в некоторых образцах оксидной фазы, ее поверхность, как известно, является более развитой и может вносить свой вклад. Полученные данные не всегда согласуются с результатами сканирующей электронной микроскопии, что связано с фундаментальной разницей в методах измерения (таблица 4.1).

Измеренные значения удельной поверхности наноструктурных микросфер кобальта находились в диапазоне 3,4 – 12,3 м²/г, а рассчитанные значения эффективного диаметра, соответственно, в диапазоне 55–198 нм (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Значения удельной поверхности и эффективных диаметров структурных составляющих микросфер кобальта, полученных методом УРП с последующим восстановлением

| $T_{\text{пиролиз}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{восст}}, ^\circ\text{C}$ | $S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$ | $D_{\text{эфф}}, \text{нм}$ |
|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| 700 | 300 | 3,6 | 187 |
| 800 | | 12,3 | 55 |
| 900 | | 10,4 | 65 |
| 1000 | | 5,8 | 116 |
| 1100 | | 2,5 | 270 |
| 1000 | 220 | 7,6 | 85 |
| | 240 | 5,6 | 109 |
| | 270 | 7,4 | 91 |
| | 350 | 3,4 | 198 |

4.6 Магнитные свойства наноструктурных микросфер кобальта

Представленные на рисунках 4.14 и 4.15 петли гистерезиса для образцов, полученных при разных температурах пиролиза с последующим восстановлением при 300 °С, а также для образцов полученных при температуре пиролиза 1000 °С с последующим восстановлением при различных температурах имеют ферромагнитный характер. Кривые симметричны относительно начала координат, что свидетельствует об отсутствии в образцах обменной анизотропии, обусловленной наличием ферромагнитного ядра кобальта и антиферромагнитной оболочки оксидов кобальта.

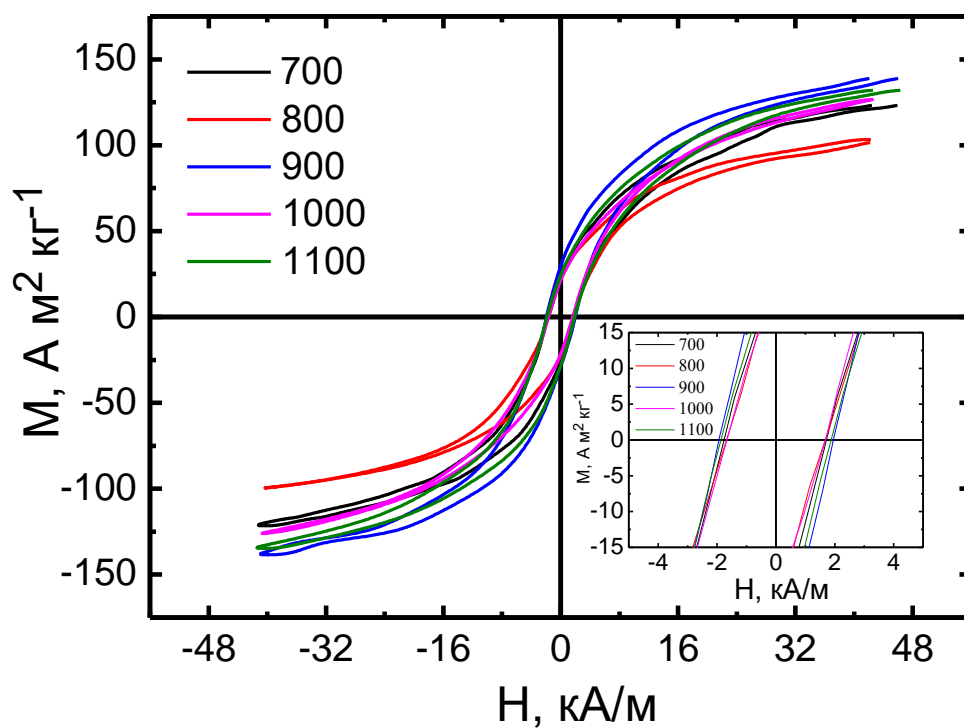


Рисунок 4.14 – Петли гистерезиса наноразмерного порошка Co, полученного методом УРП разных температурах пиролиза ($T_{\text{восст}} = 300 \text{ } ^\circ\text{C}$)

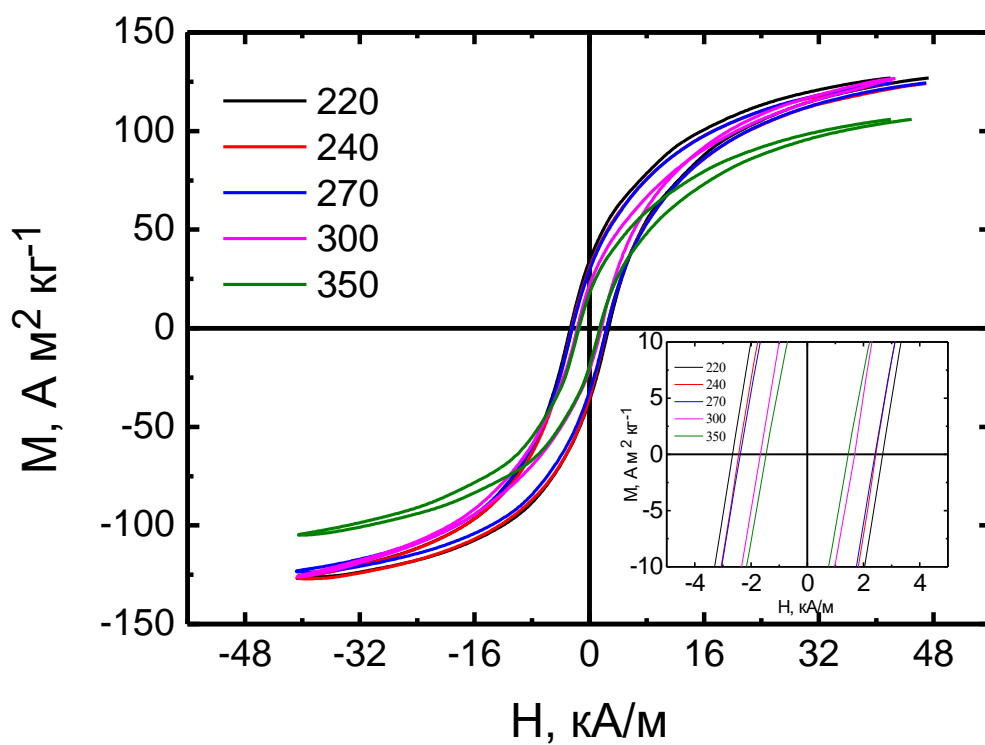


Рисунок 4.15 – Петли гистерезиса наноразмерного порошка Co, полученного методом УРП при разных температурах восстановления ($T_{\text{пиролиз}} = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Установлено, что с ростом размера частиц у образцов, полученных при различных температурах пиролиза, значения коэрцитивной силы H_c уменьшались (таблица 4.4).

Наибольшее значение $H_c = 32,4$ кА/м наблюдалось у образца, полученного при 900 °С, наименьшее $H_c = 27,3$ кА/м у образца, полученного при 1000 °С, этот же образец обладал наименьшими значениями остаточной намагниченности $M_r = 22$ А·м²/кг и коэффициентом прямоугольности $M_r/M_s = 0,13$.

Для образцов, полученных при температуре пиролиза 1000 °С и различной температуре восстановления наибольшее значение $H_c = 44,5$ кА/м наблюдалось у образца, восстановленного при 220 °С, наименьшее значение $H_c = 24,3$ кА/м у образца, восстановленного при 350 °С, этот же образец обладал наименьшими значениями остаточной намагниченности $M_r = 16$ А·м²/кг и коэффициентом прямоугольности $M_r/M_s = 0,13$. Стоит отметить, что для всех образцов содержание ГЦК фазы β -Со сохранялось постоянным и составляло ~25 об. %.

Таблица 4.4 – Магнитные характеристики наноструктурных порошков Со

| Тполуч (ПУЗА) | Твосст | Фазовый состав | β , % | $D_{об}$, нм | $D_{окр}$, нм | H_c , кА/м(Э) | M_s , А·м ² /кг | M_r , А·м ² /кг | M_r/M_s |
|---------------|--------|----------------------|-------------|---------------|----------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|-----------|
| 700 | 300 | α, β | 20 | 100 | 5 | 29,0(273) | 141 | 24 | 0,17 |
| 800 | | α, β | 20,5 | 100 | 6 | 27,9(263,1) | 105,9 | 22,3 | 0,21 |
| 900 | | α, β | 26 | 87 | 5 | 32,4(305) | 178,3 | 29,7 | 0,17 |
| 1000 | | α, β | 26 | 106 | 7 | 27,3(257) | 167 | 22 | 0,13 |
| 1100 | | α, β | 23,6 | 98 | 5 | 31,3(295) | 159,3 | 26 | 0,16 |
| 1000 | 220 | α, β, CoO | 20 | 49 | 7 | 44,5(419) | 145 | 30 | 0,21 |
| | 240 | α, β | 20 | 52 | 5 | 40,7(383) | 143 | 27 | 0,19 |
| | 270 | α, β | 26 | 62 | 8 | 39,9(376) | 143 | 26 | 0,18 |
| | 350 | α, β | 29 | 134 | 8 | 24,3(229) | 124 | 16 | 0,13 |

Из рисунка 4.16а видно, что температура пиролиза не оказывала существенного влияния на коэрцитивную силу и намагниченность насыщения наноразмерного порошка кобальта, в то время как с ростом температуры восстановления наблюдалось понижение значений H_c (рисунок 4.16б). Падение значения H_c также коррелировало с ростом размера зерна (рисунок 4.17).

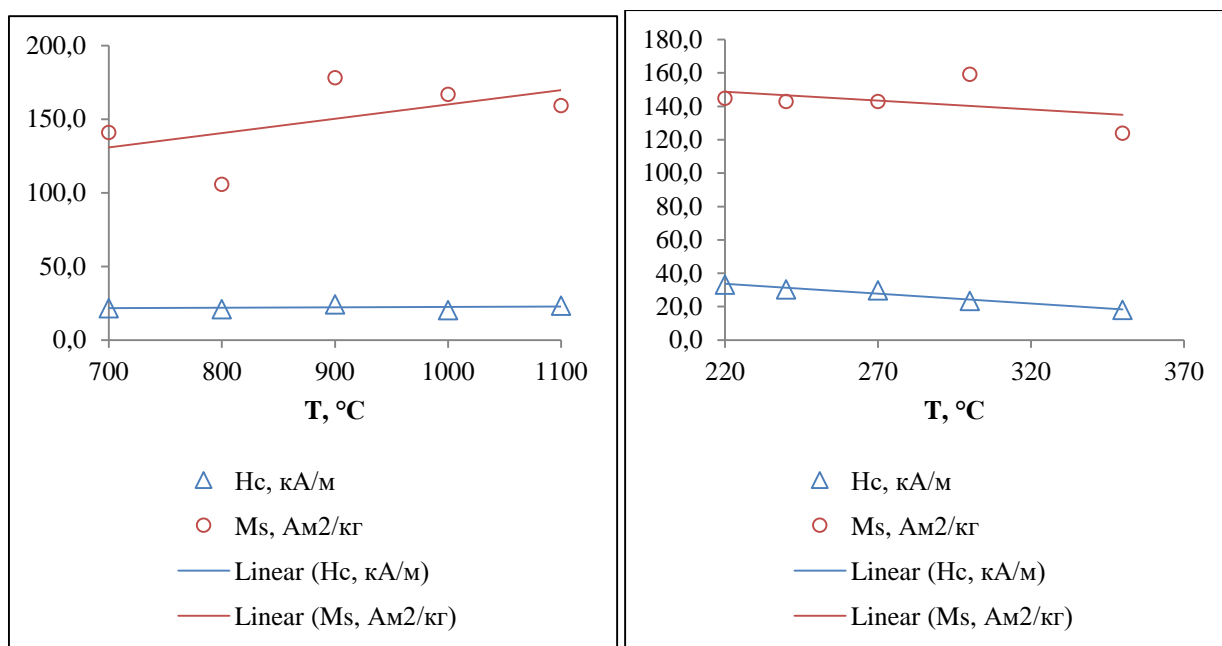


Рисунок 4.16 – Зависимость коэрцитивной силы и намагниченности насыщения от температуры получения порошка кобальта методом УРП при а) разных температурах получения ($T_{\text{восст}} = 300^\circ\text{C}$) и при б) разных температурах восстановления ($T_{\text{пиролиз}} = 1000^\circ\text{C}$)

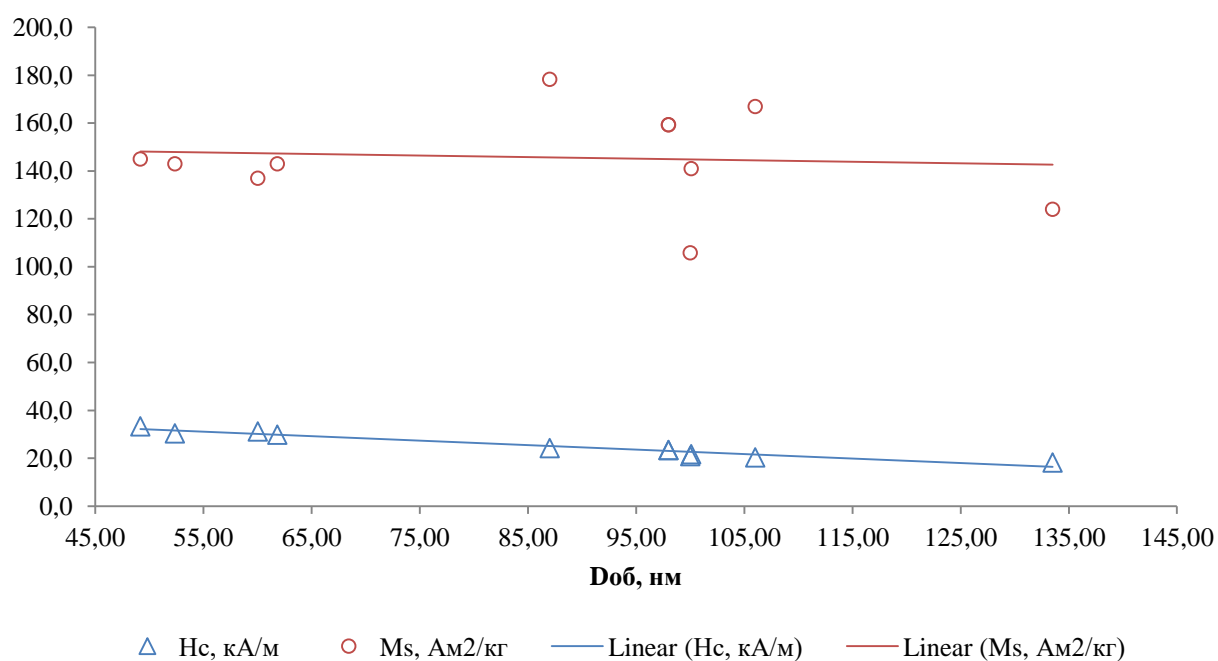


Рисунок 4.17 – Зависимость коэрцитивной силы и намагниченности насыщения от объемного диаметра $D_{\text{об}}$

4.7 Порошки наноразмерного кобальта, используемые в работе для сравнения

Методами плазмохимического синтеза, химического осаждения с последующим восстановлением и ИК-пиролиза были получены порошки наноразмерного кобальта.

Морфология, фазовый состав и характеристики дисперсности

Результаты электронно-микроскопических исследований образцов, полученных *плазмохимическим методом* показали, что форма частиц нанопорошка кобальта близка к сферической (рисунки 4.18, 4.19). Из микрофотографий видно, что при температурах ниже 700 °С отсутствуют внутренние границы раздела в частицах, признаки спекания и агрегирования.

0

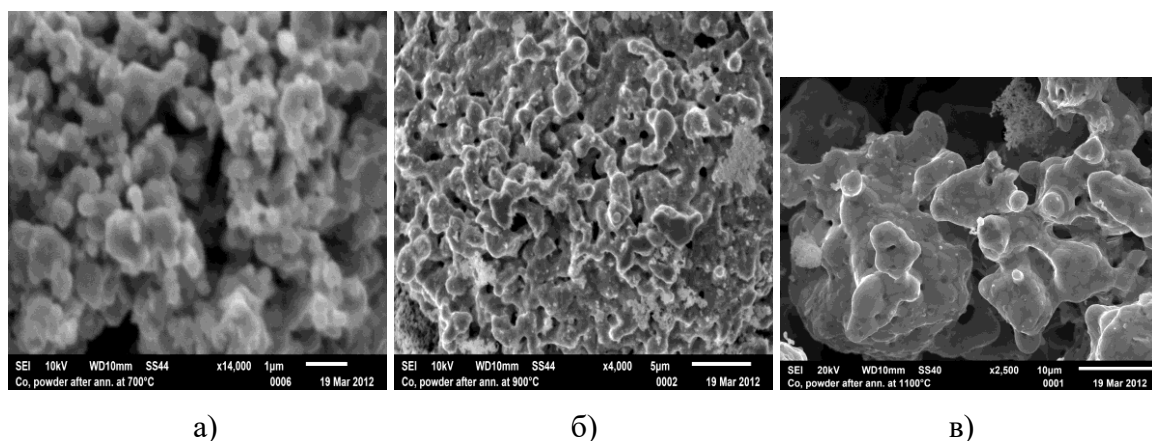


Рисунок 4.18 – Микрофотографии нанопорошка кобальта: а) отжиг при 700 °С, б) отжиг при 900 °С, в) отжиг при 1100 °С

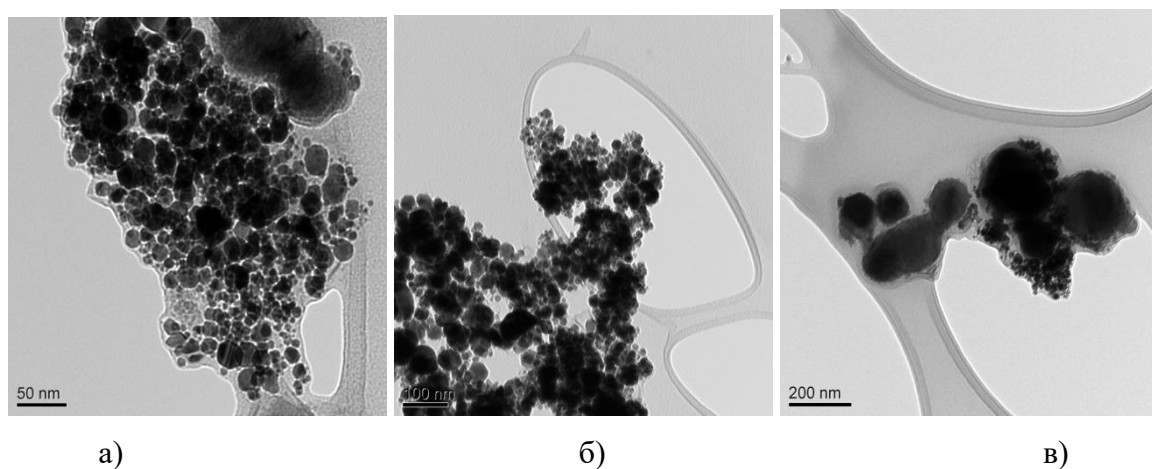


Рисунок 4.19 – Микрофотографии нанопорошка кобальта: а) исходный образец, б) отжиг при 300 °С, в) отжиг при 500 °С

При температурах отжига 700, 900, 1100 °С частицы собраны в агрегаты, степень агрегирования увеличивается с ростом температуры.

По полученным результатам средний диаметр частиц составил от 30 до 800 нм в зависимости от температуры дополнительного отжига (таблица 4.5). Сравнение $D_{ср}$ и размеров кристаллитов показывает, что каждая частица состояла из нескольких ОКР.

Таблица 4.5 – Структурные характеристики ГЦК фазы наночастиц порошка кобальта, полученного методом плазмохимического синтеза

| Образец | Средний размер ОКР, нм | Средний размер частиц $D_{ср}$, нм | Кол-во ОКР |
|----------|------------------------|-------------------------------------|------------|
| Исходный | 29 | 30 | 1 |
| 300 | 28 | 35 | 2 |
| 500 | 25 | 40 | 4 |
| 700 | 35 | 600 | 5037 |
| 900 | 40 | 700 | 5359 |
| 1100 | 68 | 800 | 1628 |

По результатам рентгенофазового анализа нанопорошков кобальта, полученного плазмохимическим методом, установлено, что во всех образцах образовывались многофазные порошки, содержащие две модификации Со: α -Со и β -Со, а также оксидные фазы – СоО и Со₃О₄. (рисунок 4.20) На каждый образец приходится от 81 до 88 % ГЦК фазы (β -Со), до 6 % ГПУ фазы (α -Со). Содержание оксидной фазы СоО составляет до 6 %, Со₃О₄ – до 15 %, что свидетельствует об окислении порошков (Таблица 4.6).

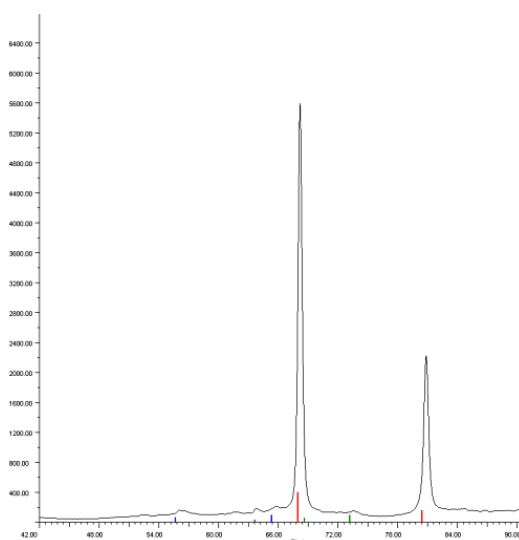


Рисунок 4.20 – Результаты рентгенодифракционного анализа нанопорошка кобальта, полученного методом плазмохимического синтеза

Таблица 4.6 – Результаты количественного фазового анализа нанопорошка кобальта, полученного методом плазмохимического синтеза

| Температура отжига, °C | Содержание фаз, об. % | | | |
|---------------------------|-----------------------|--------------|--------------------------------|-----|
| | β -Co | α -Co | Co ₃ O ₄ | CoO |
| Исходный | 83 | 0 | 15 | 2 |
| 300 | 88 | 6 | 2 | 4 |
| 500 | 82 | 3 | 9 | 6 |
| 700 | 82 | 3 | 9 | 6 |
| 900 | 91 | 4 | 3 | 2 |
| 1100 | 91 | 3 | 6 | 0 |

Обнаружено, что повышение температуры отжига в плазмохимическом методе до 1100 °C приводило к снижению значения удельной поверхности. Соответственно эффективный диаметр увеличивался от 67 нм в исходном нанопорошке до 3750 нм в порошке, после дополнительного отжига при 1100 °C (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Данные по удельной поверхности нанопорошка кобальта, полученного плазмохимическим методом

| Температура отжига, °C | $S_{уд.}, м^2/г$ | $D_{эф}, нм$ |
|---------------------------|------------------|--------------|
| Исходный | 10,14 | 67 |
| 300 | 8,41 | 80 |
| 500 | 7,18 | 94 |
| 700 | 3,11 | 217 |
| 900 | 0,22 | 3000 |
| 1100 | 0,018 | 3750 |

Из результатов электронно-микроскопических исследований образцов, полученных методом осаждения с последующим восстановлением следует, что форма частиц нанопорошка кобальта, восстановленного из гидроксида кобальта, близка к сферической (рисунок 4.21).

Во всех порошках, полученных при различных условиях, частицы были собраны в агрегаты, которые, в свою очередь, объединялись с образованием пространственной пористой структуры. Каждая частица соединена с несколькими соседями контактными перешейками.

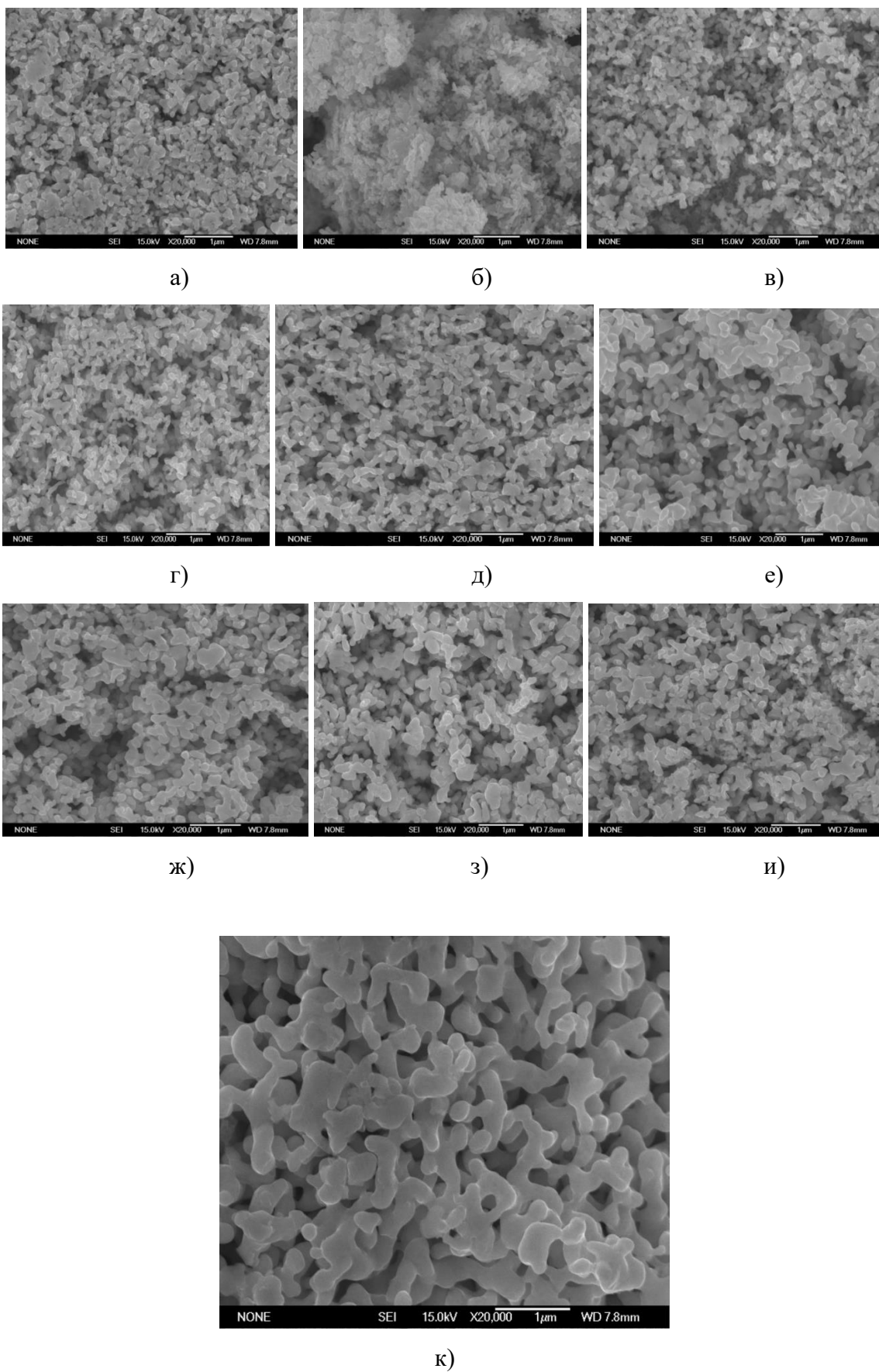


Рисунок 4.21 – Микрофотографии образцов нанопорошка кобальта, восстановленного при различных температурах 200 °С, 230 °С, 270 °С, 300 °С, 330 °С, 370 °С, 400 °С, 430 °С, 470 °С, 500 С

По результатам измерения размеров частиц на микрофотографиях были определены средние размеры частиц (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Средний размер ОКР и средний размер агрегатов нанопорошка кобальта, полученного методом химического осаждения и восстановленного при различных температурах

| $T_{\text{восст.}}, ^\circ\text{C}$ | $D_{\text{ср}}, \text{нм}$ | $D_{\text{окр}}, \text{нм}$ |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 200 | 56 | 14 |
| 300 | 66 | 13 |
| 400 | 68 | 10 |
| 500 | 83 | 90 |

По данным рентгенофазового анализа установлено, что образцы, полученные в результате восстановления в интервале температур 200 – 470 $^\circ\text{C}$, содержат две модификации Co: α -Co и β -Co. При температуре восстановления 500 $^\circ\text{C}$ получен образец с одной фазой ГЦК (β -Co), что можно объяснить температурой перехода фазы α -Co в β -Co (422 $^\circ\text{C}$) и достаточным временем выдержки.

Количественный фазовый анализ представлен в Таблице 4.9. Из таблицы видно, что с ростом температуры восстановления количество ГПУ фазы падает от 87,1 до 0 %, в то время, как содержание ГЦК фазы соответственно возрастает от 12,9 до 100 % по массе.

Таблица 4.9 – Режимы восстановления и фазовый состав образцов нанопорошка кобальта, полученных методом химического осаждения

| Температура восстановления, $^\circ\text{C}$ | Массовая доля фаз, % | |
|--|----------------------|---------|
| | α | β |
| 200 | 87,1 | 12,9 |
| 230 | 85,5 | 14,5 |
| 270 | 80,7 | 19,3 |
| 300 | 84,8 | 15,2 |
| 330 | 72,3 | 27,3 |
| 370 | 80,0 | 20,0 |
| 400 | 63,3 | 36,7 |
| 430 | 61,7 | 38,3 |
| 470 | 46,5 | 53,5 |
| 500 | 0 | 100 |

Значения удельной поверхности и рассчитанные из нее размеры эффективного диаметра представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Удельная поверхность нанопорошка кобальта, полученного методом химического осаждения и восстановленного при различных температурах

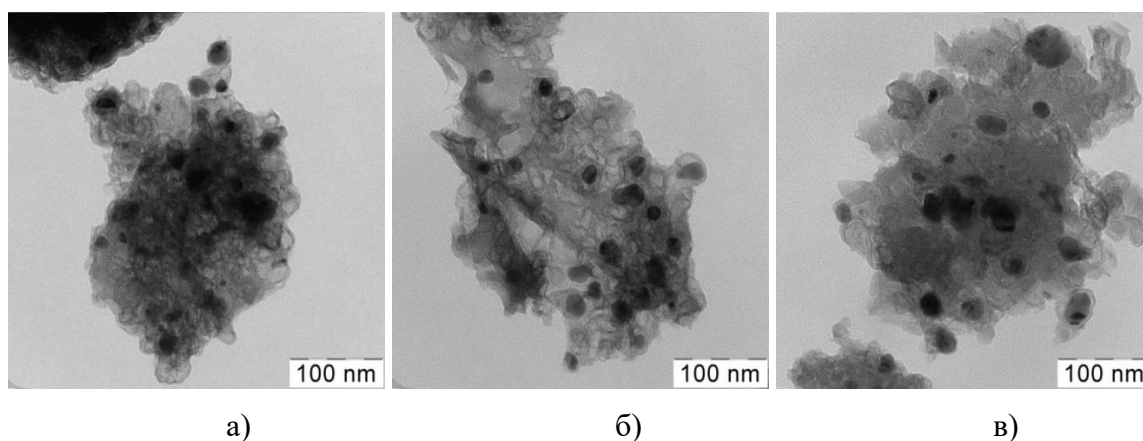
| $T_{\text{восст.}}, ^\circ\text{C}$ | $S_{\text{уд.}}, \text{м}^2/\text{г}$ | $D_{\text{эф}}, \text{нм}$ |
|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| 200 | 11,6 | 59 |
| 300 | 9,4 | 72 |
| 400 | 8,1 | 84 |
| 500 | 5,2 | 131 |

Как видно, повышение температуры восстановления от 200 до 500 °С приводило к уменьшению удельной поверхности в два раза и соответственно увеличению средних размеров частиц, что объясняется процессом агрегирования частиц.

Представленные на рисунке 4.22 микрофотографии, демонстрируют морфологию композитов С-Со, полученных *методом ИК-пиролиза* при $T = 500, 600, 700$ °С, соответственно.

Как видно из микрофотографий, металлические наночастицы представляющие собой темные включения, неравномерно распределены в полупрозрачной углеродной матрице. Металлические частицы имеют форму близкую к сферической.

Исследование микрофотографий образцов, полученных при одной температуре отжига при различных временных интервалах выдержки, показало, что рост частиц металлической фазы не происходил. Предположительно, это связано тем, что углеродная оболочка вокруг частицы металлической фазы препятствует их росту. По микрофотографиям был проведен расчет размеров частиц.



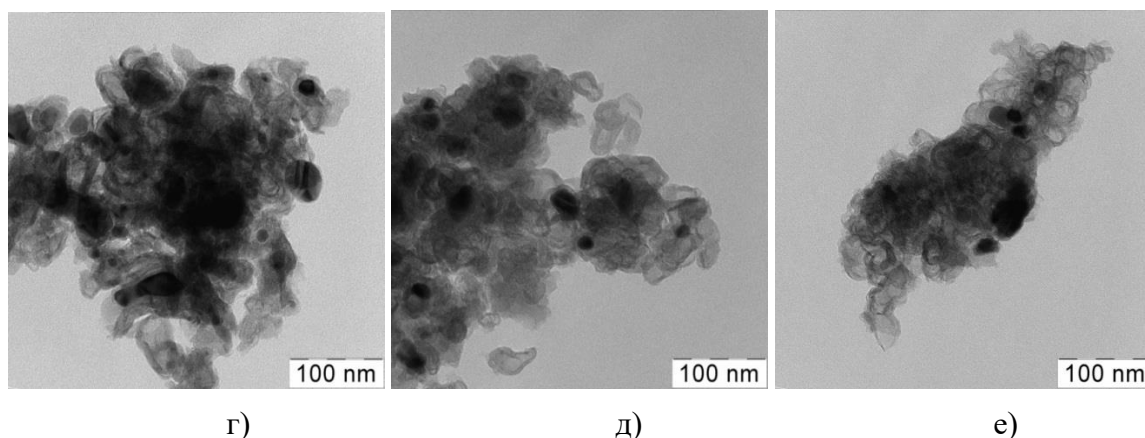


Рисунок 4.22 – Микрофотографии образца С-Со, полученного при различных температурах отжига а) при 500 °С; б) при 500 °С; в) при 600 °С; г) при 600 °С; д) при 700 °С; е) при 700 °С. Темные включения – металлосодержащая фаза, светлые области – углеродная матрица.

Средний размер частиц фазы кобальта составила 26 нм. По результатам сопоставления средних размеров частиц и ОКР показано, что каждая частиц состоит из нескольких ОКР.

На рисунке 4.23 а приведены результаты рентгенодифракционного анализа образцов С-Со, полученных при температурах $T = 500$ и 600 °С. Видно, что на дифрактограммах присутствуют пики, характерные для β -фазы кобальта. У образцов, полученных при 500 °С, на углах $20 - 40^\circ$ фиксируется аморфное гало.

Более четко отражение от углеродной фазы наблюдается для образцов, пиролизированных при температуре 600 С. Дифракционный максимум находится на угле 26° , что соответствует отражению от плоскости (002) графита, что свидетельствует об образовании в углеродной матрице графитоподобной фазы.

На рисунке 4.23 б представлены фрагменты дифрактограмм образцов, демонстрирующие профили отражения от плоскости (111) β -фазы кобальта.

Как видно из рисунка 4.23 б, с увеличением времени выдержки при температуре 500°С происходит сужение этих пиков, что может быть вызвано ростом среднего размера ОКР и структурной релаксацией кристаллической решётки кобальта. Время выдержки не влияет на ширину дифракционных максимумов образцов, полученных при 600 и 700 °С (таблица 4.11).

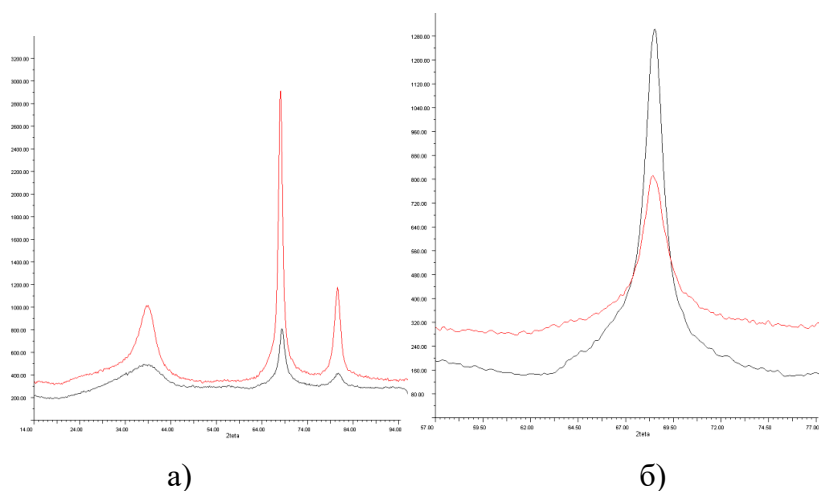


Рисунок 4.23 – а) дифрактограммы образцов С-Со, полученные при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (чёрная) и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (красная) в течение 2 минут; б) фрагменты дифрактограмм образцов С-Со, полученных при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, демонстрирующие профили отражения от линии (111) кобальтовой фазы; чёрный цвет – выдержка 25 мин, красный цвет – выдержка 2 мин.

Таблица 4.11 – Размерные и структурные характеристики фазы ГЦК-Со

| Образец $T, ^{\circ}\text{C}$ | Время выдержки, мин | $D_{\text{ср}}, \text{нм}$ | $D_{\text{окр}}, \text{нм}$ |
|-------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 500 | 2 | 26 | 5 |
| | 5 | 26 | 6 |
| | 7 | 26 | 5 |
| | 10 | 26 | 7 |
| | 15 | 26 | 5 |
| | 20 | 26 | 7 |
| | 25 | 26 | 5 |
| 600 | 2 | 26 | 8 |
| | 5 | 26 | 8 |
| | 7 | 26 | 7 |
| | 10 | 26 | 8 |
| | 15 | 26 | 7 |
| | 20 | 26 | 8 |
| 700 | 2 | 29 | 9 |
| | 5 | 29 | 5 |
| | 7 | 29 | 8 |
| | 10 | 29 | 5 |

Как видно из полученных данных, значения средних размеров ОКР с ростом температуры практически не изменяется.

Удельная поверхность образцов, полученных методом ИК-Пиролиза не измерялась в силу особенностей образцов.

Магнитные свойства

Магнитные свойства нанопорошка кобальта, полученного методом плазмохимического синтеза

Петли гистерезиса для всех образцов кобальта, полученного методом плазмохимического синтеза, имели ферромагнитный характер (рис. 4.24). Наблюдалась симметрия относительно начала координат, что свидетельствовало об отсутствии обменной анизотропии, связанной с наличием ферромагнитного ядра кобальта, окружённого антиферромагнитной оболочкой оксидов кобальта – CoO и Co_3O_4 .

Зависимость коэрцитивной силы H_c от температуры отжига имела немонотонный характер. Максимум коэрцитивной силы достигался при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$, минимальное значение соответствовало температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ (таблица 4.12). Уменьшение H_c обуславливалось увеличением среднего размера частиц от 80 до 3750 нм для образцов, подвергнутых отжигу при температурах 300 и $1100\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно (таблица 4.7).

Минимальные значения намагниченности насыщения наблюдались у исходного образца. С ростом температуры отжига наблюдается увеличение намагниченности насыщения, что объясняется увеличением размера частиц по сравнению с исходным образцом, а также существенным уменьшением количества оксидов – CoO и Co_3O_4 , являющимися слабомагнитными фазами.

Таблица 4.12 – Магнитные характеристики нанопорошка кобальта, полученного методом плазмохимического синтеза

| Температура отжига, $^\circ\text{C}$ | $\beta\text{-Co}$ | H_c , kA/m (Э) | M_s , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ | M_r , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ | M_r/M_s |
|--------------------------------------|-------------------|---------------------------|---|---|-----------|
| Исходный | 83 | 20,5(192,7) | 88,0 | 4 | 0,045 |
| 300 | 88 | 30,0(282,7) | 129,3 | 9 | 0,069 |
| 500 | 82 | 22,7(213,8) | 102,9 | 6 | 0,0583 |
| 700 | 82 | 8,5(79,6) | 130,8 | 3 | 0,0229 |
| 900 | 91 | 5,4(50,5) | 126,9 | 3 | 0,0236 |
| 1100 | 91 | 5,9(55,9) | 131,9 | 2 | 0,0152 |

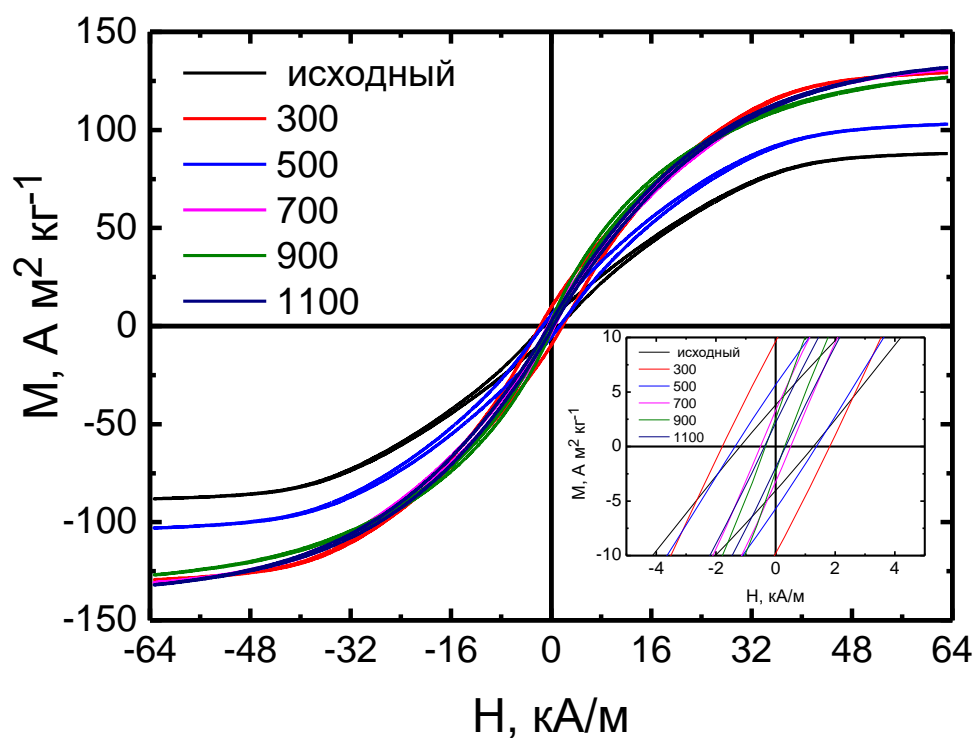


Рисунок 4.24 – Петли гистерезиса образцов, полученных плазмохимическим методом

Магнитные свойства нанопорошка кобальта, полученного методом химического осаждения

Петли гистерезиса для всех образцов нанопорошка кобальта, полученного методом химического осаждения, имели типичный ферромагнитный характер (рисунок 4.25).

Таблица 4.13 – Магнитные характеристики нанопорошка кобальта, полученного методом химического осаждения

| Температура восстановления, °C | $\beta\text{-Co}$ | H_c , кА/м(Э) | M_s , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ | M_r , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ | M_r/M_s |
|--------------------------------------|-------------------|-----------------|---|---|-----------|
| 200 | 12,9 | 29,2(365) | 148 | 29 | 0,21 |
| 300 | 15,2 | 37,28(466) | 63 | 16 | 0,25 |
| 400 | 36,7 | 16,32(204) | 137 | 18 | 0,13 |
| 500 | 100 | 12,16(152) | 147 | 16 | 0,11 |

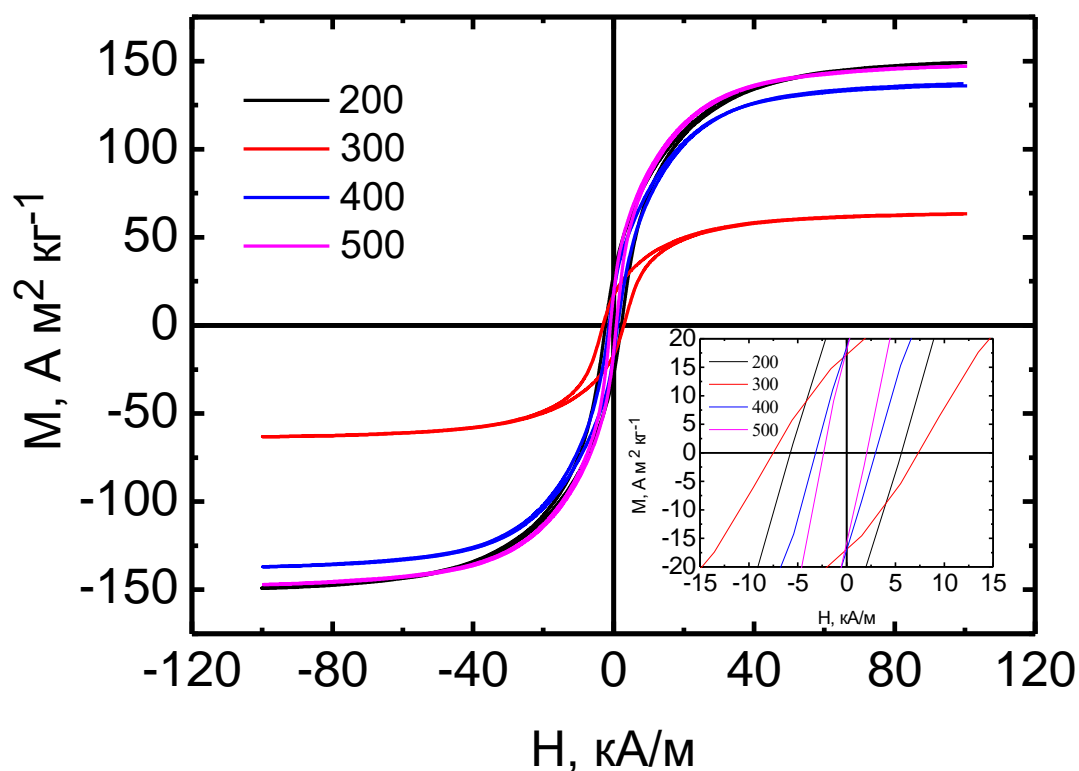


Рисунок 4.25 – Петли гистерезиса образцов, полученных методом химического осаждения

В таблице 4.13 приводятся значения коэрцитивной силы H_c и намагниченности для образцов, полученных методом химического осаждения. Максимальное значение коэрцитивной силы $H_c = 37,28$ кА/м наблюдалось у образца, восстановленного при 300 °С, минимальное $H_c = 16,1$ кА/м – при 500 °С. В то же время, зависимость намагниченности насыщения от температуры восстановления практически не изменялась, минимальное значение составляет $63 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при 300 °С, а максимальное – $148 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при 200 °С. Соотношение M_r/M_s имело максимальное значение 0,25 для образца, восстановленного при 300 °С и минимальное 0,11 – при 500 °С.

Согласно рентгенографическим исследованиям количество фазы β -Со и размер частиц увеличивались с повышением температуры отжига (таблицы 4.8, 4.9), что вызвало уменьшение значений коэрцитивной силы образцов. Намагниченность насыщения образцов слабо зависела от температуры отжига, что объясняется одинаковыми значениями намагниченности фаз α -Со и β -Со фаз как в массивной форме, так и в наноразмерном состоянии.

На рисунке 4.26 представлена зависимость намагниченности композитов Co/C, полученных при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при различном времени отжига. Для образцов, полученных при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, кривые гистерезиса выглядят аналогично.

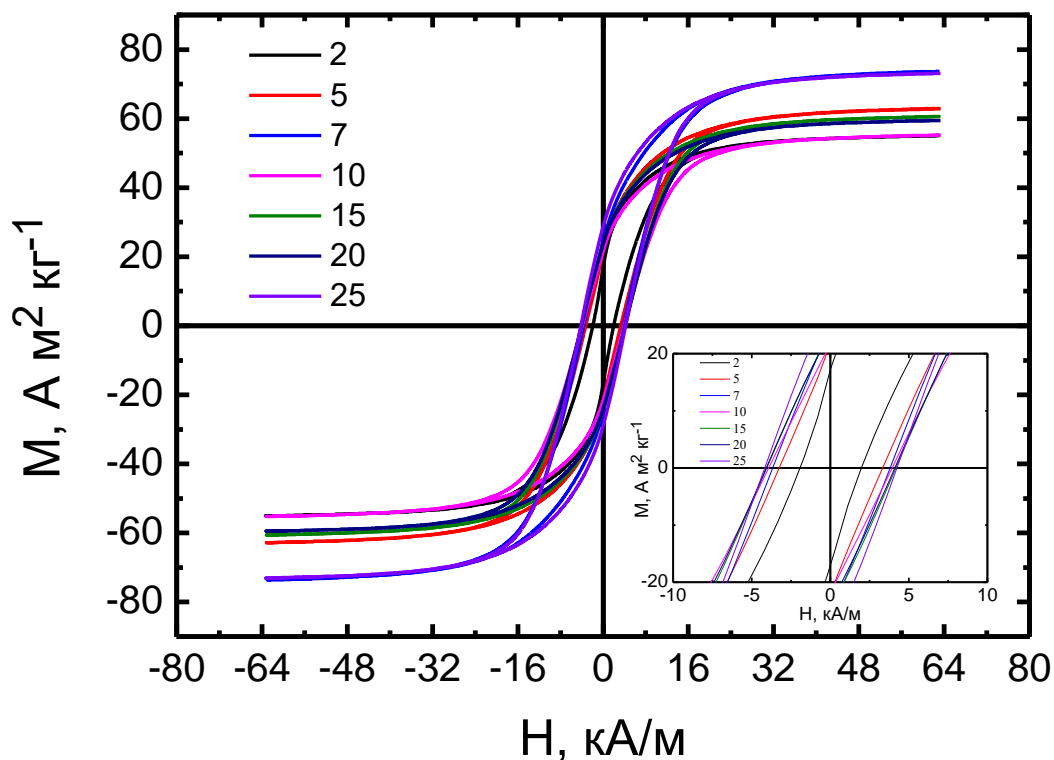


Рисунок 4.26 – Петли гистерезиса образцов полученных методом ИК-пиролиза

Из сравнения зависимостей и таблицы 4.14 видно, что коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность росли с увеличением температуры отжига. В таблице 4.14 приведены магнитные характеристики образцов Co/C, измеренные при комнатной температуре. У образцов, полученных при 600 °C, коэрцитивная сила не зависела от времени отжига. Однако, увеличение времени выдержки от 2 до 7 минут при 500 °C привело к повышению H_c . Далее, при временах отжига 10–25 минут коэрцитивная сила не изменялась и стала равной значениям, характерным для образцов, полученным при 600 °C.

Сопоставляя результаты структурного анализа (Таблица 4.11), расчёта дисперсности и измерений коэрцитивной силы можно заключить, что увеличение H_c в образцах, полученных при 500 °C в течение 2, 5 и 7 минут, связано с процессами релаксации в кристаллической решётке металла. Как следует из данных рентгеновской

дифрактометрии, в образцах, синтезированных при данных условиях, существуют области высокого несовершенства кристалла, близкого к аморфному состоянию.

Таблица 4.14 – Магнитные характеристики образцов полученных методом ИК-пиролиза

| <i>Образец</i> | | H_c , кА/м(Э) | M_s , А·м ² /кг | M_r , А·м ² /кг | M_r/M_s |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|
| <i>Температура выдержки, °С</i> | <i>Время выдержки, мин</i> | | | | |
| 500 | 2 | 29,7(280) | 55 | 17,5 | 0,32 |
| | 5 | 53,1(500) | 62,5 | 22 | 0,35 |
| | 7 | 62,0(584) | 73,5 | 25 | 0,34 |
| | 10 | 66,3(625) | 55 | 22 | 0,40 |
| | 15 | 69,0(650) | 60,5 | 24 | 0,40 |
| | 20 | 66,3(625) | 59 | 24 | 0,40 |
| | 25 | 71,7(675) | 73 | 29 | 0,40 |
| 600 | 2 | 71,9(677) | 98,5 | 43,5 | 0,44 |
| | 5 | 65,9(621) | 98 | 43 | 0,44 |
| | 7 | 69,1(651) | 100,5 | 45 | 0,45 |
| | 10 | 67,5(636) | 116,5 | 51,5 | 0,44 |
| | 15 | 68,7(647) | 110 | 49 | 0,45 |
| | 20 | 70,2(661) | 118 | 53,5 | 0,45 |

Отжиг в течение 10 минут достаточен для формирования структуры кобальта, близкой к равновесной для данного размера частиц. В связи с этим значение коэрцитивной силы достигает некоторого характерного для наноразмерного кобальта значения, и дальнейшая выдержка не сказывается на величине H_c . Не оказывает влияния на значение коэрцитивной силы и повышение температуры отжига до 600 °С. Равенство H_c в образцах, полученных при 600 °С и 500 °С в течение 10 и более минут, свидетельствовало о том, что различия в структурном состоянии наноматериала, синтезированного при различных температурах, оказывали доминирующее влияние на величину коэрцитивной силы, при равных размерах наночастиц.

Сравнение характеристик порошков, полученных разными методами

В Таблице 4.15 представлены сводные данные по образцам металлического кобальта, полученных различными методами.

Для всех образцов наблюдалось присутствие фазы β -Co. С ростом температуры термообработки происходило увеличение содержания β -фазы в образцах. При температуре термообработки 300 °C содержание в образцах составляло 88 % для ПХ, 15% для ХО и от 20 до 26% для УПР, что говорит о том, что несмотря на одинаковое время выдержки и одинаковую температуру термообработки фазовый состав конечного продукта зависит от метода получения промежуточного порошка. Образец, полученный методом ИКП состоял из частиц фазы ГЦК диаметра порядка 30 нм, окруженных полупрозрачной матрицей.

Средний линейные и средний объемный размеры частиц всех образцов растут с увеличением температуры термообработки. Также наблюдалась тенденция увеличения среднего размера областей когерентного рассеяния, особенно хорошо прослеживавшаяся при высоких температурах термообработки. При 300 °C образцы имели различный средний диаметр частиц и различное число ОКР на частицу. Минимальное значение среднего размера ОКР имел образец, полученный методом ХО – 12 нм, но этот же образец имел максимальное число ОКР на частицу - 182. Этот же образец обладал наибольшим в подборке значением коэрцитивной силы – 49,5 кА/м и минимальным значением намагниченности насыщения 63 А·м²/кг. Максимальное значение среднего размера ОКР имел образец, полученный методом УРП Co(700_300) – 91 нм, число ОКР на частицу – 1.

Значения коэрцитивной силы снижались с ростом температуры термообработки и как следствие, ростом среднего размера частиц и увеличением количества фазы β -Co.

Для образцов, полученных методом ИКП характерен средний диаметр частиц менее 30 нм, сравнительно низкие значения намагниченности насыщения и коэрцитивная сила порядка 65 кА/м. Коэффициент прямоугольности M_r/M_s при этом достигал значения, близкого к максимально возможному для произвольно ориентированных частиц – 0,45.

Сводный график зависимости коэрцитивной силы от среднего объемного диаметра образцов металлического кобальта (рисунок 4.27), полученных различными методами подтверждает, что вне зависимости от метода получения наноструктурных частиц кобальта существует связь между размером частиц и коэрцитивной силой [77].

В результате проведенных исследований установлено, что во всех исследованных порошках форма наночастиц близка к сферической; показано, что дисперсные характеристики, фазовый состав и магнитные свойства нанопорошков обусловлены

методом и условиями получения; взаимозаменяемость изученных нанопорошков в технологических цепочках невозможна.

Таблица 4.15 – Размерные характеристики и магнитные свойства наноструктурных порошков кобальта, полученные различными методами

| Метод получения | $T_{\text{термообр}}$ °C | $\beta\text{-Co}$ | Фазовый состав | $D_{\text{об}}$, нм | $D_{\text{оср}}$, нм | Число ОКР в частице | H_c , кА/м(Э) | $M_s \cdot A \cdot m^2/\text{кг}$ | $j_s (M_r/M_s)$ |
|--|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------|
| Плазмохимический метод (ПХ) | Исходный | 83 | α, β | 76 | 29 | 1 | 29,0(273) | 88,0 | 0,045 |
| | 300 | 88 | α, β | 86 | 28 | 2 | 27,9(263,1) | 129,3 | 0,069 |
| | 500 | 82 | α, β | 95 | 25 | 4 | 32,4(305) | 102,9 | 0,0583 |
| | 700 | 82 | α, β | >1000 | 35 | >5000 | 27,3(257) | 130,8 | 0,0229 |
| | 900 | 91 | α, β | >1000 | 40 | >5000 | 31,3(295) | 126,9 | 0,0236 |
| | 1100 | 91 | α, β | >1000 | 68 | >1500 | 44,5(419) | 131,9 | 0,0152 |
| Метод химического осаждения (ХО) | 200 | 12,9 | α, β | 58 | 14 | 71 | 38,7(365) | 148 | 0,21 |
| | 300 | 15,2 | α, β | 68 | 13 | 182 | 49,5(466) | 63 | 0,25 |
| | 400 | 36,7 | α, β | 72 | 10 | 373 | 21,7(204) | 137 | 0,13 |
| | 500 | 100 | β | 86 | 90 | 1 | 16,1(152) | 147 | 0,11 |
| Метод ИК-пиролиза (ИКП) | 500 | 2 мин | Co/C | 26 | 5 | 141 | 29,7(280) | 55 | 0,32 |
| | | 5 мин | Co/C | 26 | 6 | 81 | 53,1(500) | 62,5 | 0,35 |
| | | 7 мин | Co/C | 26 | 5 | 141 | 62,0(584) | 73,5 | 0,34 |
| | | 10 мин | Co/C | 26 | 7 | 51 | 66,3(625) | 55 | 0,40 |
| | | 15 мин | Co/C | 26 | 5 | 141 | 69,0(650) | 60,5 | 0,40 |
| | | 20 мин | Co/C | 26 | 7 | 51 | 66,3(625) | 59 | 0,40 |
| | 600 | 25 мин | Co/C | 26 | 5 | 141 | 71,7(675) | 73 | 0,40 |
| | | 2 мин | Co/C | 26 | 8 | 34 | 71,9(677) | 98,5 | 0,44 |
| | | 5 мин | Co/C | 26 | 8 | 34 | 65,9(621) | 98 | 0,44 |
| | | 7 мин | Co/C | 26 | 7 | 51 | 69,1(651) | 100,5 | 0,45 |
| | | 10 мин | Co/C | 26 | 8 | 141 | 67,5(636) | 116,5 | 0,44 |
| | | 15 мин | Co/C | 26 | 7 | 81 | 68,7(647) | 110 | 0,45 |
| | | 20 мин | Co/C | 26 | 8 | 141 | 70,2(661) | 118 | 0,45 |
| Метод ультразвукового пиролиза аэрозолей (УРП) | 700 / 300 | 20 | α, β | 100 | 91 | 1 | 29,0(273) | 141 | 55 |
| | 800 / 300 | 20,5 | α, β | 100 | 76 | 2 | 27,9(263,1) | 105,9 | 0,21 |
| | 900 / 300 | 26 | α, β | 87 | 60 | 3 | 32,4(305) | 178,3 | 0,17 |
| | 1000 / 300 | 26 | α, β | 106 | 76 | 3 | 27,3(257) | 167 | 0,13 |
| | 1100 / 300 | 23,6 | α, β | 98 | 77 | 2 | 31,3(295) | 159,3 | 0,16 |
| | 1000 / 220 | 20 | $\alpha, \beta, \text{CoO}$ | 49 | 56 | 1 | 44,5(419) | 145 | 0,21 |
| | 1000 / 240 | 20 | α, β | 52 | 49 | 1 | 40,7(383) | 143 | 0,19 |
| | 1000 / 270 | 21 | α, β | 62 | 50 | 2 | 39,9(376) | 143 | 0,18 |
| | 1000 / 350 | 29 | α, β | 134 | 77 | 5 | 24,3(229) | 124 | 0,13 |

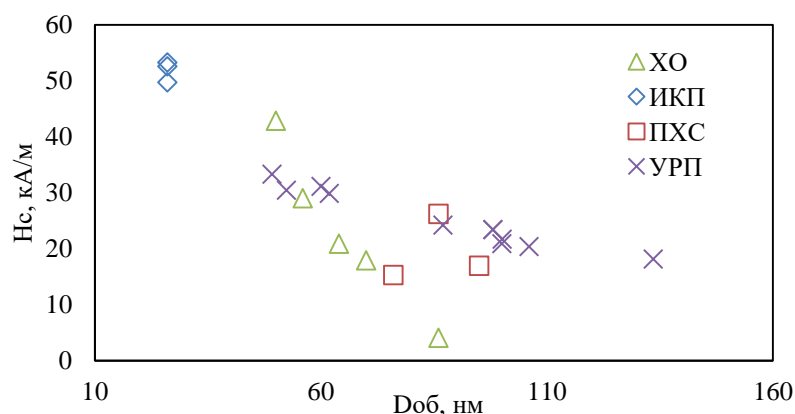


Рисунок 4.27 – Сводный график зависимости коэрцитивной силы от среднего объемного диаметра образцов металлического кобальта, полученных различными методами

Теоретическое описание магнитных свойств нанопорошковых образцов

Описание кривых намагничивания ансамблей наночастиц с размерами 10–50 нм, которые находятся в однодоменном состоянии, и которые обладают случайно ориентированной магнитной анизотропией строится на основе классической модели Стонера – Вольфарта [156]. Однако, при интерпретации экспериментальных кривых намагничивания ансамблей наночастиц с трехосной кристаллографической магнитной анизотропией (ГЦК β -Co) реализуется более сложная ситуация.

Наночастицы β -фазы кобальта обладают ГЦК кристаллической решеткой и характеризуются кубической магнитной анизотропией. В то же время, будучи подвергнуты одноосному растягивающему либо сжимающему напряжению, за счет магнитоупругого эффекта энергия магнитной анизотропии частицы будет иметь и одноосный вклад. Следовательно, коэрцитивная сила однодоменной частицы определяется вкладами от обоих типов магнитной анизотропии. При этом между наведенной одноосной и кристаллографической анизотропиями возможна конкуренция. В работах [157, 158] было изучено влияние комбинированной магнитной анизотропии на перемагничивание одной частицы.

Обычно, энергия необходимая, чтобы перемагнитить частицу с эффективной константой анизотропии $K_{эфф}$ и объемом V определяется как $\Delta E = K_{эфф} V$. В настоящее время существует неопределенность касательно порядка величин энергии магнитной анизотропии наночастиц кобальта [159–164], полученных как из эксперимента, так и из

теории, которые препятствуют всестороннему пониманию размерных эффектов. В литературе можно найти значения до 0,1 кДж / м³ и до 3000 кДж/м³.

Рассмотрим различные вклады в магнитную анизотропию и их возможную эволюцию с изменением размеров частиц. Энергию магнитной анизотропии можно записать как:

$$K_{эфф} V = E_{навед} + E_{форма} + E_{поверхность} + E_{МУ} + E_{куб} \quad (4.1)$$

где $E_{навед}$ - наведенная магнитная анизотропия, связанная с анизотропными напряжениями, за счет магнитострикции, которые в дополнение к кристаллографической порождают одноосную магнитную анизотропию, $E_{форма}$ - магнитостатическая анизотропия, связанная с формой частиц, $E_{поверхность}$ - это нарушение симметрии на поверхности. Кроме того, если частица испытывает внешнее напряжение, объемная релаксация внутри частицы индуцирует магнитоупругую анизотропию $E_{МУ}$. Наконец, $E_{куб}$ представляет собой энергию кубической магнитокристаллической анизотропии, возникающую из-за связи намагниченности с кристаллической решеткой, как и в массивном образце.

Кубический вклад магнитокристаллической анизотропии $E_{куб}$ в $K_{эфф}$ был экспериментально определен для наночастиц Со с диаметром 3 нм и равен 10 кДж/м³, что несколько ниже значения для массивного образца ГЦК Со 27 кДж/м³ [159]. В дополнение, в работе [165] авторы показали, что магнитное поведение наночастиц ГЦК Со характеризуется доминирующим вкладом от одноосной магнитной анизотропии. Этот результат свидетельствует о том, что двойниковые границы и дефекты укладки сильно изменяют кубическую магнитокристаллическую анизотропию, приводящую к доминирующей одноосной анизотропии. Таким образом, $E_{куб}$ слишком мала, чтобы учитывать в данных вычислениях.

Магнитоупругая анизотропия в данном случае может быть пренебрежимо мала. Поэтому далее рассматривается в качестве трех основных вкладов в магнитную анизотропию наночастиц, полученных в данной работе, наведенная анизотропия, анизотропия формы и анизотропия поверхности.

Поверхностная магнитная анизотропия $E_{поверхность}$ представляет собой гораздо более тонкий вклад, обусловленный кристаллической структурой и нарушением ее симметрии на поверхности. Это становится важным только в системах с высоким отношением поверхности/объема, таких как тонкие пленки или небольшие наночастицы. Однако, если он присутствует, он может стать доминирующим членом и может достигать чрезвычайно высоких значений [166, 167].

Анизотропия формы $E_{\text{форма}}$ возникает из дипольных взаимодействий внутри наночастицы и, в частности, индуцирует легкую ось вдоль длинной оси эллипсоида. В работе [168] авторы провели оценку констант наведенной магнитной анизотропии для кластеров наночастиц ГЦК кобальта, которые составили $K_1=30$ кДж/м³ вдоль легкой оси и $K_2=10$ кДж/м³ вдоль трудной оси намагничивания. Это значит, что анизотропия формы $K_{\text{форма}}$ не является доминирующим вкладом в анизотропию кластеров.

Результаты расчетов [168] показали, что $K_1=250$ кДж/м³ вдоль легкой оси и $K_2=50$ кДж/м³ вдоль трудной оси намагничивания. Четвертая константа анизотропии K_4 обеспечивает кубическую анизотропию в ГЦК кобальте. Так, ось [111] является легкой осью намагничивания.

Таким образом, из приведенных выше данных, можно сделать вывод, о том, что доминирующим вкладом в анизотропию нанопорошковых образцов является наведенная одноосная анизотропия за счет магнитострикционного эффекта.

Для описания зависимости коэрцитивной силы образцов от размера зерен проведена оценка радиуса однодоменности [80]:

$$R_c = \frac{9}{\mu_0} \frac{\sqrt{AK_{\text{эфф}}}}{M_s^2}. \quad (4.2)$$

Хорошо известно, что намагниченности насыщения как ГПУ, так и ГЦК фазы кобальта равны между собой и составляют $M_s = 1,44$ МА/м, $K_{\text{эфф}} = 250$ кДж/м³, $A=130$ нДж/м [80], $\mu_0=1.25$ мкН/м. Согласно формуле 4.2 критический радиус однодоменности для ГЦК кобальта равен 10 нм, а диаметр, соответственно – 20 нм. Данное значение ниже соответствующего значения для массивного образца, что объясняется большим значением эффективной константы анизотропии для последнего ($K_{\text{эфф}} = 430$ кДж/м³).

Полученные значения коэрцитивной силы (Рисунок 4.27) для изученных образцов хорошо согласуются с проведенными расчетами R_c . Значение критического радиуса однодоменности свидетельствует о том, что частицы, полученные методами УРП, ХО и ПХС находятся в многодоменном состоянии, где зависимость коэрцитивной силы от диаметра описывается как $1/d$ [76,77].

Стоит отметить, что практически у всех сферических однодоменных частиц исследованных образцов кобальта экспериментальные значения j_r заметно меньше теоретически установленного для одноосных частиц величин $j_r = 0,5$ (таблица 4.15). Главным образом это объясняется отсутствием текстуры в образцах, а также конкуренцией наведенной одноосной магнитной анизотропии в однодоменных сферических частицах ферромагнетиков с кристаллографической кубической магнитной

анизотропией. Так, возможно, что в образцах имеется значительная доля частиц, у которых направление одноосной анизотропии совпадает с кристаллографической осью [111].

Общей чертой для всех полученных кривых также является то, что намагниченность наноразмерных частиц не выходит на насыщение даже в полях близких к 50 кА/м. Отсутствие насыщения наблюдалось и у нанопорошковых образцов α -Fe [169]. Этот эффект был обусловлен наличием оксидной оболочки, окружающей ферромагнитный ядро α -Fe. В случае кобальтовых порошков частицы являются металлическими, поэтому эта особенность связывается с увеличенной эффективной магнитной анизотропией. Данная гипотеза подтверждается теоретически [170] и объясняется влиянием конкуренции между одноосной поверхностной анизотропией и обменной энергией на процессы намагничивания, когда отношение поверхности к объему велико. В то же время из-за некогерентного вращения спинов частиц, приводящее к гистерезисному поведению образцов, состоящих из более мелких частиц, их эффективная магнитная анизотропия оказывается значительной.

4.8 Радиопоглощающие свойства наноструктурных микросфер кобальта

Анализ результатов измерений показал, что микросферы кобальта способны поглощать электромагнитное излучение в СВЧ-диапазоне (рисунок 4.28).

Для микросфер, полученных при различных температурах восстановления, максимальное поглощение наблюдается при разных частотах. Например, для образцов Co_{220} и Co_{240} максимум поглощения наблюдался при 9,7 ГГц и составил -16 и -27 дБ, соответственно, для образца Co_{300} максимум поглощения наблюдался при 11,3 ГГц и составил -24 дБ, а образец Co_{350} имеет два минимума поглощения – при 10 и 11,7 ГГц, -22 и -27 дБ, соответственно.

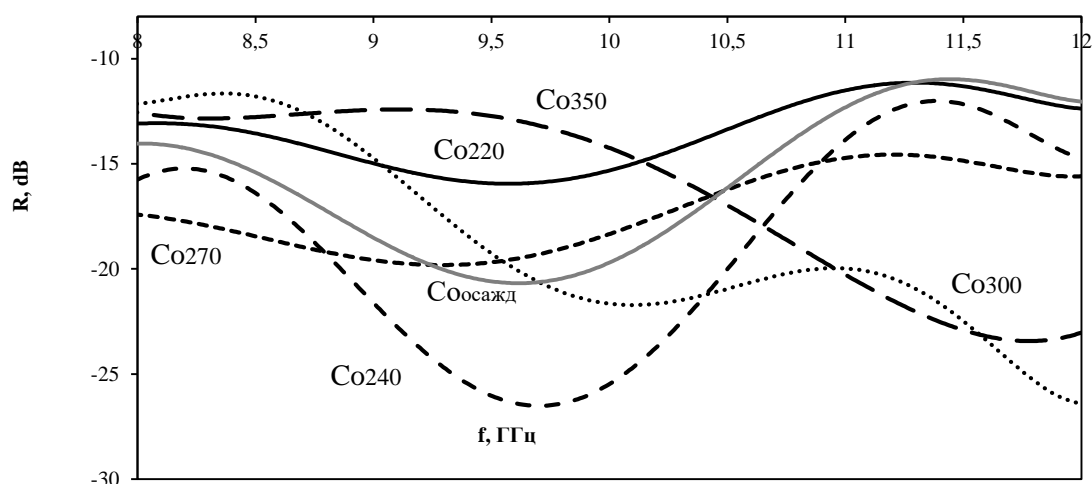


Рисунок 4.28 – Частотная зависимость коэффициента поглощения микросфер кобальта, полученных при разных температурах восстановления

Для микросфер, полученных при различных температурах восстановления, максимальное поглощение наблюдается при разных частотах. Например, для образцов Co220 и Co240 максимум поглощения наблюдался при 9,7 ГГц и составил -16 и -27 dB, соответственно, размер частиц в обоих образцах составляет ~ 50 нм. Для образца Co350 максимум поглощения наблюдался при 11,3 ГГц и составил -24 dB, а образец Co300 имеет два минимума поглощения – при 10 и 11,7 ГГц, -22 и -27 dB, соответственно. Возникновение второго пика обуславливается появлением более крупных частиц ~100 – 130 нм при наличии доли более мелких (рисунок 4.4). По-видимому, в образце одновременно сосуществуют две фракции с разными частотными характеристиками, что особенно хорошо видно для образца Co300.

Тогда, согласно уравнению для определения резонансной частоты вклад от последнего множителя уменьшается, и резонансная частота, соответственно, растет:

$$\omega_0 = \gamma(H_0 + \frac{K_1}{2M_s} - 4\pi M_s \varphi_{NP}), \quad (4.3)$$

где ω_0 – резонансная частота, H_0 – внешнее магнитное поле, φ_{NP} – объемная доля наночастиц, K_1 – константа анизотропии и M_s – намагниченность насыщения.

Коэффициент поглощения растет вследствие магнитных потерь, возникающих за счет ряда факторов, включающих потери на перемагничивание, резонансные явления, скин-эффект и превращение электромагнитной энергии в тепло [131]. Полученные

результаты можно объяснить различным размером частиц, образующих стенки микросфер, различным числом ОКР и доменов в частице, а также различным фазовым составом образцов и магнитными свойствами образцов и как следствие различным взаимодействием образцов с электромагнитным излучением [132].

Благодаря различным частотным характеристикам образцов, которые можно регулировать путем изменения температурных условий их получения, также при комбинации микросфер, восстановленных при различных температурах, можно получить материал с широким диапазоном поглощения.

Таким образом, кобальтовые микросферы являются перспективным материалом для разработки радиопоглощающих материалов и покрытий, предназначенных для обеспечения электромагнитной безопасности стратегических объектов, защиты биологических объектов от вредного электромагнитного излучения (на частотах 1,5 – 13,6 ГГц работают некоторые стандарты беспроводного интернета с большим радиусом покрытия), а также для использования в безэховых камерах.

4.9 Выводы по главе

1. Температура пиролиза не оказывает существенного влияния на дисперсность, морфологию и магнитные свойства восстановленных микросфер кобальта. С ростом температуры восстановления наблюдалось увеличение размера наночастиц и областей когерентного рассеяния.

2. Фазовый анализ показал, что при температурах восстановления выше 220 °С все образцы, полученные двух-стадийным методом, полностью восстановлены и в них сосуществуют две фазы α -Со с ГПУ решеткой и β -Со с ГЦК решеткой; с повышением температуры отжига наблюдалось увеличение содержания фазы β -Со в образцах.

3. Средний арифметический размер наночастиц кобальта в зависимости от температуры получения и восстановления находился в диапазоне от 83 до 127 нм. Средний размер ОКР наночастиц кобальта в зависимости от температуры восстановления находился в диапазоне от 60 до 91 нм.

4. Не выявлено выраженной зависимости магнитных свойств H_c и M_s образцов, полученных двух-стадийным методом от температуры пиролиза микросфер кобальта, полученных методом УПР при разных температурах и восстановленных при 300 °С.

5. Установлена зависимость магнитных свойств нанопорошков кобальта, полученных методом УПР при разных температурах от температуры.

6. Показано, что с уменьшением размера частиц кобальта вне зависимости от способа получения происходило увеличение значений коэрцитивной силы

7. Проведена оценка различных вкладов в энергию магнитной анизотропии, установлено, что доминирующим вкладом является наведенная одноосная анизотропия.

8. Показано, что методы получения наноструктурного кобальта не являются взаимозаменяемыми.

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИКРОСФЕР КОБАЛЬТА НА ЖИВЫЕ ОБЪЕКТЫ

5.1 Исследование влияния наноструктурного кобальта на показатели всхожести и развития проростков пшеницы озимой

Для исследования были отобраны образцы микросфер кобальта, полученные методом УРП при температуре 1000 °С с последующим восстановлением при 220, 270 и 350 °С (образцы Co220, Co270 и Co350 соответственно). Для сравнения использовали наноструктурные образцы кобальта: оксид кобальта, также полученный методом УРП при температуре 1000 °С (Co₃O₄) и образец, полученный методом осаждения (Со осажденный). Помимо этого, для оценки влияния других форм кобальта, использовались гидроксид кобальта Co(OH)₂, хлорид кобальта CoCl₂ и образец в виде порошка микронных размеров (макроформа).

5.1.2 Влияние наноструктурных микросфер кобальта на всхожесть семян пшеницы

В таблице 5.1 и на рисунке 5.1 показаны результаты исследования влияния наночастиц кобальта, оксида кобальта, гидроксид кобальта и хлорида кобальта на показатели всхожести семян пшеницы.

Таблица 5.1 – Определение всхожести семян

| Концентрация, г/л | Всхожесть, % | | |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| | 0,01 | 0,1 | 1 |
| <i>Контроль</i> | 86,0 ± 2,8 | 86,0 ± 2,8 | 86,0 ± 2,8 |
| Co(OH) ₂ | 64,2 ± 1,9 | 78,4 ± 2,1 | 87,7 ± 1,15 |
| Со (макроформа) | 76,5 ± 1,6 | 63,3 ± 1,15 | 83,4 ± 2,3 |
| CoCl ₂ | 65,1 ± 2,5 | 83,4 ± 1,9 | 65,5 ± 2,0 |
| Co220 | 90,4 ± 1,8 | 81,6 ± 1,9 | 78,4 ± 2,8 |
| Co270 | 83,7 ± 2,7 | 89,8 ± 2,3 | 72,1 ± 1,5 |
| Co350 | 85,1 ± 1,2 | 91,1 ± 1,4 | 76,3 ± 1,8 |
| Co ₃ O ₄ | 74,9 ± 2,4 | 78,4 ± 2,6 | 70,1 ± 1,2 |
| Со осажденный | 81,9 ± 1,1 | 88,6 ± 3,0 | 81,1 ± 2,6 |

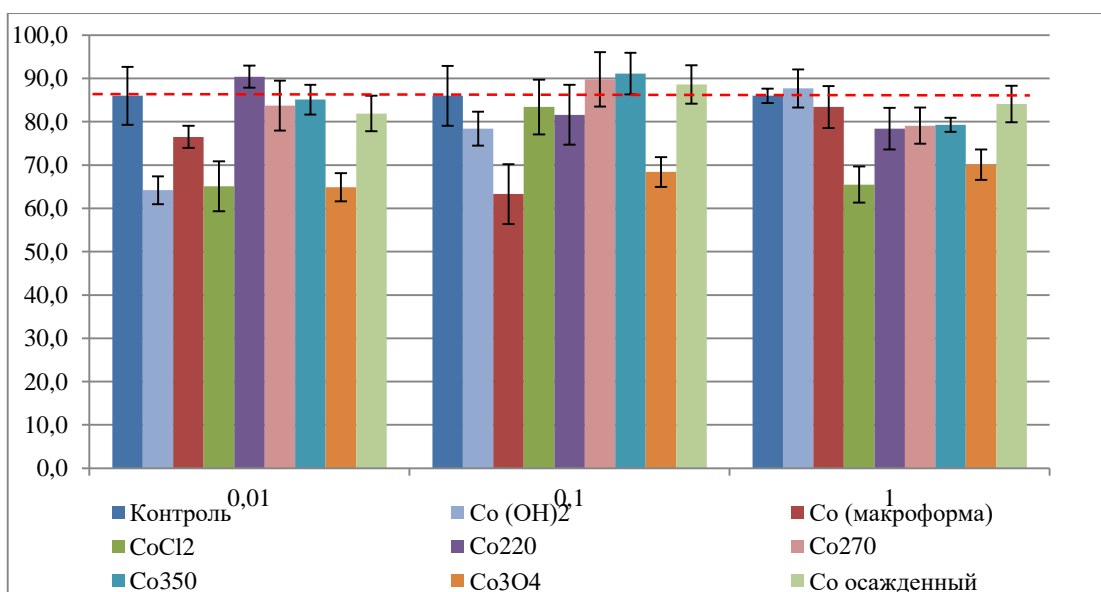


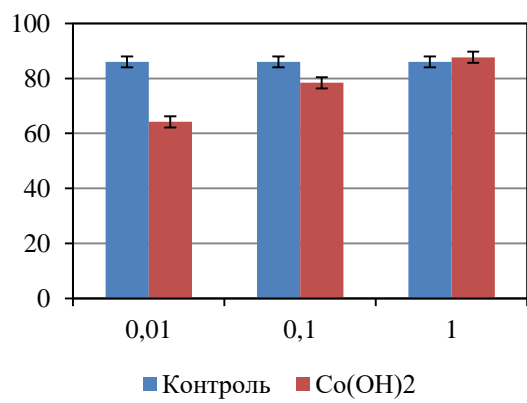
Рисунок 5.1 – Зависимость всхожести семян от концентрации кобальта

Как видно из приведенной таблицы 5.1 рисунка 5.1 добавление кобальта в культивационную среду оказывало различное влияние на всхожесть семян пшеницы в зависимости от формы материала.

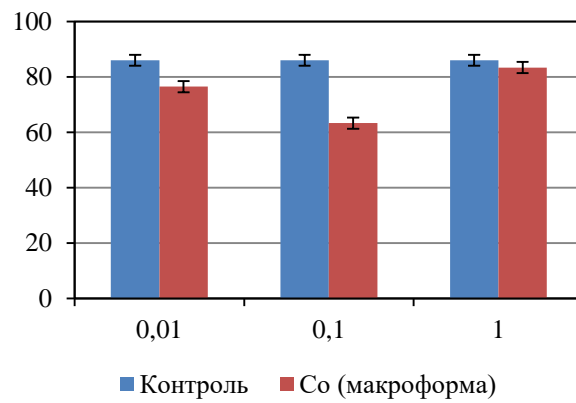
Максимальный положительный эффект отмечался при внесении наноструктурного кобальта – варианты Co₂₂₀, Co₂₇₀, Co₃₅₀ и Co осажденный. Так в группе Co₂₂₀ зафиксировано увеличение всхожести на 4% при 0,01 г/л (рисунок 5.2г); в группе Co₂₇₀ показатель был выше контрольного на 3,8 % при 0,1 г/л (рисунок 5.2д); добавление Co₃₅₀ в той же концентрации (0,1 г/л) повлекло увеличение всхожести на 5% (рисунок 5.2е). В варианте с Co, полученным методом осаждения – показатель увеличился почти на 3% при 0,1 г/л (Рисунок 5.2з).

Концентрация кобальта 1 г/л во всех случаях кроме Co(OH)₂ подавляла всхожесть семян (рисунок 5.2а).

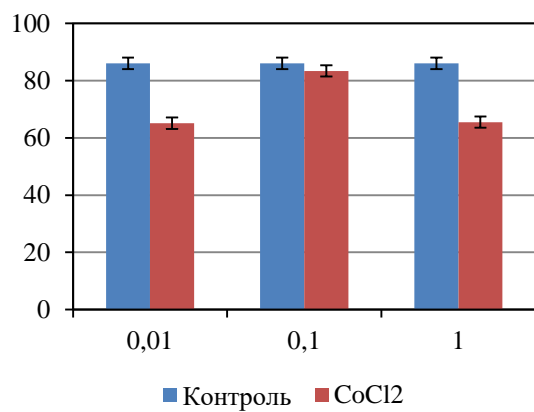
Стоит заметить, что наноструктурный оксид кобальта при всех исследуемых концентрациях оказал небольшое ингибирующее действие на исследуемый показатель (Рисунок 5.2ж).



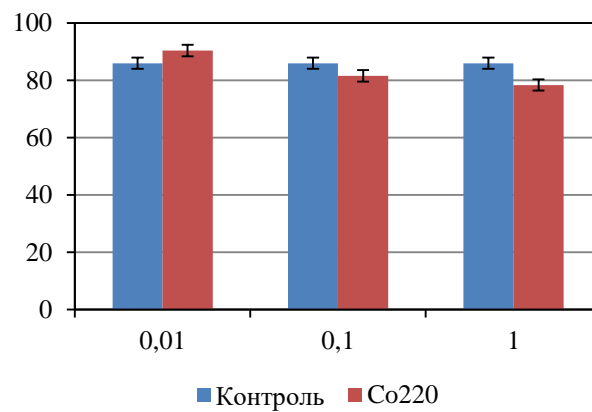
а)



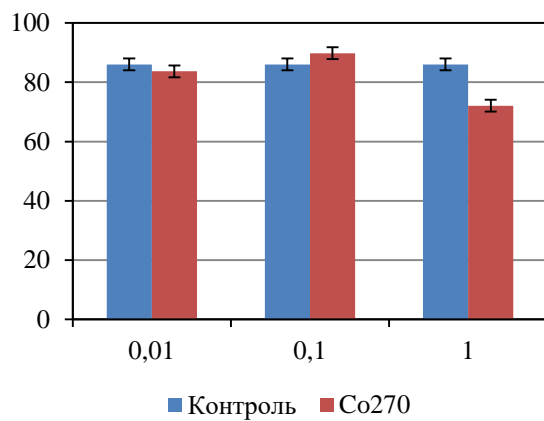
б)



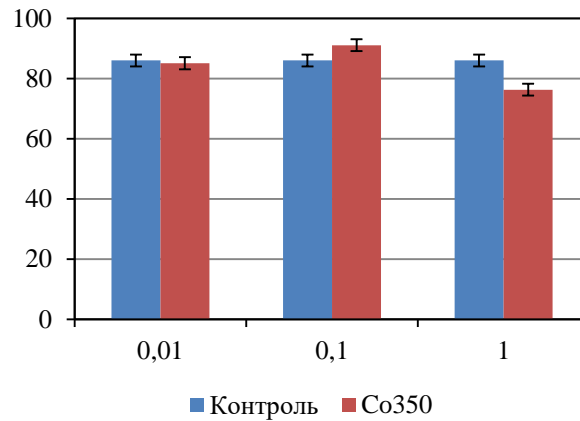
в)



г)



д)



е)

Самые низкие результаты при всех концентрациях показал образец Co_3O_4 (рисунок 5.3).

На рисунке 5.3 приводятся сравнительные показатели длины стеблей по всем образцам с отклонениями (рисунок 5.4).

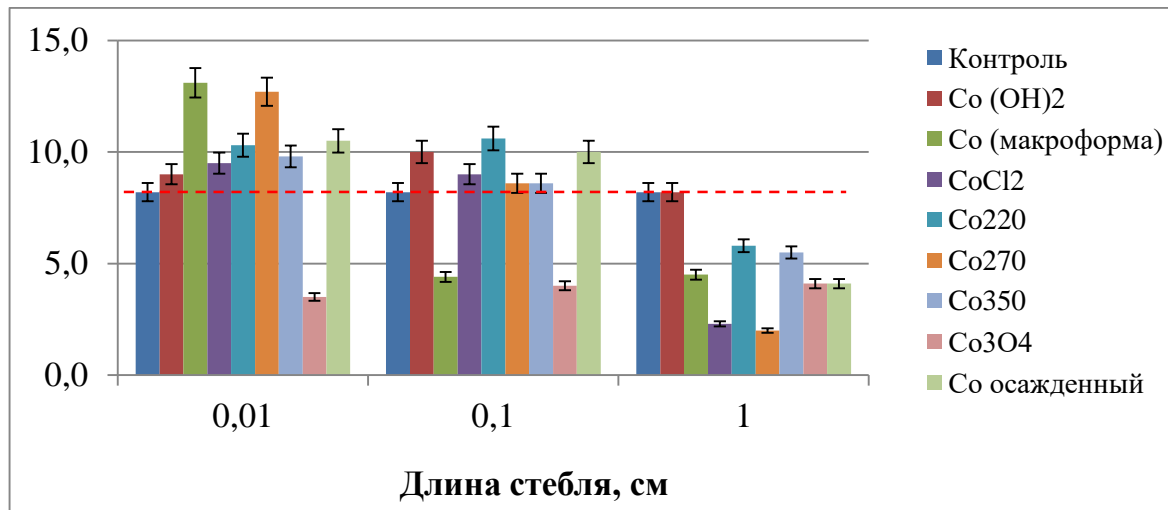
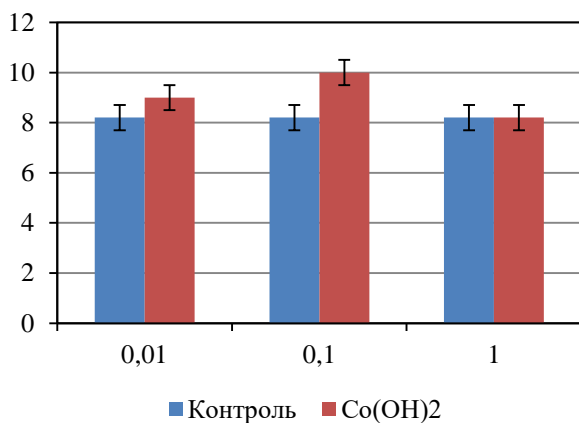
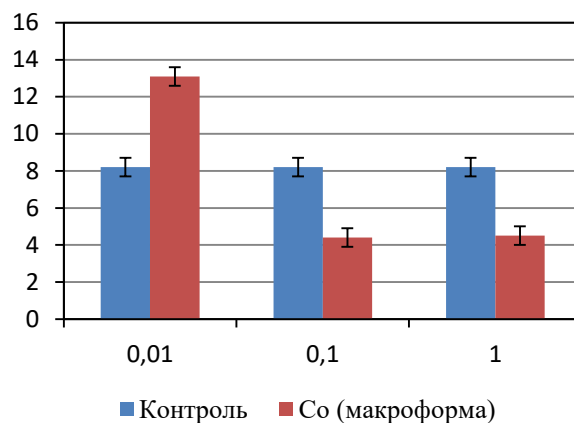


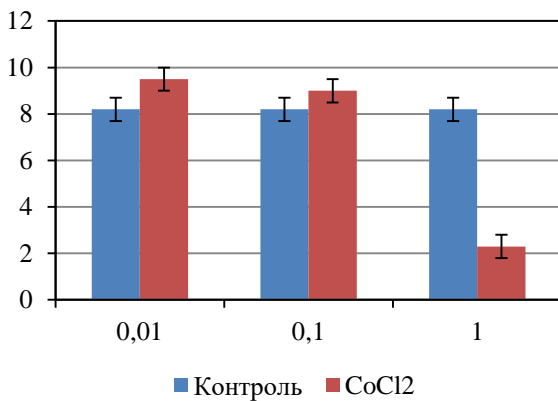
Рисунок 5.3 – Средняя длина стеблей исследуемых образцов



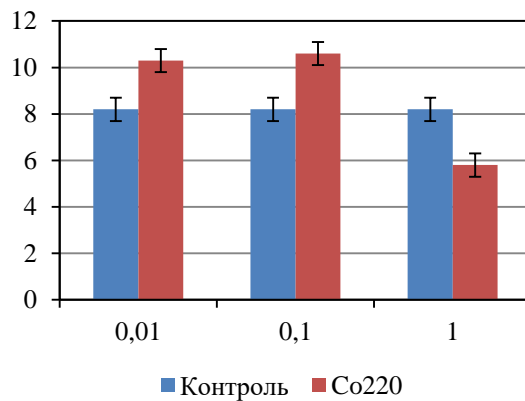
а)



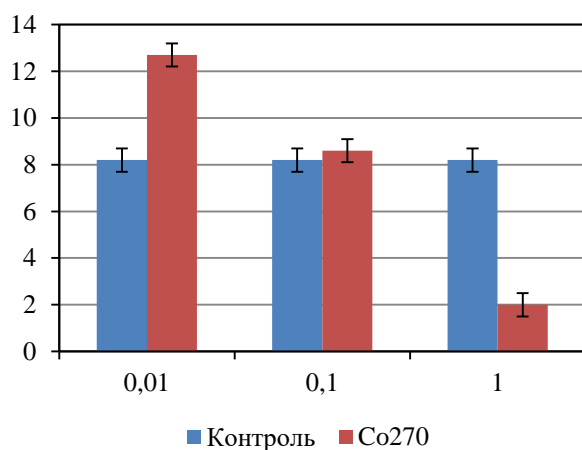
б)



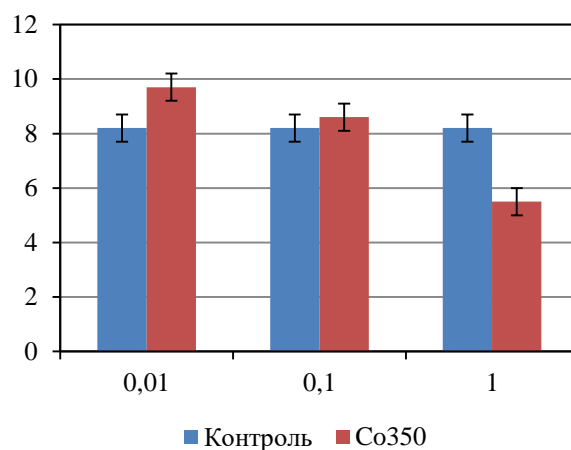
в)



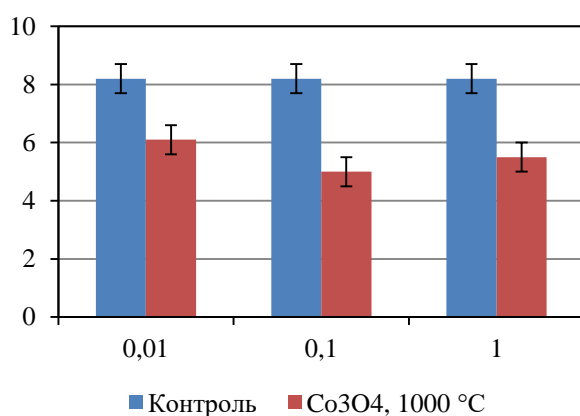
г)



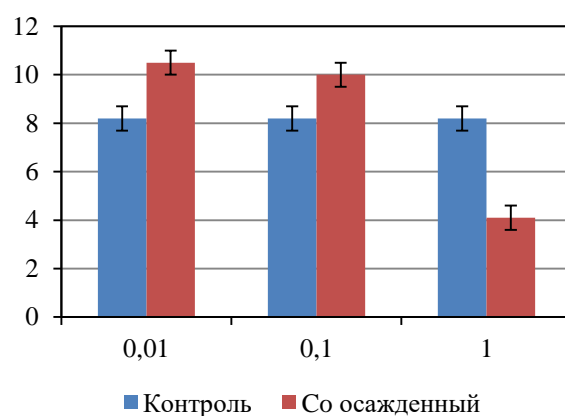
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 5.4 – Отклонение значений длины стеблей от контрольной группы

Из таблицы 5.3 и рисунка 5.5 видно, что при всех концентрация у всех образцов, кроме Co220 при концентрациях 0,01 и 0,1 г/л наблюдалось уменьшение значения длины корня по сравнению с контролем.

Таблица 5.3 – Длина корней у исследуемых образцов

| Концентрация, г/л | Длина корней, см | | |
|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------|
| | 0,01 | 0,1 | 1 |
| Контроль | $6,0 \pm 0,5$ | $6,0 \pm 0,5$ | $6,0 \pm 0,5$ |
| Co(OH) ₂ | $4,2 \pm 1,0$ | $4,9 \pm 0,95$ | $2,3 \pm 0,3$ |
| Co (макроформа) | $5,7 \pm 0,25$ | $5,6 \pm 0,35$ | $4,3 \pm 0,1$ |
| CoCl ₂ | $5,3 \pm 0,3$ | $4,3 \pm 0,15$ | $1,2 \pm 0,1$ |
| Co ₂₂₀ | $6,1 \pm 0,04$ | $6,6 \pm 0,1$ | $2,4 \pm 0,2$ |
| Co ₂₇₀ | $5,9 \pm 0,3$ | $4,9 \pm 0,7$ | $2,4 \pm 0,07$ |
| Co ₃₅₀ | $5,4 \pm 0,15$ | $5,5 \pm 0,2$ | $2,3 \pm 0,4$ |
| Co ₃ O ₄ | $5,3 \pm 0,5$ | $4,9 \pm 0,2$ | $2,0 \pm 0,3$ |
| Co осажженный | $4,7 \pm 0,4$ | $4,9 \pm 0,1$ | $2,2 \pm 0,3$ |

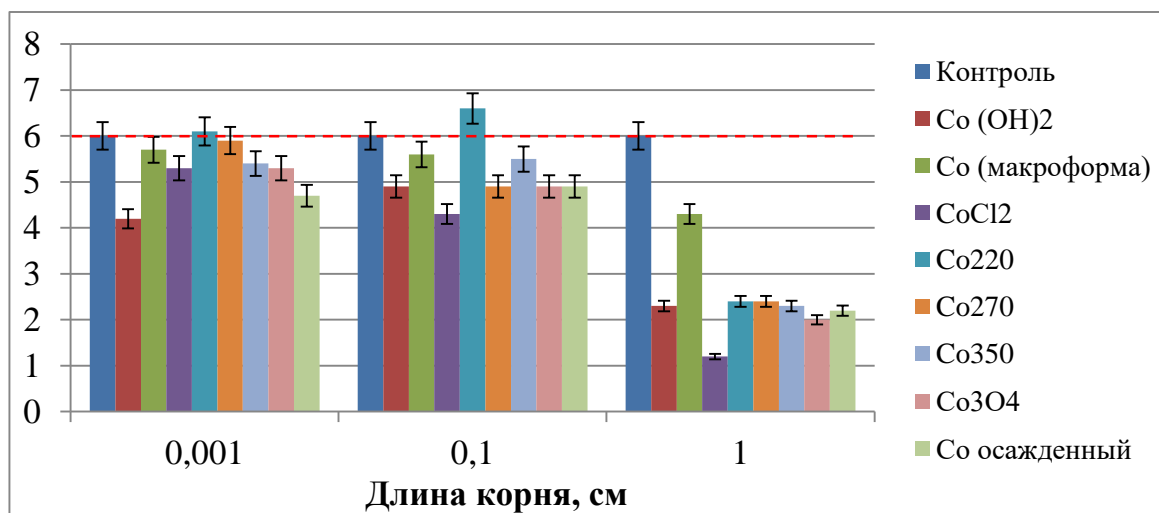
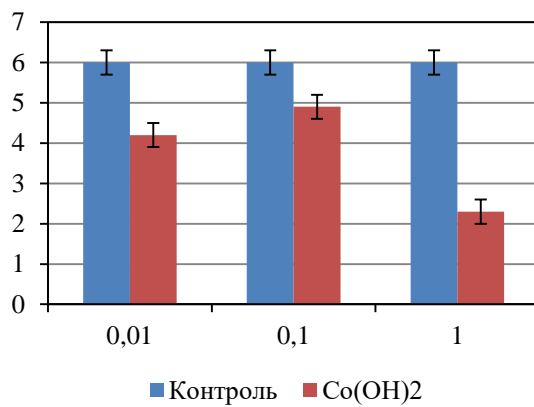
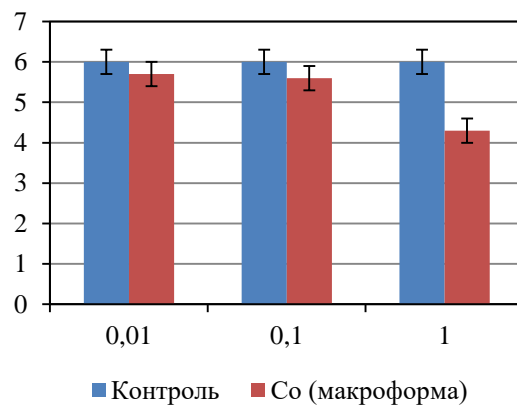


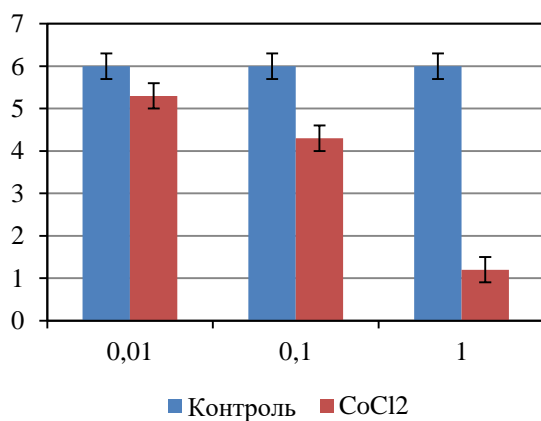
Рисунок 5.5 – Средняя длина корней исследуемых образцов



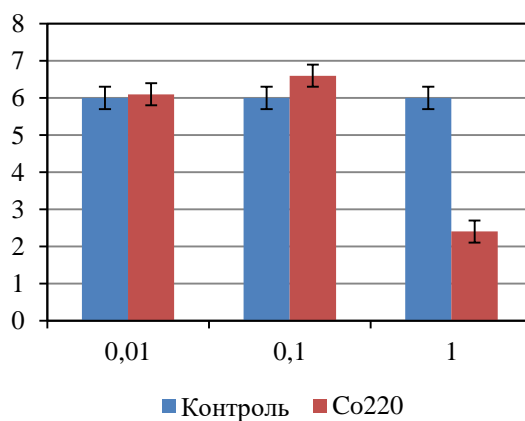
а)



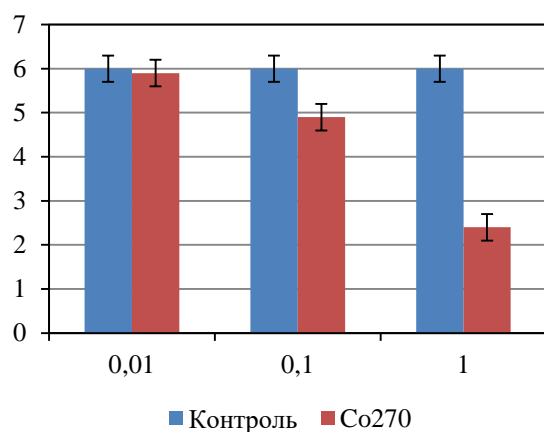
б)



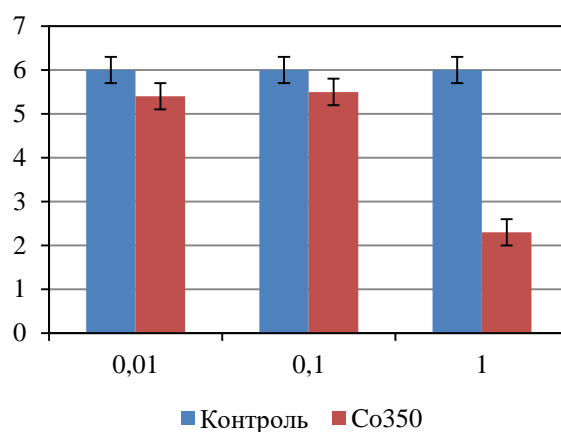
в)



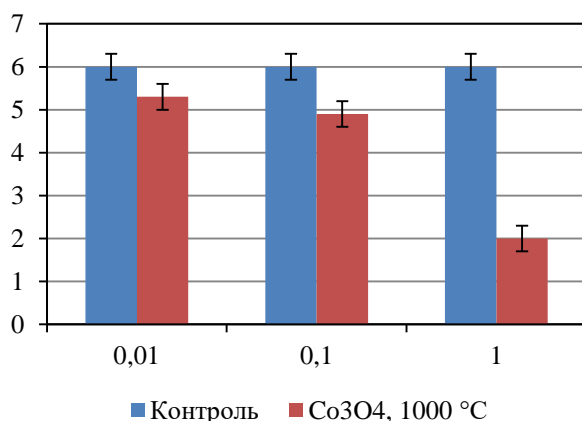
г)



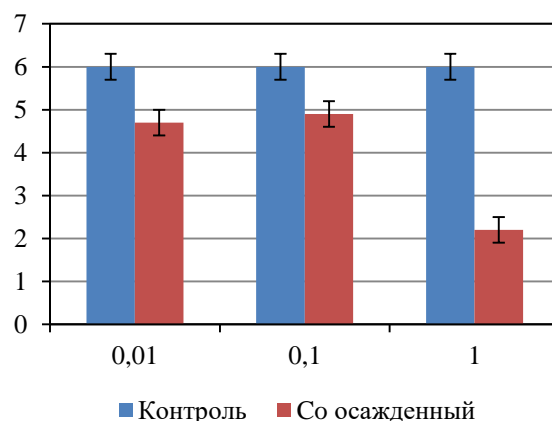
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 5.6 – Отклонение значений длины корней от контрольной группы

Полученные результаты показывают, что в целом все варианты кобальта в концентрациях ниже 1 г/л не либо не оказали существенного влияния на развитие корней пшеницы, либо несколько снижали данный показатель. При концентрации кобальта 1 г/л во всех случаях отмечено существенное ингибирование роста корневой системе, минимальные показатели отмечены в группе кобальта в макроформе – уменьшение относительно контроля в 5 раз. (рисунок 5.4). Согласно некоторым исследованиям [108], это может быть связано с тем, что кобальт влияет на водный потенциал и интенсивность транспирации.

Таким образом, анализируя полученные результаты, можно отметить, что все варианты наноструктурного кобальта, полученного методом УРП при температуре 1000 °C с последующим восстановлением и образец кобальта, полученный методом осаждения в концентрациях 0,01 и 0,1 г/л либо не оказали значимого токсического действия на исследуемые показатели, либо, как в большинстве случаев наблюдалось положительное

влияние на всхожесть и прирост стеблей. В случае с длиной корней, для этих образцов не зафиксировано существенного подавления в тех же концентрациях.

В то же время, нужно сказать, что максимальной концентрации для всех показателей отмечалось токсическое действие данных образцов кобальта.

Что касается других образцов, используемых для сравнения, то в целом для них не зафиксировано таких значимых положительных эффектов как в низкой и средней концентрации, так и в высокой.

Похожие результаты были получены при предпосевной обработке семян пшеницы яровой наночастицами кобальта, полученных методом осаждения [171].

Кобальт считается необходимым микроэлементом для высших растений, несмотря на отсутствие доказательств прямой роли в их метаболизме [172]. Неоднократно показано значительное положительное влияние кобальта на параметры роста и параметры урожайности пшеницы и других растений (злаки, картофель, бобовые) при разных формах и уровнях кобальта по сравнению с необработанными растениями [173–176]. Кобальт взаимодействует с другими элементами в растениях, вызывая как конкурентное поглощение и ингибирование функций, так и взаимную активацию, что в итоге оказывает влияние на развитие различных частей растений [97].

Отмеченные в данной работе эффекты могут быть связаны с тем, что кобальт тесно связан с различными процессами роста и развития растений. Одним из таких процессов является процесс, при котором стебель растения растет, а coleoptil (первый после семядоли лист злаков) удлиняется. Эти две функции способствуют как общему росту растения, так и доступности для абсорбции растением CO_2 [177,178].

Кобальт накапливается в корнях высших растений намного больше, чем в побегах, что может объяснить тот факт, что в данной работе при более высоких концентрациях кобальта наблюдалось значительное ингибирование корней пшеницы вследствие окислительного стресса [179,180].

В ряде работ отмечается, что низкая концентрация Co^{2+} в среде стимулирует рост от простых водорослей до сложных высших растений, в то время как относительно более высокие концентрации токсичны [97], что наблюдалось и в данной работе.

Подобные результаты можно объяснить также разной биологической доступностью различных соединений кобальта [9,10,181], например, в [172] самое высокое содержание макроэлементов и микроэлементов (кроме Fe) в растениях пшеницы было получено с использованием сульфата кобальта, а затем хлорида кобальта и оксида кобальта в порядке убывания. Можно предположить, что наноструктурный кобальт в силу своих размерных особенностей активнее взаимодействует с тканями растений, чем

макроформа и соединения кобальта, что увеличивает как его положительное влияние в малых дозах, так и ингибирующее действие в больших.

Кобальт входит в состав ферментов (декарбоксилаза, супероксидсмутаза), принимающих непосредственное участие в биосинтезе углеводов [182]. В работе [171] предполагается, что влияние наночастиц металлов на растения отличается от влияния солей и природных источников биологически активных соединений (гуминовых кислот). Наночастицы металлов в отличие от микроэлементов и природных поставщиков биологически активных соединений, обладают энергетическим потенциалом и являются биологическими катализаторами.

5.2 Исследование токсического эффекта наноструктурного кобальта лабораторных мышей

5.2.1 Исследование механизма взаимодействия кобальтовых порошков с желудочным соком

С целью понимания механизма взаимодействия наноструктурного порошка кобальта с кислотной средой внутри желудков подопытных животных, был проведен следующий эксперимент.

Рабочий раствор HCl 0,5 % по массе был получен из 37 % кислоты (1 г кислоты на 73 г воды). В биксы вносили навески Co, полученного разными способами по 0,1 г и по 4 мл рабочего раствора HCl (рисунок. 5.7).

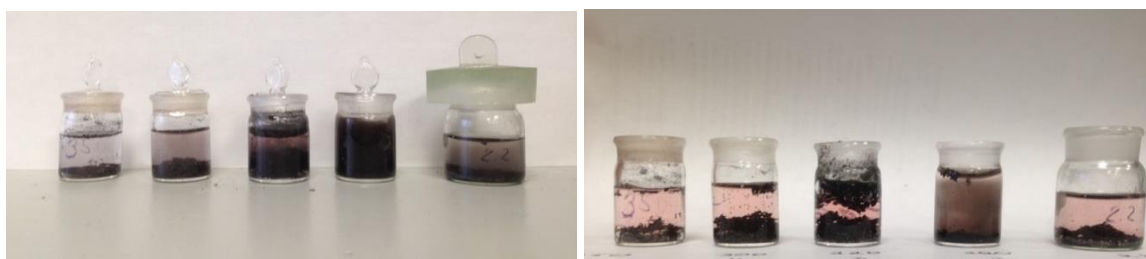


Рисунок 5.7 – Фотографии образцов а) сразу после добавления кислоты до и б) спустя 60 минут. Порядок образцов: Co₃₅₀ (5), Co₃₀₀ (4), Co₂₇₀ (3), Co₂₂₀ (2), Co_{осажденный} (1)

Надосадочную жидкость отбирали шприцом для измерения на анализаторе частиц (рисунок 5.8).

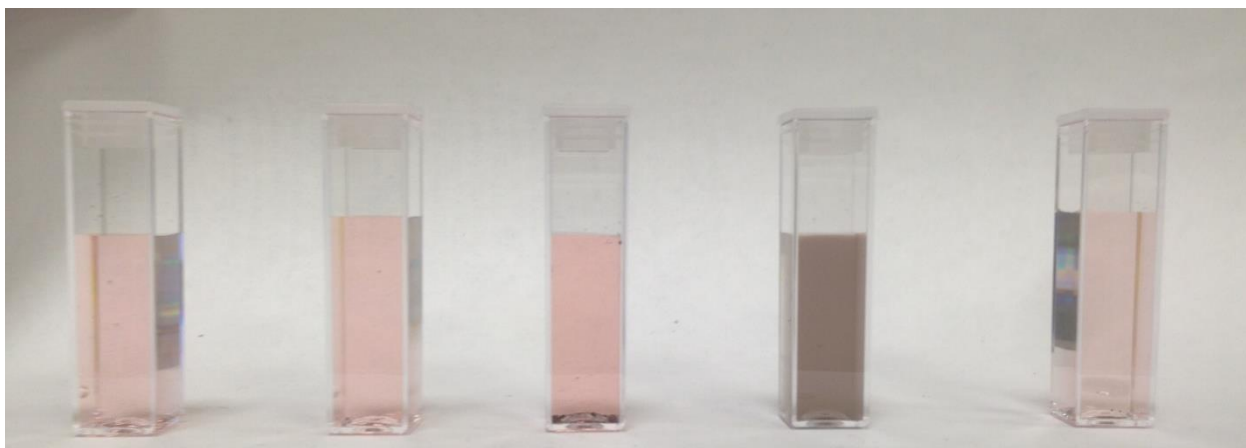


Рисунок 5.8 – Образцы надосадочной жидкости, содержащей наночастицы и йоны кобальта. Порядок образцов: Co₃₅₀ (5), Co₃₀₀ (4), Co₂₇₀ (3), Co₂₂₀ (2), Co_{осажденный} (1)

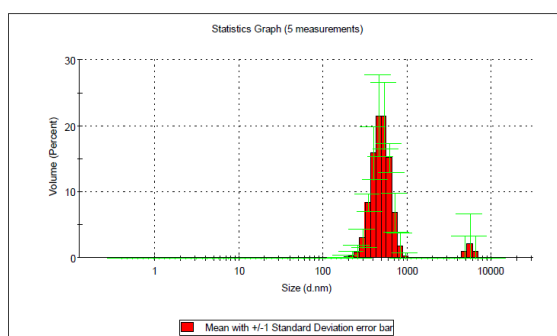
По-видимому, в желудке мышей хлоридная кислота желудочного сока реагирует с наноструктурным кобальтом. Следует отметить, что ионы двухвалентного кобальта имеют розовый цвет.

В эксперименте не выявлено прямой зависимости размера частиц от способа получения (таблица. 6.1; рисунок 6.3).

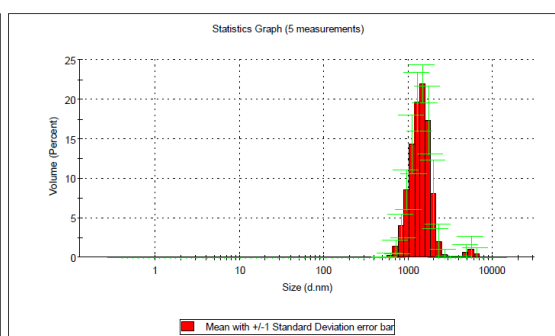
Таблица 5.4 - Среднее значение для пиков распределения частиц по размерам

| Образец | D, нм |
|--------------------------|-------|
| Co _{осажденный} | 466 |
| Co ₂₂₀ | 1237 |
| Co ₂₇₀ | 567 |
| Co ₃₀₀ | 621 |
| Co ₃₅₀ | 376 |

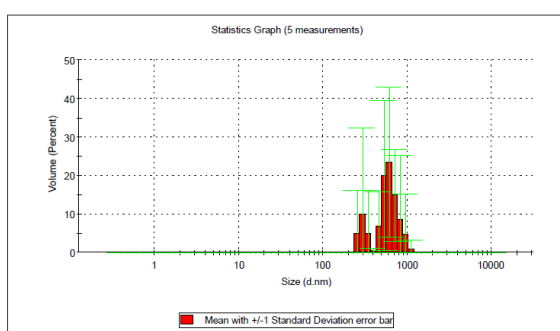
На рисунке 5.9 приводятся пики распределения частиц по размерам.



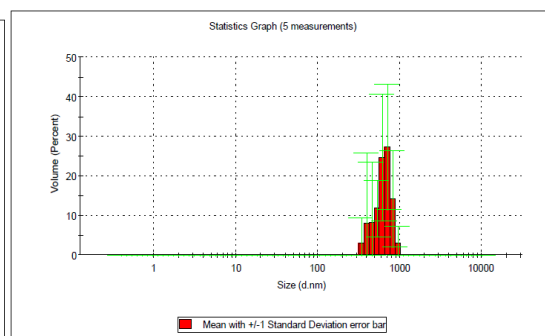
а)



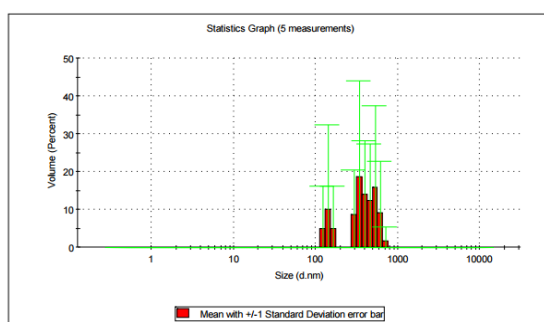
б)



в)



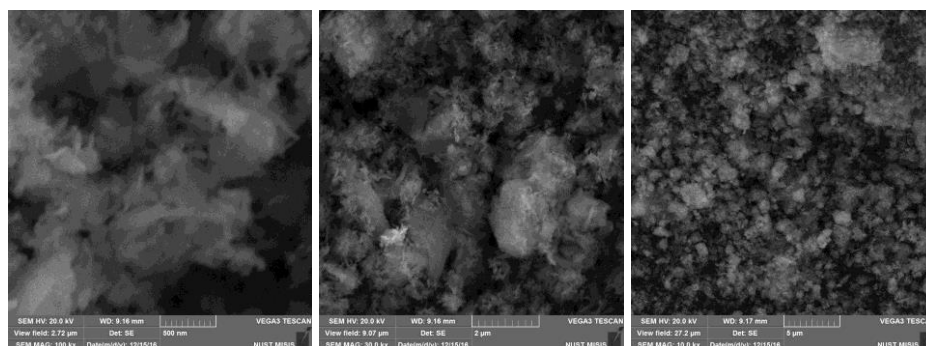
г)



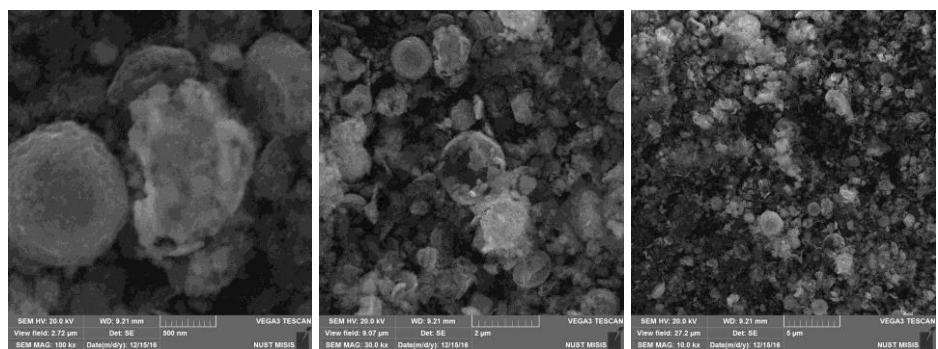
д)

Рисунок 5.9 – Распределение частиц по размерам в суспензии через 60 минут после нахождения в 0,5 % раствор HCl образцов, а) Co_{осажденный}, б) Co₂₂₀, в) Co₂₇₀, г) Co₃₀₀ и д) Co₃₅₀

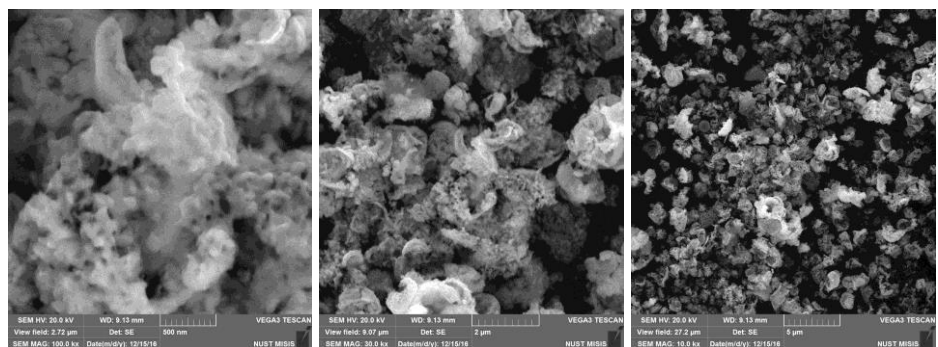
Для определения наличия растворения или каких-либо других изменений с образцами кобальта в кислой среде, аналогичной желудочной у мышей, была проведена электронная микроскопия полученной надосадочной жидкости после высушивания под вытяжкой (рисунок 5.10).



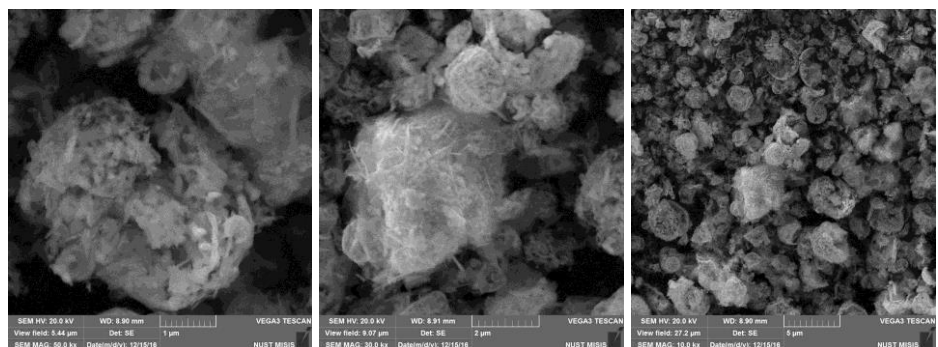
а)



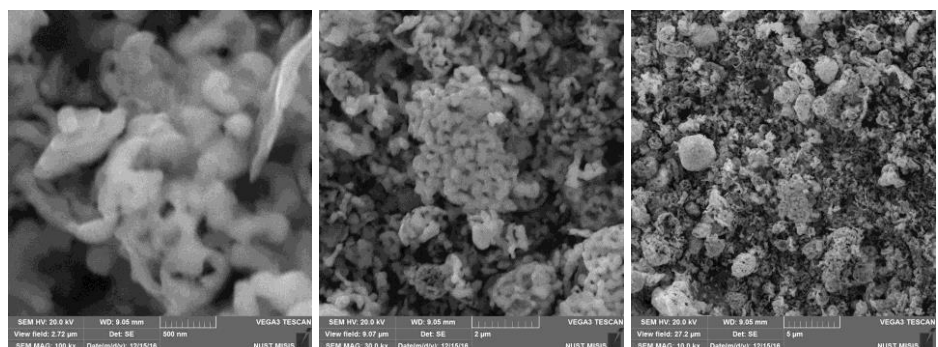
б)



в)



г)



д)

Рисунок 5.10 – Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов находившихся в 0,5 % растворе HCl в течении 60 минут (после сушки под вытяжкой) а) Co_{осажденный}, б) Co₂₂₀, в) Co₂₇₀, г) Co₃₀₀ и д) Co₃₅₀. Увеличение слева направо для всех образцов 100000, 30000, 10000

Из рисунка видно, что даже столь низкой концентрации кислоты оказалось достаточно, чтобы началось частичное растворение образцов в 0,5 % растворе HCl в течении 60 минут.

Таким образом, можно сделать предположение, что кобальт поступает в кровь в виде ионов, постепенно растворяясь в желудочном соке, а часть в виде частиц различного диаметра, зависящего от изначальных характеристик порошка.

5.2.2 Исследование токсического воздействия наноструктурного кобальта на лабораторных мышах

В исследованиях использовали наночастицы кобальта, полученные ультразвуковым распылительным пиролизом с последующим восстановлением при температурах: 220 °С, 270, 300 и 350 °С. Каждый образец вводили внутрижелудочно двум группам животных в дозах 5 мкг/кг и 50 мг/кг (таблица. 5.5) в виде суспензии в реополиглюкине 2 мкг на 20 мл и 20 мг на 20 мл, соответственно. Доза 5 мкг/кг выбрана согласно суточной потребности в пересчете на 14 суток, доза 50 мг/кг согласно классификации ГОСТ 12.1.007–76 и DL₅₀ для определения острой токсичности.

Животные оставались живы до конца эксперимента (14 суток). Следует отметить, что исследуемые препараты введенные внутрижелудочно – проявляли стимулирующий эффект на прирост массы тела и эритроцитопоз белых мышей. Кроме того, чем выше доза введенных препаратов, тем более выражен был стимулирующий эффект (таблица 5.5).

В начале эксперимента масса всех животных составляла 20 г. В конце эксперимента масса тела мышей, в группах 1, 2 и 4 не уступала этому показателю в контроле, а у животных, которым вводили препараты в дозе 50 мг/кг – для групп 1, 2 и 4 была даже выше (рисунок 5.11). Максимальный прирост массы наблюдался в группе, получавшей Co₂₇₀ и составил 23 и 24 г (5 и 10%) для доз 5 мкг/кг и 50 мг/кг, соответственно. Минимальные значения массы наблюдались для осажденного образца – 19 и 20 г для доз 5 мкг/кг и 50 мг/кг, соответственно (контроль – 22 г).

Таблица 5.5 – Влияние наноструктурных микросфер кобальта на организм белых мышей, зависимо от температуры восстановления Со.

| № п/п | Образец | | Масса тела | | Эритроциты, Т/л ($10^{12}/л$) | Гемоглобин, г/л | Гемиглобин, % | СОЭ', мкм ³ | СГЭ'', пг |
|-----------------|----------|-------------|------------|------|------------------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|
| | t, °C | конц. | нач. | кон. | | | | | |
| <i>Контроль</i> | | | 20 | 22 | $5,32 \pm 0,014$ | $95,1 \pm 0,21$ | $5,0 \pm 0,02$ | $38,9 \pm 0,30$ | $17,9 \pm 0,18^{***}$ |
| 1 | 220 | 5 мкг/кг | 20 | 21 | $5,18 \pm 0,021^{***}$ | $98,4 \pm 0,18^{***}$ | $5,1 \pm 0,03$ | $39,0 \pm 0,27$ | $19,0 \pm 0,21^{***}$ |
| | | 50 мг/кг | 20 | 23 | $5,36 \pm 0,017$ | $102,3 \pm 0,24^{***}$ | $4,8 \pm 0,02^*$ | $41,2 \pm 0,25^{***}$ | $19,1 \pm 0,19^{***}$ |
| 2 | 270 | 5 мг/кг | 20 | 23 | $5,49 \pm 0,021^{***}$ | $104,6 \pm 0,22^{***}$ | $4,7 \pm 0,003^{**}$ | $41,3 \pm 0,31^{***}$ | $19,0 \pm 0,19^{***}$ |
| | | 50 мг/кг | 20 | 24 | $5,67 \pm 0,18^{***}$ | $109,4 \pm 0,17^{***}$ | $4,6 \pm 0,02^{**}$ | $40,4 \pm 0,28^{**}$ | $19,3 \pm 0,20^{***}$ |
| 3 | 300 | 5 мкг/кг | 20 | 20 | $4,93 \pm 0,014^{***}$ | $92,1 \pm 0,23^{***}$ | $5,3 \pm 0,01^{**}$ | $38,0 \pm 0,32$ | $18,7 \pm 0,22^{***}$ |
| | | 50 мг/кг | 20 | 20 | $5,21 \pm 0,017^{***}$ | $93,4 \pm 0,21$ | $5,2 \pm 0,03^*$ | $40,3 \pm 0,26$ | $17,9 \pm 0,21$ |
| 4 | 350 | 5 мкг/кг | 20 | 22 | $5,31 \pm 0,014$ | $99,3 \pm 0,27$ | $5,0 \pm 0,03$ | $40,3 \pm 0,28$ | $18,7 \pm 0,18^{***}$ |
| | | 50 мг/кг | 20 | 23 | $5,69 \pm 0,015^{***}$ | $105,9 \pm 0,21^{***}$ | $4,8 \pm 0,02^*$ | $38,8 \pm 0,29$ | $18,6 \pm 0,17^{***}$ |
| 5 | Ос. | 5 мкг/кг | 20 | 19 | $4,87 \pm 0,031^{***}$ | $80,4 \pm 0,28^{***}$ | $5,0 \pm 0,03$ | $37,6 \pm 0,29^{**}$ | $16,5 \pm 0,08^{***}$ |
| | | 50 мг/кг | 20 | 20 | $5,06 \pm 0,017^{***}$ | $88,8 \pm 0,19^{***}$ | $5,2 \pm 0,03^{***}$ | $38,7 \pm 0,22$ | $17,6 \pm 0,07^*$ |

Примечание. ' – средний объем эритроцита; '' – среднее содержание гемоглобина в эритроците; * – $p < 0,05$, ** – $p < 0,01$, *** – $p < 0,001$, в сравнении с контролем.

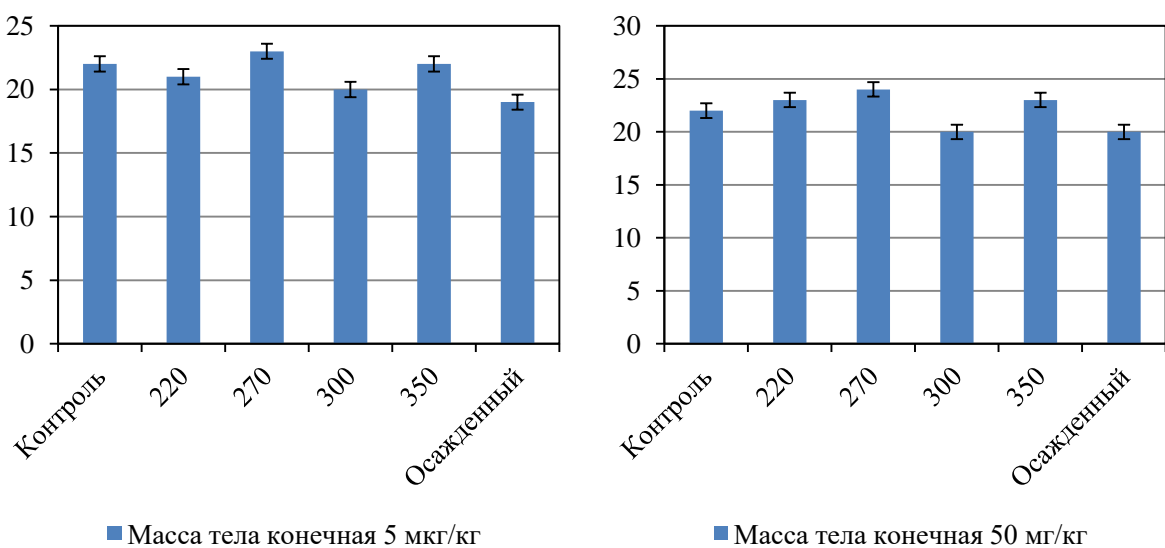


Рисунок 5.11 – Показатели массы животных на конец эксперимента

Наилучшие показатели крови белых мышей были отмечены при введении наноструктурных микросфер Co₂₇₀ и Co₃₅₀ в дозе 50 мг/кг массы тела (рисунок 6.6). Количество красных кровяных телец в крови мышей, получавших эти образцы, после эксперимента было, соответственно, на 7 % ($p<0,001$; $p<0,001$), а концентрация гемоглобина – на 15 и 11 % выше ($p<0,001$; $p<0,001$), чем в контроле (рисунок 5.12). Максимальные показатели количества эритроцитов наблюдались для образцов Co₂₇₀ при дозе 5 мкг/кг – 5,49 Т/л; и для Co₃₅₀ при дозе 50 мкг/кг – 5,69 Т/л. Минимальные показатели для обеих доз наблюдались у образца, полученного осаждением – 4,87 и 5,06 Т/л для доз 5 мкг/кг и 50 мг/кг, соответственно (контроль – 5,32 Т/л).

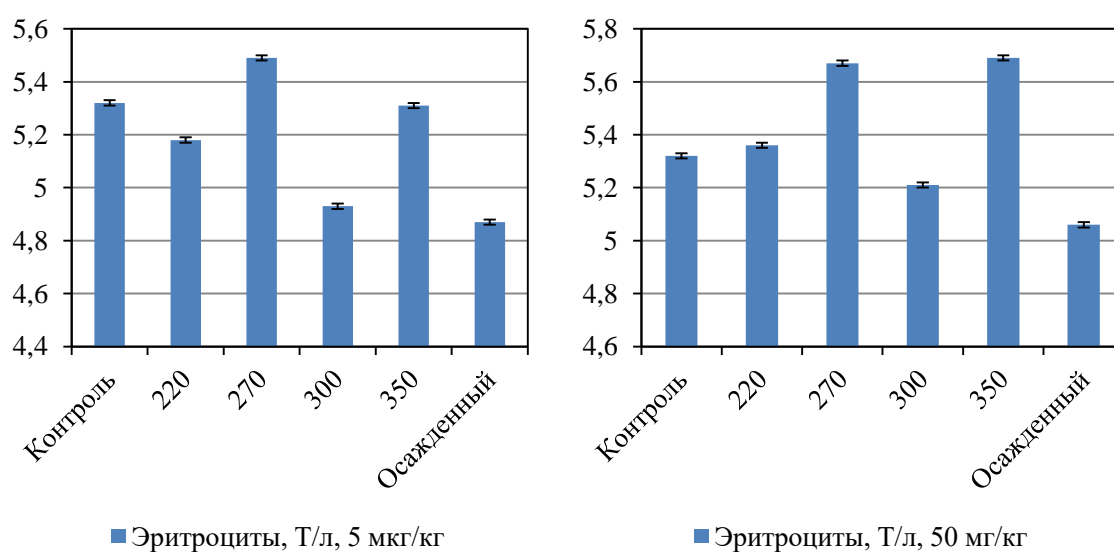


Рисунок 5.12 – Содержание красных кровяных телец (эритроцитов) в крови животных

Увеличение среднего объема эритроцитов крови указывало на поступление в кровеносное русло молодых красных клеток крови. Это свидетельствует о эритроцитостимулирующем эффекте вышеуказанных наноматериалов.

Максимальное количество гемоглобина также наблюдалось у образца Co₂₇₀ и составляет 104,6 и 109,4 г/л для доз 5 мкг/кг и 50 мг/кг, соответственно. Минимальное значение у образца, полученного осаждением – 80,4 и 88,8 г/л (контроль – 95,1 г/л).

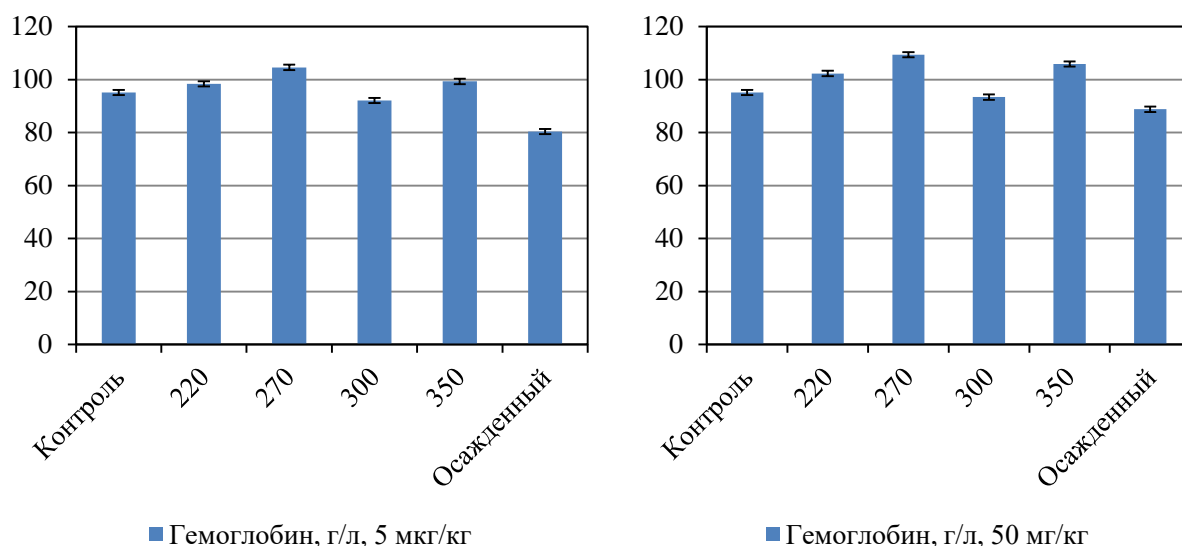


Рисунок 5.13 – Содержание гемоглобина в крови животных

Кроме того, количество гемоглобина (метгемоглобина), в крови животных, получивших наноструктурированный кобальт, было существенно меньше контроля в группах 2 и 4 ($p < 0,01$; $p < 0,05$), что указывало на отсутствие какого-либо токсического влияния образцов Co_{270} и Co_{350} на организм белых мышей (рисунок 5.14). Минимальное количество гемоглобина наблюдалось в группе Co_{270} и составило 4,7 и 4,6 % для доз 5 мкг/кг и 50 мг/кг, соответственно. Максимальное значение у образца полученного осаждением – 5,0 и 5,2 % (контроль 5,0 %).

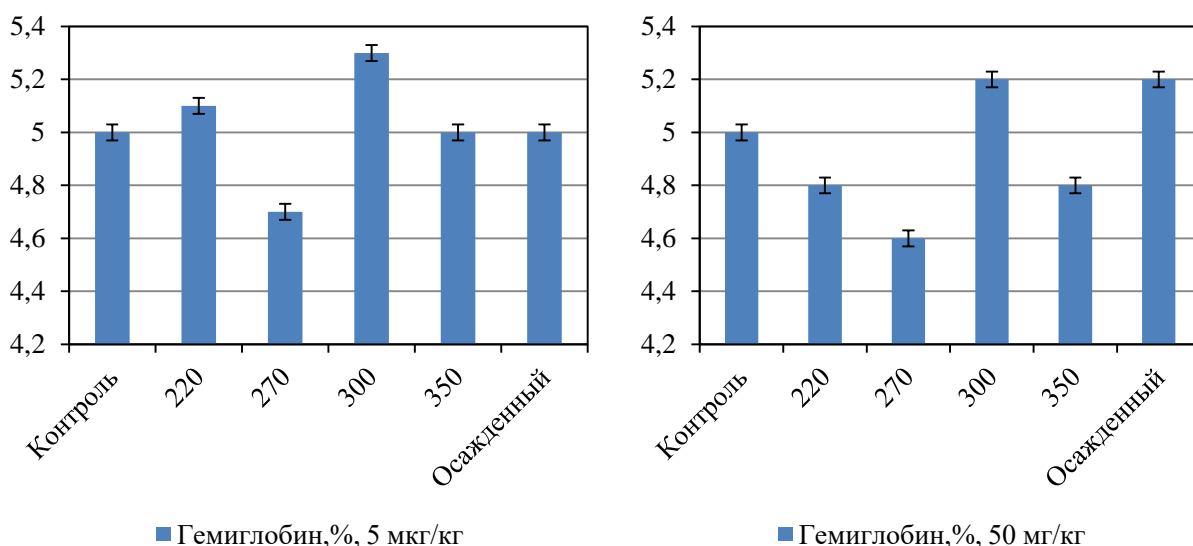
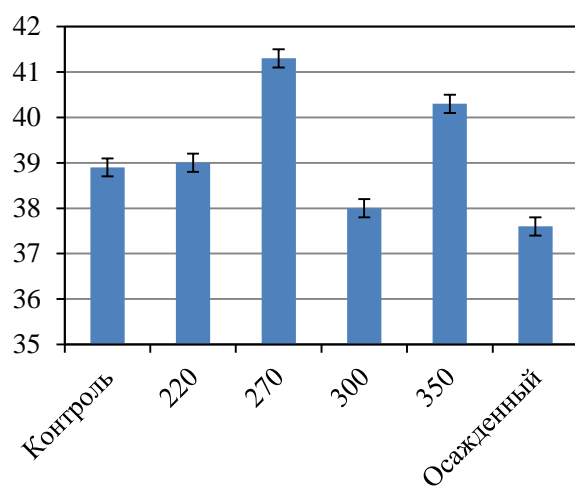
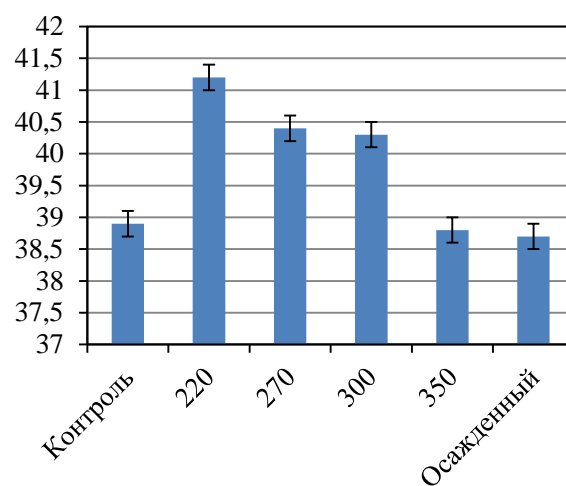


Рисунок 5.15 – Содержание гемиглобина в крови животных

Показатели среднего объема эритроцитов СОЭ' (рисунок 5.16) и содержание гемоглобина в эритроците СГЭ'' (рисунок 5.17) свидетельствуют о стимуляции эритроцитопоэза, вследствие чего в кровь из костного мозга поступали молодые формы эритроцитов имеющие больший объем, чем зрелые и старые клетки.

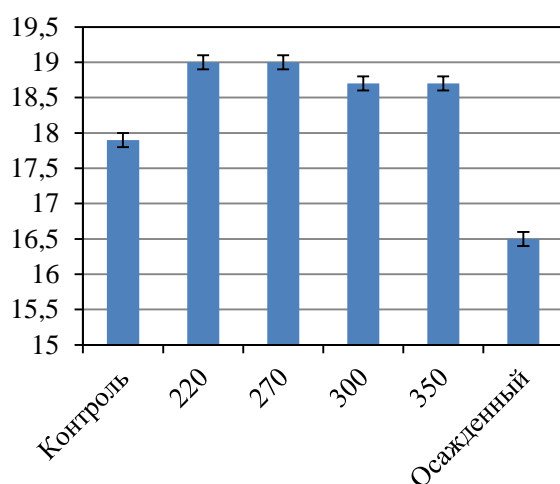


■ CO₂', мкмЗ, 5 мкг/кг

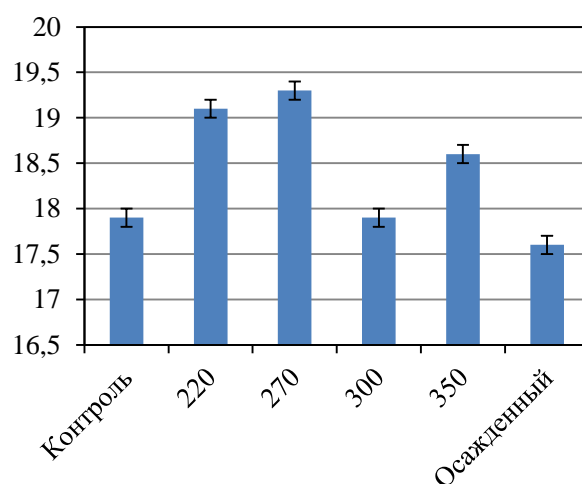


■ CO₂', мкмЗ, 50 мг/кг

Рисунок 5.16 – Показатели CO₂' в крови животных



■ SG₂'', пг, 5 мкг/кг



■ SG₂'', пг, 50 мг/кг

Рисунок 5.17 – Показатели SG₂'' в крови животных

Морфологическое исследование сердца, легких, печени, почек, кишечника мышей линии BALB/с после однократного внутрижелудочного введения наноструктурных частиц кобальта в течение 14 дней не показало наличия в них патологических изменений (рисунок 5.18).

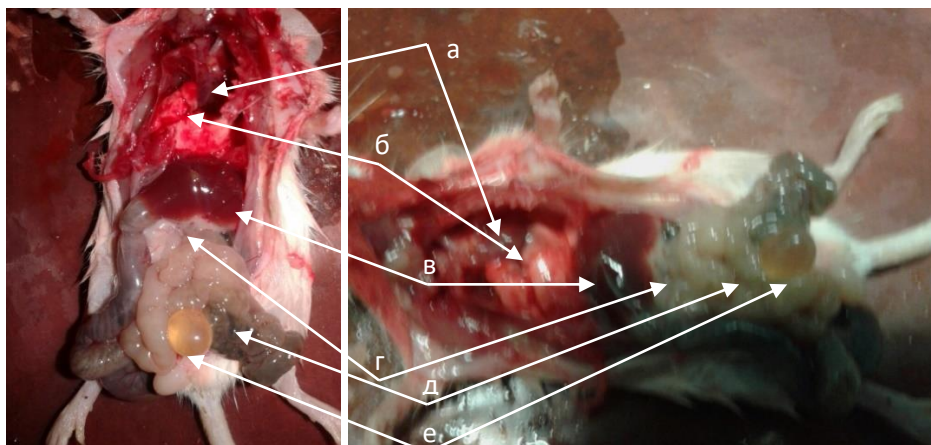


Рисунок 5.18 – Результаты гистологических исследований животных а) сердце, б) лёгкие, в) печень, г) тонкий кишечник, д) толстый кишечник, е) мочевого пузыря

Внутренние органы в исследуемых животных не были увеличены. Цвет и однотонность сердца, легких, печени, почек и кишечника отвечали нормативным показателям. Толстый кишечник и мочевой пузырь были умеренно наполнены. Таким образом, анализ внутренних органов не выявил патологических изменений. Все это свидетельствовало об отсутствии воспалительных и дистрофических процессов в организме мышей после введения им наноструктурного кобальта, что может говорить о безопасности образцов, полученных методом УРП [8,95].

Образец, полученный методом осаждения, оказал негативное влияние, проявившееся в потери массы тела животными.

Исследования дозы наноструктурного кобальта 50 мг/кг, превышающей в 100 000 раз дневную потребность животных, составляющую в свою очередь до 0,5 мкг/кг показали, что вещество не вызывает патологических изменений в организме мышей и не является чрезвычайно токсичным согласно ГОСТ 12.1.007–76 и ГОСТ 17.4. 1.02 – 83, и не относится к классам токсичности 1 и 2 DL_{50} , чрезвычайно токсичных и высокотоксичных веществ, по классификации ОЕСД (организации экономического сотрудничества и развития) при введении в желудок.

Таким образом, кобальт оказал стимулирующий эффект на прирост массы тела и эритроцитопоз белых мышей, что подтверждает данные о необходимости этого элемента в определенных дозах в питании животных и его кроветворных свойствах, а также и возможности использования малых доз наноструктурного кобальта для кормления сельскохозяйственных животных [6,9,10,93].

Похожие положительные результаты наблюдались при введении наноразмерного кобальта в питание кроликов [183]. Где при введении животным препаратов нанокобальта

наблюдалось улучшение процессов гемоцитопоза, и увеличение продуктивности животных. Также сообщается о высокой биосовместимости малых доз наноразмерного кобальта с организмом крыс [184].

Особенно следует отметить образцы Co_{270} и Co_{350} , имеющие для всех показателей положительные результаты. Эти же два образца показали наименьший диаметр частиц в предварительном исследовании (567,58 и 376,66 нм, соответственно). Можно объяснить положительные результаты биологической активностью наноразмерных порошков [185,186].

5.3 Выводы по главе

1. Всхожесть пшеницы увеличилась для варианта Co_{220} при концентрации 0,01 г/л; для вариантов Co_{270} , Co_{350} и Co осажженный при концентрации 0,1 г/л и при концентрации 1 г/л на у варианта $\text{Co}(\text{OH})_2$. Для остальных образцов наблюдалось ингибирование всхожести.

2. Увеличение средней длины стеблей по сравнению с контрольной группой при концентрации 0,01 г/л наблюдалось во всех вариантах, кроме Co_3O_4 . Увеличение средней длины стеблей при концентрации 0,1 г/л также наблюдалось во всех вариантах, кроме Co_3O_4 и макроформы. При концентрации 1,0 г/л все варианты показали ингибирующие свойства. Максимальная средняя длина стебля при этой концентрации наблюдалась у варианта Co_{270} и составила 12,7 см, что на 4,5 см больше, чем в контрольной группе. Увеличение средней длины стеблей при концентрации 0,1 г/л также наблюдалось во всех вариантах, кроме Co_3O_4 и макроформы. Максимальная средняя длина стебля при этой концентрации наблюдалась у варианта Co_{220} и составила 10,6 см, что на 2,4 см больше, чем в контрольной группе.

3. Увеличение средней длины корней при концентрациях 0,01 и 0,1 г/л наблюдалось только у варианта Co_{220} и составила 6,1 см. Для всех остальных вариантов при всех концентрациях наблюдалось ингибирование роста корней.

5. В ходе эксперимента в течение 14 суток ни одно животное из всех групп не погибло, что свидетельствует об отсутствии острого токсического действия исследованных образцов на организм белых мышей в максимально задаваемых дозах при внутрижелудочном введении.

6. Все образцы, полученные методом УРП показали стимулирующий эффект на обмен веществ, прирост массы тела и эритроцитопоз белых мышей линии BALB/c.

Максимальный стимулирующий эффект по всем показателям крови наблюдался у образца Со₂₇₀. Образец, полученный осаждением, оказал токсическое воздействие на организм белых мышей.

ВЫВОДЫ

1. Проведены комплексные исследования влияния условий получения на физико-химические характеристики наноструктурных порошков кобальта, полученных методом распылительного пиролиза растворов нитрата кобальта с последующей металлизацией полученных оксидных продуктов в атмосфере водорода.

2. Установлено, что регулирование температуры пиролиза в диапазоне 700 – 1100 °С не влияет на фазовый состав оксидных образцов, но оказывает влияние на форму микросфер, размер наночастиц, образующих стенки микросфер, и количество остаточной соли.

3. Выявлено, что температура восстановления позволяет регулировать средний размер частиц металлического кобальта, образующих стенки микросфер, в диапазоне от 50 до 130 нм. Показано влияние температуры на средний размер областей когерентного рассеяния, а также на фазовый состав и магнитные свойства металлического кобальта.

4. Исследовано влияние способа получения на морфологию, дисперсность, фазовый состав и магнитные характеристики металлического кобальта. Проведено сравнение физико-химических свойств микросфер кобальта и порошков кобальта, полученных методами химического осаждения, ИК-пиролиза и плазмохимическим; установлено, что способ получения влияет на дисперсность, фазовый состав и магнитные свойства порошков кобальта; для всех исследованных образцов наблюдается увеличение значений коэрцитивной силы с уменьшением размера частиц.

5. Обнаружена зависимость радиопоглощающей способности наноструктурных микросфер кобальта от условий их формирования: с ростом температуры восстановления наблюдается смещение диапазона СВЧ-поглощения от 9 до 12 ГГц.

6. Установлено, что наноструктурные кобальтовые микросферы могут применяться при предпосевной обработки семян, вследствие их благоприятного влияния на показатели всхожести и развития проростков пшеницы озимой в дозах 0,01 – 0,1 г/л.

7. Доказано, что наноструктурные микросферы кобальта не обладают токсическим воздействием на лабораторных мышей и проявляют стимулирующий эффект на обмен веществ и эритроцитопоез при внутрижелудочном введении, что указывает на возможности их практического применения в кормопроизводстве.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ

1. Shatrova, N., Yudin, A., Levina, V., Dzidziguri, E., Kuznetsov, D., Perov, N., & Issi, J. Elaboration, characterization and magnetic properties of cobalt nanoparticles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis followed by hydrogen reduction / N. Shatrova, A. Yudin, V. Levina, E. Dzidziguri, D. Kuznetsov, N. Perov, J. Issi // *Materials Research Bulletin*. – 2017 86. – pp.80-87.
2. Shatrova, N., Yudin, A., Levina V., A. Novakova, V., Dzidziguri, E., Kuznetsov, D., Perov, N., & Issi, J. Characteristics of Co_3O_4 and cobalt nanostructured microspheres: Morphology, structure, reduction process, and magnetic properties / N. Shatrova, A. Yudin, A. Levina, V. Novakova, E. Dzidziguri, D. Kuznetsov, N. Perov, J. Issi // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – 99. – pp.189–195.
3. Новакова, А., Должикова, А.В., Шатрова, Н.В., Левина, В.В. Структура частиц металлического кобальта, формирующихся при восстановлении микросфер Co_3O_4 , полученных методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей / А. Новакова, А. В. Должикова, Н.В. Шатрова, В.В.Левина // *Вестник Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, серия 3: Физика, астрономия*. — 2017. — № 4. — С. 22–26.
4. Дзидзигури, Э.Л., Карпачёва, Г.П., Перов, Н.С., Самохин, А.В., Шатрова, Н.В. Влияние способа получения на свойства нанопорошков кобальта / Э.Л. Дзидзигури, Г.П. Карпачёва, Н.С. Перов, А.В. Самохин, Н.В. Шатрова // *Известия Томского политехнического университета*. – 2014. – Т. 324. № 3. – с. 7-15

Список источников

- [1] Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – Изд. 2-е, исправленное и дополненное. – М.: Наука-Физматлит, 2007. – 416 с.
- [2] Баранов, Д.А., Губин, С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д.А. Баранов, С.П. Губин // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2009. – 1(1–2). – 129–147.
- [3] Swain, B. Commercial process development for synthesis of spherical cobalt nanopowder by wet chemical reduction reaction / B. Swain // Chemical Engineering Journal. – 2015. – 264. – 654–663.
- [4] Губин, С.П., Кокшаров, Ю.А. // Неорганические материалы, 2002. Т. 38. № 11. С. 1287–1305.
- [6] Simonsen, L. O. Cobalt metabolism and toxicology – A brief update / L. O. Simonsen // Science of The Total Environment. – 2012. – 432. – 210–215.
- [7] Yamada, K. Cobalt: Its Role in Health and Disease / K. Yamada // Metal Ions in Life Sciences Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases. – 2013. – 295–320.
- [8] Cámara-Martos, F. & Moreno-Rojas R. Cobalt: Toxicology / F. Cámara-Martos // Encyclopedia of Food and Health. – 2016. – 172–178.
- [9] [131] Анспок, П.И. Микроудобрения / П.И. Анспок. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние. – 1990. – 272 с.
- [10] Макарец, Н.Г. Кормление сельскохозяйственных животных: Учебник для вузов / Н.Г. Макарец. – 3-е изд., перераб. и доп. – Калуга: Ноосфера. – 2012. – 641 с.
- [11] Рыжонков, Д.И., Лёвина, В.В., Дзидзигури, Э. Л. Наноматериалы: учебное пособие/ Д.И. Рыжонков, В.В.Лёвина, Э. Л. Дзидзигури. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
- [12] Gong, L., Su, L. Facile synthesis and capacitive performance of the Co(OH)₂ nanostructure via a ball-milling method/ L. Gong, L. Su // Applied Surface Science. – 2009. – 257(23). – 10201–10205.
- [13] Ponce, A., Chagas, E., Prado, R., Fernandes, C., Terezo, A., Baggio-Saitovitch, E. High coercivity induced by mechanical milling in cobalt ferrite powders / A. Ponce, E. Chagas, R. Prado, C. Fernandes, A. Terezo, E. Baggio-Saitovitch // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – 344. – 182–187.
- [14] Manouchehri, I., Kameli, P., Salamati, H. Facile Synthesis of Co₃O₄/CoO Nanoparticles by Thermal Treatment of Ball-Milled Precursors / I. Manouchehri, P. Kameli, H. Salamati // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2011. – 24(6). – 1907–1910.
- [15] Becker J.A., Schafer R., Festag J.R., et al. Surf. Rev. Lett., 3, 1121 (1996)
- [16][7] Yilmaz, F. et al. Fabrication of cobalt nano-particles by pulsed wire evaporation method in nitrogen atmosphere / F. Yilmaz // Powder Technology. – 2013. – 235. – 1047–1052
- [17] Meng, H., Zhao, F., Zhang, Z. Preparation of cobalt nanoparticles by direct current arc plasma evaporation method / H. Meng, F. Zhao, Z. Zhang // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – 31. – 224–229.
- [18] Meng, H., Zhao, F., Zhang, Z., Qiu, T. (). Dispersive action of octane for cobalt nano-particles/ H. Meng, F. Zhao, Z. Zhang, T. Qiu // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – 36. – 254–259.
- [19] Kim, D., Ahn, H. The Electrochemical Properties of Nano-Sized Cobalt Powder as an Anode Material for Lithium Batteries / D. Kim, H. Ahn // Electronic Materials Letters. – 2009. – 5(4). – 183–186.
- [20] Баранов, Д.А., Губин, С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д.А. Баранов, С.П. Губин // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2009. – 1(1–2). – 129–147.

- [21] Ansari, S., Bhor, R., Pai, K., Sen, D. Cobalt nanoparticles for biomedical applications: Facile synthesis, physiochemical characterization, cytotoxicity behavior and biocompatibility / S. Ansari, R. Bhor, K. Pai, D. Sen // *Applied Surface Science*. – 2017. – 414. – 171-187.
- [22] Wei, W. Cobalt hollow nanospheres: controlled synthesis, modification and highly catalytic performance for hydrolysis of ammonia borane / W. Wei // *Science Bulletin*. – 2017. – 62(5). – 326-331.
- [23] Seong, G. Supercritical hydrothermal synthesis of metallic cobalt nanoparticles and its thermodynamic analysis / G. Seong // *J. Supercrit. Fluids*. – 2011. – 60. – 113-120.
- [24] Alex, P., Majumdar, S. Synthesis of Cobalt Nano Crystals in Aqueous Media and Its Characterization / P. Alex, S. Majumdar // *MSA Materials Sciences and Applications*. – 2011. – 02.09. – 1307-312.
- [25] Wen, S., Ying, L., Xiuchen, Z. Facile Synthesis of Novel Cobalt Particles by Reduction Method and Their Microwave Absorption Properties / S. Wen, , L. Ying, , Z. Xiuchen // *Powder Technology*. – 2014. – 264. – 128-32.
- [26] Osorio-Cantillo C., Santiago-Miranda A. N. Size- and phase-controlled synthesis of cobalt nanoparticles for potential biomedical applications / C. Osorio-Cantillo, A. N. Santiago-Miranda // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – 111(7).
- [27] Fan, N., Yu, H., Ju, Z. Structure and magnetic properties of hierarchical cobalt dendrites / N. Fan, H. Yu, Z. Ju // *Materials Letters*. – 2009. – 63(5). – 551-553.
- [28] Delgado, J. A., Castellón, S., Curulla-Ferré, D. Effect of pH on catalyst activity and selectivity in the aqueous Fischer–Tropsch synthesis catalyzed by cobalt nanoparticles / J. Delgado A., S. Castellón, D. Curulla-Ferré // *Catalysis Communications*. – 2015. – 71. – 88-92.
- [29] Yao, L., Xi Y., Xi G. Synthesis of cobalt ferrite with enhanced magnetostriction properties by the sol–gel–hydrothermal route using spent Li-ion battery / L. Yao, Y. Xi, G. Xi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – 680. – 73-79.
- [30] Sajjia, M., Oubaha, M., Hasanuzzaman, M. (). Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol–gel process / M. Sajjia, M. Oubaha, M. Hasanuzzaman // *Ceramics International*. – 2014. – 40(1). – 1147-1154.
- [31] Sajjia, M., Hasanuzzaman, M., Baroutaji, A. Sintering Behavior of Cobalt Ferrite Nanoparticles Prepared by the Sol–Gel Technique / M. Sajjia, M. Hasanuzzaman, A. Baroutaji // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. – 2016
- [32] Schoeberl, C., Manolova, M., Freudenberg, R. (). Sol-gel-deposited cobalt and nickel oxide as an oxygen evolution catalyst in alkaline media / C. Schoeberl, M. Manolova, R. Freudenberg // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – 40(35). – 11773-11778.
- [33] Bouck, R. M., Anderson, A. M., Prasad, C. Cobalt-alumina sol gels: Effects of heat treatment on structure and catalytic ability / R. M. Bouck, A. M. Anderson, C. Prasad // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – 453. – 94-102.
- [34] Комогорцев, С. В., Исхаков, Р. С., Барнаков, Ч. Н., Момот, Н. А., Мальцев, В. К., Козлов, А. П. Исследование структуры и магнитных свойств наночастиц Со в матрице высокопористого аморфного углерода / С. В. Комогорцев, Р. С. Исхаков, Ч. Н. Барнаков, Н. А. Момот, В. К. Мальцев, А. П. Козлов // *Физика металлов и металловедение*. – 15/02/2010. – Т. 109, N 2. – С. 140-145.
- [35] Ram, S. Allotropic phase transformations in HCP, FCC and BCC metastable structures in Co-nanoparticles / S. Ram // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – 304-306. – 923-927.
- [36] Shaterabadi, Z., Soltanian, S., (). Modification of microstructure and magnetic properties of electrodeposited Co nanowire arrays: A study of the effect of external magnetic field, electrolyte acidity and annealing process / Z. Shaterabadi, S. Soltanian // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – 160. – 389-397.
- [37] Narayanan, T. N., Shaijumon, M. M., Ajayan, P. M. Synthesis of High Coercivity Cobalt Nanotubes with Acetate Precursors and Elucidation of the Mechanism of Growth / T.N.

- Narayanan, M. M. Shaijumon, P. Ajayan // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – 112(37). – 14281-14285.
- [38] Torchio, R., Meneghini, C. Microstructure and magnetic properties of colloidal cobalt nano-clusters / R. Torchio, C. Meneghini // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – 322(21). – 3565-3571.
- [39] Mesguich D. Nanopowder synthesis of the SOFC cathode material $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ by ultrasonic spray pyrolysis / D. Mesguich // *Solid State Ionics*. – 2010. – 181. – 1015–1023.
- [40] Messing G.L., et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2707.
- [41] Spitz J., et al. // French patent 2,110,622 (1972).
- [42] Djurado E., et al. // *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 191.
- [43] Gaudon M., et al. // *Ceram. Int.* 30 (2004) 2295.
- [44] Okuyama K., et al. // *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 537.
- [45] Chen C.Y., et al. // *Ceram. Int.* 34 (2008) 409.
- [46] Suda S., et al. // *Solid State Ionics* 177 (2006) 1219.
- [47] Gurav A., Kudas T., Pluym T., Yun Xiong. *Aerosol Processing of Materials // Aerosol Science and technology*. 1993. V. 19. P. 411–452.
- [48] Skrabalak S. E., Suslick K. S. Porous MoS_2 Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 9990–9991.
- [49] Nandiyanto, A. B., Okuyama, K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges / A. B. Nandiyanto, K. Okuyama // *Advanced Powder Technology*. – 2011. – 22(1). – 1-19.
- [50] Vehring, R. *Pharmaceutical Particle Engineering via Spray Drying* / R. Vehring // *Pharmaceutical Research*. – 2007. – 25(5). – 999-1022.
- [51] Li Y. Distinct impact of cobalt salt type on the morphology, microstructure, and electrochemical properties of Co_3O_4 synthesized by ultrasonic spray pyrolysis / Y. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – 696. – 836-843.
- [52] Gürmen, S. Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis / S. Gürmen // *Materials Research Bulletin*. – 41(10). – 1882-1890.
- [53] Tsai S.C., et al. // *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3647–3657
- [54] Jang, E., Shim, H. Preparation of cobalt nanoparticles from polymorphic bacterial templates: A novel platform for biocatalysis / E. Jang, H. Shim // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2015. – 81. – 747-753.
- [55] Fischer, N., Steen, E. V. Preparation of supported nano-sized cobalt oxide and fcc cobalt crystallites / N. Fischer, E. V. Steen // *Catalysis Today*. – 2011. – 171(1). – 174-179.
- [56] Mangrulkar, P. A., Joshi, M. M. Nano cobalt oxides for photocatalytic hydrogen production / P. A. Mangrulkar, M. M. Joshi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – 37(13). – 10462-10466.
- [57] Hussain M., Ibupoto Z. H. Effect of anions on the morphology of Co_3O_4 nanostructures grown by hydrothermal method and their pH sensing application / M. Hussain, Z. H. Ibupoto // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2014. – 717-718. – 78-82.
- [58] Shelke, P., Kholam, Y. Synthesis, characterization and optical properties of selective Co_3O_4 films 1-D interlinked nanowires prepared by spray pyrolysis technique / P. Shelke, Y. Kholam // *Fuel*. – 2013. – 112. – 542-549.
- [59] Alburquenque, D. (). Physical and electrochemical study of cobalt oxide nano- and microparticles / D. Alburquenque // *Materials Characterization*. – 2014. – 93. – 191-197.
- [60] Ni, Y., Ge, X. A simple reduction-oxidation route to prepare Co_3O_4 nanocrystals / Y. Ni, X. Ge // *Materials Research Bulletin*. – 2001. – 36(13-14). – 2383-2387.
- [61] Liu, B. (). Optimization of preparation for Co_3O_4 by calcination from cobalt oxalate using response surface methodology / B. Liu // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2010. – 88(8). – 971-976.

- [62] Zhang, Y., Meng, C. Facile fabrication of Fe₃O₄ and Co₃O₄ microspheres and their influence on the thermal decomposition of ammonium perchlorate / Y. Zhang, C. Meng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – 674. – 259-265.
- [63] Губин, С.П., Кокшаров, Ю.А. // *Неорганические материалы*, 2002. Т. 38. № 11. С. 1287–1305.
- [64] Бучаченко, А.Л. Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бучаченко // *Успехи химии*. – 2003. – Т. 72. – 419-437.
- [65] Губин, С.П., Кокшаров, Ю.А., Хомутов, Г.Б., Юрков, Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. 6.. – 539–574.
- [66] Chen, W., Han, M. High Frequency Microwave Absorbing Properties of Cobalt Nanowires with Transverse Magnetocrystalline Anisotropy / W. Chen, M. Han // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – 405.6. – 1484-488.
- [67] Li, J., Huang, J., Qin, Y. Magnetic and Microwave Properties of Cobalt Nanoplatelets / J. Li, J. Huang, Y. Qin // *Materials Science and Engineering: B*. – 2007. – 138.3. – 199-204.
- [68] Barry, A.H. Microstructure and mechanical properties of bulk highly faulted fcc/hcp nanostructured cobalt microstructures / A.H. Barry // *Materials characterization*. – 2014. – 91. – 26-33.
- [69] Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука. – 1984. – 208 с.
- [70] Kitakami, O, Sakurai, T. Fine metallic particles for magnetic domain observations / O. Kitakami, T. Sakurai // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 03/1996. – 35. – 1724-1728.
- [71] Kitakami O., Sato H. Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles / O. Kitakami, H. Sato // *Physical Review B*. – 11/1997. – 56(21).
- [72] Гемпел, К.А. Справочник по редким металлам / К.А. Гемпел. – 1965
- [73] Shokrollahi, H. Structure, synthetic methods, magnetic properties and biomedical applications of ferrofluids / H. Shokrollahi // *Materials Science and Engineering C*. – 2013. – 33. – 2476–2487.
- [74] Stefanita, C. (2010). From bulk to nano: the many sides of magnetism / C. Stefanita. – Berlin: Springer. – 2010. – 174.
- [75] Петин, В.И. Магнитная анизотропия однодоменных частиц / В. И. Петин // *Журнал технической физики*. – 2014. – Т. 83 № 1. – С. 8-17
- [76] Herzer, G. Amorphous and Nanocrystalline Soft Magnets / G. Herzer // *Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials*. – 1997. – 711-730.
- [77] Чернавский П.А. Новое в магнитных методах исследования металланесенных катализаторов / П. А. Чернавский // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2002. – Т. ХТУ1, № 3. – С.20-30.
- [78] Shi, D. Nanomaterials and devices / D. Shi. – Elsevier. – 2014. – 372.
- [79] Jiang, S.J., Li, W. Magnetism in Condensed Matter Physics, first ed. / S.J. Jiang, W. Li. – Science Press, Beijing. – 2003. – 256.
- [80] Тишин, А. М., Спичкин, Ю. И. Наноразмерный магнетизм. Часть 1 / А. М. Тишин, Ю. И. Спичкин. – Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова Москва, 2012. – С. 184.
- [80] Wen, S., Liu Y. The hierarchical three-dimensional cobalt superstructure: Controllable synthesis, electromagnetic properties and microwave absorption / S. Wen, Y. Liu // *Advanced Powder Technology*. – 2015. – 26(6). – 1520-1528.

- [81] Chen, N., Jiang, J. Effects of microstructure and filling ratio on electromagnetic properties of Co microspheres / N. Chen, J. Jiang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – 421. – 368-376.
- [82] Lakhdar, A. Template-free synthesis of sub-micrometric cobalt fibers with controlled shape and structure. Characterization and magnetic properties / A. Lakhdar // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – 425. – 6-11.
- [83] Yang, H. Mechanochemical synthesis of cobalt oxide nanoparticles / H. Yang // *Materials Letters*. – 2004. – 58(3-4). – 387-389.
- [84] Yuanchun, Q. Preparation of cobalt oxide nanoparticles and cobalt powders by solvothermal process and their characterization / Q. Yuanchun // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – 110(2-3). – 457-462.
- [85] Salavati-Niasari, M. Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by thermal treatment process / M. Salavati-Niasari // *Inorganica Chimica Acta*. – 2009. – 362(14). – 4937-4942.
- [86] Farhadi, S. Characterization of Cobalt Oxide Nanoparticles Prepared by the Thermal Decomposition / S. Farhadi // *Acta Chimica Slovenica*. – 2016. – 335-343.
- [87] Cracan, V., Banerjee, R. Cobalt and Corrinoid Transport and Biochemistry / V. Cracan, R. Banerjee // *Metal Ions in Life Sciences Metallomics and the Cell*. – 2012. – 333-374.
- [88] Gräsbeck, R. Hooked to vitamin B12 since 1955: A historical perspective / R. Gräsbeck // *Biochimie*. – 2013. – 95(5). – 970-975.
- [89] Рак, М. В. Эффективность кобальтовых удобрений при возделывании ярового ячменя на разных уровнях обеспеченности супесчаной почвы кобальтом / М. В. Рак // *Почвоведение и агрохимия*. – 2015. – т.Том 55. –2. – с.150-158
- [90] Елисеева, Н.В., Зубкова, Т.А., Чехович, Э.Е. Содержание и групповой состав соединений кобальта в почвах рисовых полей Кубани и других почвах России / Н.В. Елисеева, Т.А. Зубкова, Э.Е. Чехович // *Агроэкология*. – 2013. – 2(100). – 32-36.
- [91] Ягодин, Б.А. Физиологическая роль кобальта и факторы, влияющие на его поступление в растения / Б.А. Ягодин, Г.А. Ступакова // *Агрохимия*. – 1989. – № 12. – С. 111–120.
- [92] Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас; пер. с англ. Д.В. Гричука, Е.П. Янина. – М.: Мир, 1989. – 438 с.
- [93] McDowell, L.R. Vitamins in Animal and Human Nutrition / L.R. McDowell. – Wiley. – 2000. – 763.
- [94] Papageorgiou, I. The effect of nano- and micron-sized particles of cobalt–chromium alloy on human fibroblasts in vitro / I. Papageorgiou // *Biomaterials*. – 2007. – 28(19). – 2946-2958.
- [95] Ponti, J., Sabbioni, E. Genotoxicity and morphological transformation induced by cobalt nanoparticles and cobalt chloride: an in vitro study in Balb/3T3 mouse fibroblasts / J. Ponti, E. Sabbioni // *Mutagenesis*. – 2009. – 24(5). – 439-445.
- [96] Filon, F. L., Crosera, M. Human skin penetration of cobalt nanoparticles through intact and damaged skin / F. L. Filon, M. Crosera // *Toxicology in Vitro*. – 2013. – 27(1). – 121-127.
- [97] Palit, S., Sharma, A., Talukder, G. Effects of cobalt on plants / S. Palit, A. Sharma, G. Talukder // *The Botanical Review*. – 1994. – 60(2). – 149-181.
- [98] Hsu Y. Y., Chao Y., Kao C. H. Cobalt chloride-induced lateral root formation in rice: The role of heme oxygenase / Y. Y. Hsu, Y. Chao, C. H. Kao // *Journal of Plant Physiology*. – 2013. – 170(12). – 1075-1081.
- [99] Coleman, R.D., Coleman, R.L., Rice, E.L. Zinc and cobalt bioconcentration and toxicity in selected algal species / R.D. Coleman, R.L. Coleman, E.L. Rice // *Botanical Gazette*. – 1971. – 132. – 102–109.

- [100] Abelson, P.H., Aldous, E. Ion antagonisms in microorganisms: interference of normal magnesium metabolism by nickel, cobalt, cadmium, zinc and manganese / P.H. Abelson, E. Aldous // *Journal of Bacteriology*. – 1950. – 60. – 401–413.
- [101] Padmanaban, G., Sarma, P.S.,. Cobalt toxicity and iron metabolism in *Neurospora crassa* / G. Padmanaban, P.S. Sarma // *Biochemical Journal*. – 1966. – 98. – 330–334.
- [102] Jarosik, J., Zvara, P., Konecny, J., Obdrzalek, M. Dynamics of cobalt-60 uptake by roots of pea plant (*Pisum sativum*) / J. Jarosik, P. Zvara, J. Konecny, M. Obdrzalek // *The Science of the Total Environment*. – 1988. – 71. – 225–229.
- [103] Page, V., Bayon, R.C., Feller, U.R.S. Partitioning of zinc, cadmium, manganese and cobalt in wheat (*Triticum aestivum*) and lupin (*Lupinus albus*) and further release into the soil / V. Page, R.C. Bayon, U.R.S. Feller // *Environmental and Experimental Botany*. – 2006. – 58. – 269–278.
- [104] Page, V., Feller, U.R.S. Selective transport of zinc, manganese, nickel, cobalt and cadmium in the root system and transfer to the leaves in young wheat plants / V. Page, U.R.S. Feller // *Annals of Botany*. – 2005. – 96. – 425–434.
- [105] Adriano, D.C. Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals / D.C. Adriano. – Springer-Verlag, New York. – 2001. – 867 p.
- [106] Li H., Gray C., Mico C., Zhao F., Mcgrath S. P. Phytotoxicity and bioavailability of cobalt to plants in a range of soils / H. Li, C. Gray, C. Mico, F. Zhao, S. P. Mcgrath // *Chemosphere*. – 2009. – 75(7). – 979–986.
- [107] Micó, C., Li, H., Zhao, F., Mcgrath, S. (2008). Use of Co speciation and soil properties to explain variation in Co toxicity to root growth of barley (*Hordeum vulgare* L.) in different soils / C. Micó, H. Li, F. Zhao, S. Mcgrath // *Environmental Pollution*. – 2008. – 156(3). – 883–890.
- [108] Chatterjee, J., Chatterjee, C. Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower / J. Chatterjee, C. Chatterjee // *Environ. Pollut.* – 2000. – 109. – 69–74.
- [109] Osman, M.E.H., El-Naggar, A.H. Differential effects of Co²⁺ and Ni²⁺ on protein metabolism in *Scenedesmus obliquus* and *Nitzschia perminuta* / M.E.H. Osman, , A.H. El-Naggar // *Environ. Toxicol. Phar.* – 2004. – 16. – 169–178.
- [110] Dekock, P.C. Heavy metal toxicity and iron chlorosis / P.C. Dekock // *Ann. Bot.* – 1956. – 20. – 133–141.
- [111] Chatterjee, J., Chatterjee, C. Management of phytotoxicity of cobalt in tomato by chemical measures / J. Chatterjee, C. Chatterjee // *Plant Sci.* – 2003. – 164. – 793–801.
- [112] Чурилов, Г.И. Влияние нанопорошков железа, меди, кобальта в системе почва – растение // *Вестник ОГУ*. – 2009. – 12(106). – 148–151.
- [113] Bakkaus, E. Concentration and distribution of cobalt in higher plants: The use of micro-PIXE spectroscopy / E. Bakkaus // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2005. – 231(1-4). – 350–356.
- [114] Lin, D., Xing B. Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth / D. Lin, B. Xing // *Environmental Pollution*. – 2007. – 150(2), 243–250.
- [115] Salvatore, M. D., Carafa A., Carratù G. Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: A comparison of two growth substrates / M. D. Salvatore, A. Carafa, G. Carratù // *Chemosphere*. – 2008. – 73(9). – 1461–1464.
- [116] Tripathi S., Singh S., Singh S., Pandey R., Singh V. P. An overview on manufactured nanoparticles in plants: Uptake, translocation, accumulation and phytotoxicity/ D. K., S. Tripathi, S. Singh, S. Singh, R. Pandey, V. P. Singh // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2017. – 110. – 2–12.
- [117] Lock, K., Schampelaere, K. D. Development and validation of a terrestrial biotic ligand model predicting the effect of cobalt on root growth of barley (*Hordeum vulgare*) / K. Lock, K. D. Schampelaere // *Environmental Pollution*. – 2007. – 147(3). – 626–633.

- [118] Barceloux, D.G., Cobalt. Journal of Toxicology / D.G. Barceloux // Clinical Toxicology. – 1999. – 37. – 201-216.
- [119] Cobalt facts, in, the Cobalt Development Institute (CDI). – 2006. – Режим доступа: <https://www.cobaltinstitute.org/cobalt-uses.html>
- [120] Konishi, T., Kiguchi, M., Murakoshi, K. Stable iron-group metal nano contact showing quantized conductance in solution / T. Konishi, M. Kiguchi, K. Murakoshi // Surf. Sci. – 2008. – 602. – 2333–2336.
- [121] Duan, H., Lin, X., Liu, G., Xu, L., Li, F. Synthesis of Co nanoparticles and their catalytic effect on the decomposition of ammonium perchlorate / H. Duan, X. Lin, G. Liu, L. Xu, F. Li // Chin. J. Chem. Eng. – 2008. – 16. – 325–328.
- [122] Breejen, J.P., Radstake, P.B., On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis / J.P. Breejen, P.B. Radstake // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – 131. – 7197–7203.
- [123] Yang, C.L.X.Y., Qiao, L., Li, X.H., Li, F.S. Microwave magnetic properties and natural resonance of Co nanoparticles / C.L.X.Y. Yang, L. Qiao, X.H. Li, F.S. Li // Chin. Phys. Lett. – 2010. – 27. – 057501.
- [124] Wang, Y.M., Cao, X., Synthesis of Fe₃O₄ magnetic fluid used for magnetic resonance imaging and hyperthermia / Y.M. Wang, X. Cao // J. Magn. Magn. Mater. – 2011. – 323. – 2953–2959.
- [125] Yamamuro, K.S.S., Kamiyama, T., Suzuki, K. Morphological and magnetic characteristics of monodispersed Co-cluster assemblies / K.S.S. Yamamuro, T. Kamiyama, K. Suzuki // J. Appl. Phys. – 1999. – 86.
- [126] Dewan M., De A., Mozumdar S. Efficient and reusable ionic liquid stabilized magnetic cobalt nanoparticles as catalysts for aza- and thia-Michael reactions / M. Dewan, A. De, S. Mozumdar // Inorganic Chemistry Communications. – 2015. – 53. – 92-96.
- [127] Delgado J. A., Castellón S. Effect of pH on catalyst activity and selectivity in the aqueous Fischer–Tropsch synthesis catalyzed by cobalt nanoparticles / J. A. Delgado, S. Castellón // Catalysis Communications. – 2015. – 71. – 88-92.
- [128] Wang Z., Skiles S. Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by cobalt / Z. Wang, S. Skiles // Catalysis Today. – 2012. – 181(1). – 75-81.
- [129] Dalil, M., Sohrabi, M. Application of Nano-sized Cobalt on ZSM-5 Zeolite as an Active Catalyst in Fischer–Tropsch Synthesis / M. Dalil, M. Sohrabi // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – 18.2. – 690-96.
- [130] Lira, E., López, C.M. HMS Mesoporous Silica as Cobalt Support for the Fischer–Tropsch Synthesis: Pretreatment, Cobalt Loading and Particle Size Effects / E. Lira, C.M. López // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2008. – 281.1-2. – 146-53.
- [131] Liu T., Pang, Y. Microporous Co@CoO Nanoparticles with Superior Microwave Absorption Properties / T. Liu, Y. Pang // Nanoscale. – 2014. – 6.4. – 2447.
- [132] Wen S., Liu Y., Zhao X., Fan Z. Synthesis, permeability resonance and microwave absorption of flake-assembled cobalt superstructure / S. Wen, Y. Liu, X. Zhao, Z. Fan // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – 385. – 182-187.
- [133] Харченко А. А. Суперпарамагнетизм нанокластеров кобальта, полученных ионной имплантацией в пленках полиимида / А. А. Харченко. – Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2013. – № 2. – С. 32-36
- [134] Li, G., Zhang, J. Synthesis of Nano-sized Lithium Cobalt Oxide via a Sol–gel Method / G. Li, J. Zhang // Applied Surface Science. – 2012. – 258.19. – 7612-616.
- [135] Meng, X., Feng, M. Solvothermal synthesis of cobalt/nickel layered double hydroxides for energy storage devices / X. Meng, M. Feng // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – 695. – 3522-3529

- [136] Warsi, M. F., Shakir, I. Conformal Coating of Cobalt-Nickel Layered Double Hydroxides Nanoflakes on Carbon Fibers for High-performance Electrochemical Energy Storage Supercapacitor Devices / M.F. Warsi, I. Shakir // *Electrochimica Acta*. – 2014. – 135. – 513-518.
- [137] Harilal, M., Krishnan, S. G., Vijayan, B. L., et al. Continuous nanobelts of nickel oxide–cobalt oxide hybrid with improved capacitive charge storage properties / M. Harilal, S. G. Krishnan, B. L. Vijayan // *Materials & Design*. – 2017. – 122. – 376-384.
- [138] Ahearne, E., Baron S. (). Fundamental mechanisms in orthogonal cutting of medical grade cobalt chromium alloy (ASTM F75) / E. Ahearne, S. Baron // *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*. – 2017
- [139] Lark, R., Ander E. Mapping trace element deficiency by cokriging from regional geochemical soil data: A case study on cobalt for grazing sheep in Ireland / R. Lark, E. Ander // *Geoderma*. – 2014. – 226-227. – 64-78.
- [140] Williams, J. R., Williams, N. E., Kendall, N. R. The efficacy of supplying supplemental cobalt, selenium and vitamin B 12 via the oral drench route in sheep / J. R. Williams, N. E. Williams, N. R. Kendall // *Livestock Science*. – 2017. – 200. – 80-84.
- [143] Yudin, A., Shatrova, N., Khaydarov, B., Kuznetsov, D., Dzidziguri, E., Issi, J.P. "Synthesis of Hollow Nanostructured Nickel Oxide Microspheres by Ultrasonic Spray Atomization / A. Yudin, N. Shatrova, B. Khaydarov, D. Kuznetsov, E. Dzidziguri, J.P. Issi // *Journal of Aerosol Science*. – 2016. – 98. – 30-40.
- [144] Муратов, Д. Г. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК–пиролизованного полиакрилонитрила ((C₃H₃N)_n) / Д. Г. Муратов, В. В. Козлов, В. В. Крапухин, Л. В. Кожитов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники*. – 2007. – № 3. – С. 26—30.
- [145] Земцов, Л. М. Углеродные наноструктуры на основе ИК–пиролизованного полиакрилонитрила / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, К. А. Багдасарова // *Высокомолек. соед. А*. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 977—982.
- [146] Селиванов, В.Н., Смыслов, Е.Ф. Экспрессные методы рентгеновского анализа распределений кристаллитов и дислокационной структуры деформированных поликристаллитов. Теоретические и практические аспекты методов. Ч. 1 / В.Н. Селиванов, Е.Ф. Смыслов // *Материаловедение*. – 1998. – № 4. – С. 2–9.
- [147] Кондрахин, И. П., Левченко, В. И., Таланов Г. А. Справочник ветеринарного терапевта и токсиколога / И. П. Кондрахин, В. И. Левченко, Г. А. Таланов ; под ред. И. П. Кондрахина. – М. : КолосС. – 2005. – 543 с
- [148] Etzler F. M., Sanderson M. S. Particle size analysis: a comparative study of various methods / F. M. Etzler, M. S. Sanderson // *Part. Part. Syst. Charact.* – 1995. – 12. – 217–224.
- [149] Willeke, K., Baron, P. A. Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications / K. Willeke, P. A. Baron // Wiley, New York. – 2001.
- [150] Shekunov, B. Y., Chattopadhyay, P., Tong, H. H. Y., Chow, A. H. L.. Particle size analysis in pharmaceuticals: principles, methods and applications / B. Y. Shekunov, P. Chattopadhyay, H. H. Y. Tong, and A. H. L. Chow // *Pharm. Res.* – 2007. – 24. – 203–227.
- [151] Vincent, J. H. Aerosol Science for Industrial Hygienists / J. H. Vincent. – Pergamon, Oxford. – 1995.
- [152] Корзанов, В. С. Исследование термического поведения соединений кобальта / В. С. Корзанов, А. А. Кетов // *Вестник пермского университета. Серия «химия»*. 2012. Выпуск 2. №6. С. 48-54.
- [153] Черепанова, С. В, Булавченко, О. А, Цыбуля, С.В // *Журнал структурной химии*. – 2008. – 49 №3. – с.530-534
- [154] Dmitry P. Dinega, M. G. Bawendi // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – 38 №12. – 1788-1791.

- [155] Cherepanova S.V., Tsybulua // Materials science forum. – 2004. – 443. –4. – p.87
- [156] Wohlfarth E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys //Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 1948. – T. 240. – №. 826. – C. 599-642.
- [157] Thiaville A. Extensions of the geometric solution of the two dimensional coherent magnetization rotation model //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1998. – T. 182. – №. 1-2. – C. 5-18.
- [158] Thiaville A. Coherent rotation of magnetization in three dimensions: A geometrical approach //Physical Review B. – 2000. – T. 61. – №. 18. – C. 12221.
- [159] Xie Y., Blackman J. A. Magnetic anisotropy of nanoscale cobalt particles //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – T. 16. – №. 18. – C. 3163.
- [160] Chen J. P. et al. Magnetic properties of nanophase cobalt particles synthesized in inversed micelles //Journal of Applied Physics. – 1994. – T. 76. – №. 10. – C. 6316-6318.;
- [161].; Respaud M. et al. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles //Physical Review B. – 1998. – T. 57. – №. 5. – C. 2925.
- [162] Luis F. et al. Enhancement of the magnetic anisotropy of nanometer-sized Co clusters: Influence of the surface and of interparticle interactions //Physical Review B. – 2002. – T. 65. – №. 9. – C. 094409.
- [163] Pick Š. et al. Magnetism and structure on the atomic scale: Small cobalt clusters in Cu (001) //Physical Review B. – 2004. – T. 70. – №. 22. – C. 224419.
- [164] Tamion A. et al. Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures //Applied Physics Letters. – 2009. – T. 95. – №. 6. – C. 062503.
- [165] Wernsdorfer W. et al. Magnetisation reversal by uniform rotation (Stoner–Wohlfarth model) in FCC cobalt nanoparticles //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2002. – T. 242. – C. 132-138.
- [166] Gambardella P. et al. Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles // Science. – 2003. – T. 300. – №. 5622. – C. 1130-1133.
- [167] Ouazi, S. et al. Atomic-scale engineering of magnetic anisotropy of nanostructures through interfaces and interlines // Nature Comm. – 2012. – T. 3. – C. 1313.
- [168] Jamet M. et al. Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster //Physical Review Letters. – 2001. – T. 86. – №. 20. – C. 4676.
- [169] Johansson C. et al. High-field magnetization of magnetic liquids containing amorphous iron-carbon particles //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1994. – T. 134. – №. 1. – C. 25-28.
- [170] Johansson C. et al. High-field magnetization of magnetic liquids containing amorphous iron-carbon particles //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1994. – T. 134. – №. 1. – C. 25-28.
- [171] Куцкир, М.В. Определение экологической безопасности наноматериалов на основе морфофизиологических и биохимических показателей сельскохозяйственных культур: дис. канд. биол. наук: 03.02.08 / Куцкир Максим Валерьевич. – Рязань. – 2014. – 133 с.
- [172] Kandil H., El-Maghraby A. Impact of cobalt form and level addition on wheat plants (*Triticum aestivum* L.): I. growth parameters and nutrients status / H. Kandil, A. El-Maghraby // International Journal of ChemTech Research. – 2016. – 9(7). – 111-118.
- [173] Gad, N. Kandil, H. The influence of cobalt on sugar beet (*Beta vulgaris* L.) production / N. Gad, H. Kandil // International Journal of Academic Research. – 2009. – 1(2). – 52-58.
- [174] Bolachander, D.; Nagarajan P., Gunasekaran S. Effect of organic amendments on nodulation and yield of blackgram in acid soil / D. Bolachander, P. Nagarajan, S. Gunasekaran // National PulsesResearch Centre, Vamban Colony-622303 India. Legume Research. – 2003. – 26. –192-195.

- [175] Jayakumar, K. Cobalt Induced Variations in Growth and Pigment Composition of *Arachis hypogaea* L. / K. Jayakumar // *Academic Journal of Plant Sciences*. – 2009. – 2 (2). – 74-77.
- [176] Young, R.S. Cobalt // *Biochem. essent. ultratrace elem.* – 1985. – P. 133 – 147.
- [177] Grover S., Purves W.K. Cobalt and plant development: interactions with ethylene in hypocotyl growth / S. Grover, W.K. Purves // *Plant Physiol.* – 1976 Jun. – 57(6). – 886-9.
- [178] Atta Aly, M.A., Gad N., El-Kobbia T.M. Effect of cobalt on tomato plant growth and mineral content / M.A. Atta Aly, N. Gad, T.M. El-Kobbia // *Annals Agric. Sci. Ain Shams Univ.* – 1991. – 36. – 617-624.
- [179] Nair, S., Joshi-Saha, A., Singh, S.V. Evaluation of transgenic tobacco plants expressing a bacterial Co–Ni transporter for acquisition of cobalt / S. Nair, A. Joshi-Saha, S.V. Singh // *Journal of Biotechnology*. – 2012. – 161(4). – 422-428
- [180] Bakkaus, E., Gouget, B. Concentration and distribution of cobalt in higher plants: The use of micro-PIXE spectroscopy / E. Bakkaus, B. Gouget // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2005. – 231(1-4). – 350-356.
- [181] Perezespinoza, A. Co phytoavailability for tomato in amended calcareous soils / A. Perezespinoza // *Bioresource Technology*. – 2005. – 96(6). – 649-655.
- [182] Dennis M., Kolattukudy P.E. A cobalt porphyrin enzyme converts a fatty aldehyde to a hydrocarbon and Co / M. Dennis, P.E. Kolattukudy // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 12. – 1992. – P. – 5204-5210
- [183] Каширина Л. Г., Деникин С.А. Влияние кобальта в наноразмерной форме на физиологические и биохимические процессы в организме кроликов / Л. Г. Каширина, С.А. Деникин // *Вестник КрасГАУ*. – 2014. – № 4.
- [184] Ушкалов В.А., Турко Я.И. Состояние антиоксидантной системы организма крыс при действии нанокобальта в хроническом токсикологическом эксперименте / В.А. Ушкалов, Я.И. Турко // *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені СЗ Гжицького*. – 2016. – 18. – 1-1(65)
- [185] Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Биологически активные нанопорошки железа / Л.В. Коваленко, Г.Э. Фолманис. – М.: Наука, 2006. – 124 с. [
- [186] Yan, B., Hongyu, Z. Bioactivity of Engineered Nanoparticles / B. Yan, Z. Hongyu. – Springer Verlag. – 2017. – 376.

Приложение А

Акт об использовании результатов диссертационного исследования

АКТ

Использования диссертационной работы Шатровой Надежды Викторовны выполненной на тему: «Влияние условий формирования на физико-химические свойства наноструктурных микросфер Co и Co_3O_4 »

Настоящим актом подтверждается, что наноструктурные микросферы кобальта с размером частиц от 50 до 200 нм, полученные методом ультразвукового распылительного пиролиза при в сочетании с восстановлением в токе водорода были апробированы в качестве ферромагнитного наполнителя для работы в СВЧ-диапазоне при разработке композитных радиопоглощающих материалов.

Наноструктурные кобальтовых микросфер эффективны при использовании их в качестве ферромагнитного наполнителя в матрице высокомолекулярных полимерных соединений композитных радиопоглощающих материалов в рабочем диапазоне сверхвысоких частот 8 – 12 ГГц. Значение коэффициента поглощения образца радиопоглощающего покрытия не хуже -10 дБ, а для отдельных частот не хуже -25 дБ, что превышает аналогичные параметры имеющихся аналогов.

ООО «Функциональные наноматериалы»

119017 г. Москва,

Малый Толмачёвский переулок

М., 8/11 стр.3, эт.1/ком.101

Генеральный директор

ООО Функциональные материалы

Лысов Д.В.

Дата 11.09.2017

