

05.3;06.1

Фазовые превращения при нагреве нанокompозита Co—C

© Л.В. Спивак¹, А.В. Сосунов¹, Н.Е. Щепина²¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия² Естественно-научный институт Пермского государственного национального

исследовательского университета, Пермь, Россия

E-mail: avsosunov@psu.ru

Поступило в Редакцию 25 мая 2022 г.

В окончательной редакции 27 июня 2022 г.

Принято к публикации 1 июля 2022 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведены исследования нанокompозита Co—C, представляющего собой массив ультратонких углеродных наноклеток, содержащих наночастицы кобальта. Проведена оценка энергии активации $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения нанокompозита и величины его эндотермического эффекта. Во всех случаях тепловой эффект много больше значений, наблюдаемых для соответствующих условий при $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении в массивных образцах кобальта. Высказано предположение, согласно которому фазовая трансформация в данном случае происходит по бездиффузионному массивному механизму.

Ключевые слова: фазовые превращения, углеродные наноклетки, кобальт, энергия активации.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.16.53204.19258

Нанокompозиты, представляющие собой 3D-сеть углеродных наноклеток, содержащих парамагнитные или ферромагнитные кластеры наночастиц размером 3–5 nm, обладают особыми физическими свойствами благодаря размерному эффекту и геометрии материала [1]. К особым свойствам указанных нанокompозитов можно отнести высокую удельную площадь поверхности, высокую электропроводность, суперпарамагнетизм, химическую и механическую стабильность [2,3]. Поэтому в настоящее время такие материалы имеют широкие перспективы применения в области фотоники, электрохимии и катализа для возобновляемых источников энергии [3–6], а также представляют интерес при полиморфных превращениях. Как известно Co и Fe обладают полиморфизмом, но информации о влиянии этого специфического состояния на аллотропические превращения (фазовый переход первого рода) в таких материалах нами не обнаружено. Кроме того, изолированность от внешней среды углеродом позволяет избежать нежелательных химических реакций в металлической наночастице.

В настоящей работе приводятся результаты исследования методом прецизионной дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) [7] нанокompозитов Co—C в сравнении с объемным кобальтом (*m*Co). Целью работы является исследование поведения тепловых эффектов при нагреве нанокompозита Co—C.

Исследуемые материалы были получены методом пиролиза при температуре 600°C в атмосфере азота [8]. Тепловые свойства исследуемых образцов определялись с помощью прибора STA Jupiter 449 (Netzsch Holding). Нагрев проводился в атмосфере аргона со скоростью 5–40 K/min. Скорость потока газа составляла 25–30 ml/min. Обработка экспериментальных данных по

DSC реализована с использованием программного обеспечения „Proteus Analyses“ и „Fityk“.

Исследование структуры нанокompозита показало, что она представляет собой близкие по форме к стержню включения плотноупакованных и тесно взаимодействующих друг с другом наночастиц кобальта (*n*Co), покрытых многослойной графитовой сеткой [8]. Углерод препятствует агрегации наночастиц в такой смеси, представляющей собой черный дисперсный порошок. Размер наночастиц *n*Co находится в диапазоне 3–5 nm. Этот порошок благодаря наличию в нем *n*Co обладает ферромагнитными свойствами.

На рис. 1, *a* показано изменение сигнала DSC и его второй производной по температуре (DDSC) при нагреве исследуемого образца. На DSC-зависимости наблюдается несколько эндотермических особенностей. Ход DDSC показывает, что особенности в изменении сигнала DSC локализованы в довольно узком интервале температур от 380 до 480°C. Согласно [9], такое сочетание экстремумов на DSC- и DDSC-зависимостях указывает на развитие фазового превращения первого рода в этом интервале температур. Применительно к нанокompозиту *n*Co—C это температурный интервал полиморфного ($\alpha \rightarrow \beta$, ГПУ→ГЦК) превращения в кобальте из низкотемпературной в высокотемпературную фазу.

На рис. 2, *a* приведены данные по изменению сигнала DSC при нагреве с различной скоростью *n*Co—C. Наблюдается выраженный эндотермический эффект, который смещается в область более высоких температур с увеличением скорости нагрева. Тепловой эффект превращения (*Q*) для первого нагрева со скоростью 5°C/min равен приблизительно 18 J/g, а с увеличением скорости нагрева отмечается тенденция к его уменьшению до 10 J/g.

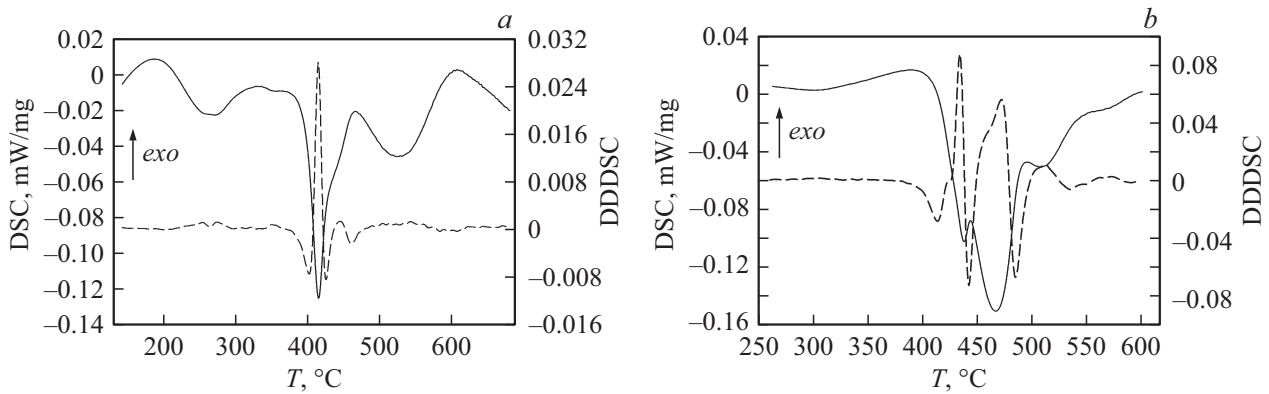


Рис. 1. Изменение сигналов DSC (сплошная линия) и DDDSC (штриховая линия) при нагреве нанокompозита $n\text{Co}-\text{C}$ со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Первый (a) и второй (b) нагревы.

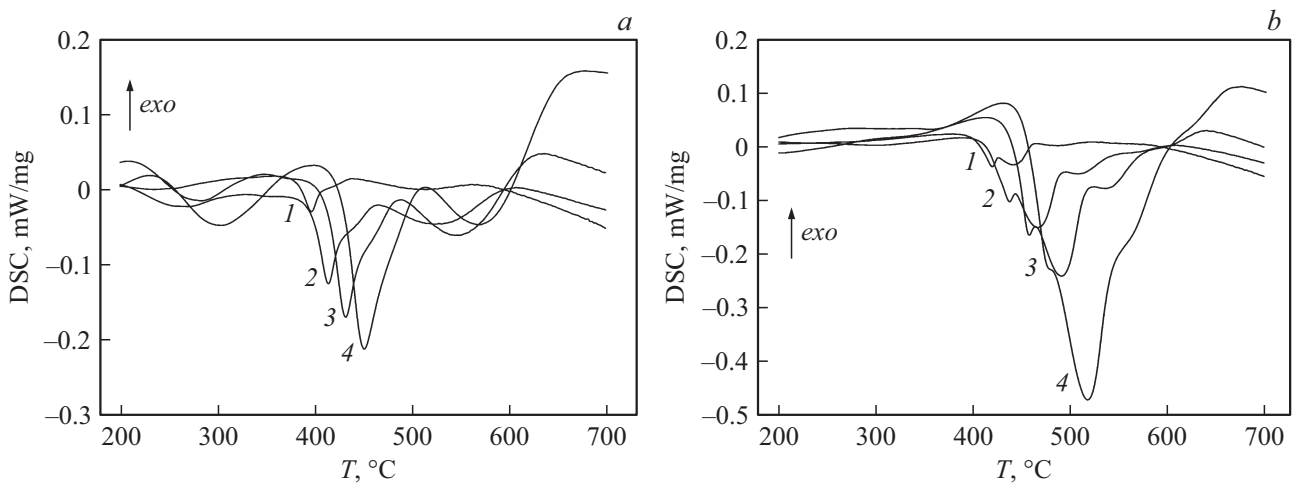


Рис. 2. Влияние скорости нагрева нанокompозита $n\text{Co}-\text{C}$ на вид и расположение эндотермических пиков: 5 (1), 10 (2), 20 (3) и $40^\circ\text{C}/\text{min}$ (4). Первый (a) и второй (b) нагревы.

Эти величины заметно больше значений (5.3 и 3.4J/g соответственно), которые наблюдаются для $m\text{Co}$ [10].

При повторном нагреве исследуемых образцов (рис. 1, b и 2, b) отмеченные выше закономерности для сигнала DSC сохраняются. Однако вид сигнала DDDSC в районе температур развития $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения свидетельствует о более сложном характере развития фазовой перекристаллизации в этом температурном интервале при нагреве $n\text{Co}-\text{C}$. При этом резко возрастает величина теплового эффекта, которая с увеличением скорости нагрева заметно увеличивается: $Q = 45 \rightarrow 65\text{J/g}$.

Поскольку частицы $n\text{Co}$ находятся в среде углерода с возможным присутствием соединения CO и адсорбированного кислорода, при нагреве исследуемого нанокompозита возможно химическое взаимодействие $n\text{Co}$ с этими компонентами.

Реакция взаимодействия Co с кислородом должна протекать при температурах порядка 500°C [11] и сопровождаться выделением тепла. Это выше температуры регистрации эндотермических эффектов на полученных DSC-зависимостях. Реакция взаимодействия кобальта и

оксида углерода (CO) с образованием карбида кобальта и оксида углерода протекает при температуре до 220°C . Эта реакция также экзотермическая, и напрямую ее реализация затруднена [11]. При непосредственном контакте взаимодействие Co с углеродом при обычных условиях не происходит и осуществляется в более сложных химических реакциях [11]. Поэтому есть все основания полагать, что возможные химические реакции Co с перечисленными компонентами не вносят заметного вклада в эндотермический эффект при $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении в $n\text{Co}$.

Кроме того, предполагаемые продукты взаимодействия наночастиц кобальта с углекислым газом, углеродом или кислородом являются парамагнитными, тогда как после нагрева нанокompозита до 1200°C его ферромагнитные свойства сохраняются. Регистрируется в нанокompозитах и точка Кюри. Данные по повторному нагреву (рис. 1, b и 2, b) демонстрируют сохранение отмеченных ранее закономерностей изменения сигнала DSC при $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении в $n\text{Co}$ и также характеризуются наличием точки Кюри.

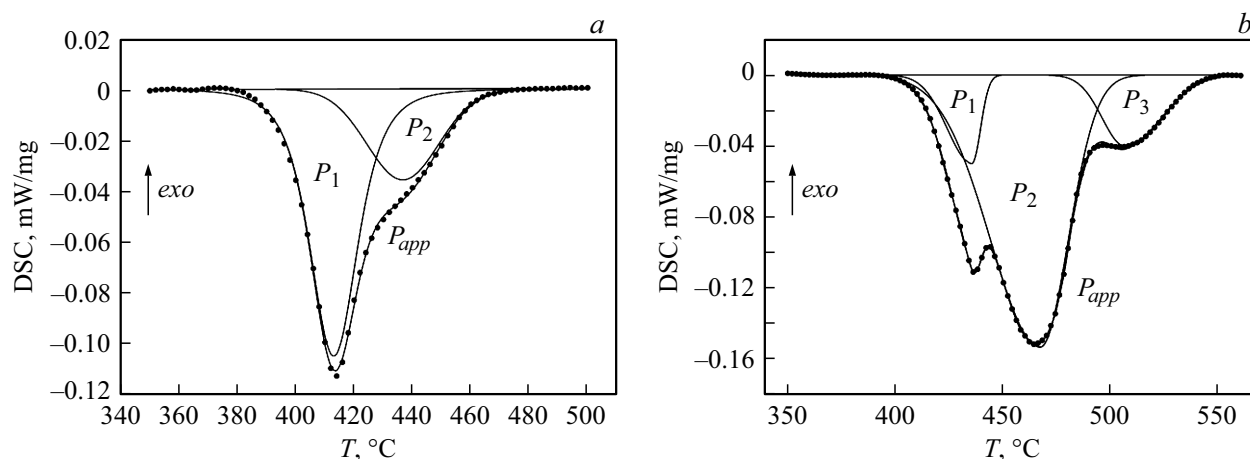


Рис. 3. Структура эндотермических пиков при нагреве нанокompозита $n\text{Co}-\text{C}$ со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Первый (а) и второй (б) нагревы. Точки — экспериментальные данные. P_{app} — результат аппроксимации, P_1, P_2, P_3 — подпики.

Оценка по методу Киссинджера [12] энергии активации фазового превращения $\alpha \rightarrow \beta$ в $n\text{Co}-\text{C}$ для первого и второго нагревов дала близкие значения: $140 \pm 10 \text{ kJ/mol}$.

Как видно из рис. 1, б и 2, б, ход DSC-кривой в области регистрации эндотермического эффекта указывает на то, что фазовая перекристаллизация представляет собой суперпозицию нескольких составляющих, что особенно хорошо видно из рис. 3. Действительно, анализ данных (рис. 3) по эндотермическим максимумам при первом и втором нагревах показывает, что эти эффекты являются суперпозициями нескольких составляющих, реализуемых в близких температурных интервалах. Это усложнение процесса фазовой перекристаллизации отчетливо проявляется при повторном нагреве исследуемых образцов.

Сопоставление с данными, полученными для образцов $m\text{Co}$ [10], позволяет сделать следующие обобщения.

1. Полиморфное превращение при нагреве $n\text{Co}-\text{C}$ происходит при более низких температурах, чем в $m\text{Co}$.
2. Тепловой эффект превращения в $n\text{Co}-\text{C}$ в разы превышает значения при фазовой трансформации в $m\text{Co}$.
3. Энергия активации фазовых трансформаций при нагреве в $n\text{Co}-\text{C}$ не зависит от циклов нагрева. В данном случае она существенно меньше значений, установленных в аналогичных условиях для $m\text{Co}$ ($230-370 \text{ kJ/mol}$).
4. Повторный нагрев $n\text{Co}-\text{C}$ характеризуется смещением температуры превращения в сторону более высоких температур по сравнению с первоначальным нагревом и сопровождается увеличением теплового эффекта превращения.

Учитывая очень малый размер частиц $n\text{Co}$ и относительно низкую температуру фазовой трансформации и энергию активации, можно полагать, что это переход совершается по бездиффузионному массивному механизму.

Наличие двух максимумов в спектре эндотермического эффекта может быть следствием присутствия в

структуре преимущественно двух различающихся по размеру групп частиц $n\text{Co}-\text{C}$. Повторный нагрев приводит к еще большей дифференциации таких частиц по размерам. С увеличением скорости нагрева различия в DSC-зависимостях, обусловленные размерами частиц $n\text{Co}-\text{C}$, сглаживаются (рис. 2, б).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания № 121101300016-2.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Q. Wu, L. Yang, X. Wang, Z. Hu, *Adv. Mater.*, **32** (27), 1904177 (2019). DOI: 10.1002/adma.201904177
- [2] E. Petala, Y. Georgiou, V. Kostas, K. Dimos, M. Karakassides, Y. Deligiannakis, C. Aparicio, J. Tuček, R. Zbořil, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5** (7), 5782 (2017). DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00394
- [3] Z. Ma, F. Jing, Y. Fan, J. Li, Y. Zhao, G. Shao, *J. Alloys Compd.*, **789**, 71 (2019). DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2019.03.035
- [4] Z.A.C. Ramli, S.K. Kamarudin, S. Basri, A.M. Zainoodin, *Int. J. Energy Res.*, **44** (13), 10071 (2020). DOI: 10.1002/er.5621
- [5] A.V. Sosunov, D.A. Ziolkowska, R.S. Ponomarev, V.K. Henner, B. Karki, N. Smith, G. Sumanasekera, J.B. Jasinski, *New J. Chem.*, **43** (33), 12892 (2019). DOI: 10.1039/c9nj02956g
- [6] Q. Li, C. Wei, H. Chi, L. Zhou, H. Zhang, H. Huang, Y. Liu, *Opt. Express*, **27** (21), 30350 (2019). DOI: 10.1364/OE.27.030350

- [7] Ю.Ф. Марков, В.М. Егоров, Е.М. Рогинский, Е.В. Стукова, Письма в ЖТФ, **46** (18), 19 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.18.49996.18361 [Yu.F. Markov, V.M. Egorov, E.M. Roginskii, E.V. Stukova, Tech. Phys. Lett., **46** (9), 905 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020090254].
- [8] Г.А. Рудаков, А.В. Сосунов, Р.С. Пономарев, В.К. Хеннер, Md. Shamim Reza, G. Sumanasekera, ФТТ, **60** (1), 165 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45304.127 [G.A. Rudakov, A.V. Sosunov, R.S. Ponomarev, V.K. Khenner, Md. Shamim Reza, G. Sumanasekera, Phys. Solid State., **60** (1), 167 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45304.127].
- [9] M.E. Brown, *Introduction to thermal analysis* (Kliwer Academic, N.Y., 2001).
- [10] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина, ЖТФ, **92** (4), 569 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52244.295-21
- [11] И.Л. Кнунянц, *Краткая химическая энциклопедия* (Рипол Классик, М., 2013).
- [12] H.E. Kissinger, Anal. Chem., **29** (11), 1702 (1957). DOI: 10.1021/ac60131a045