



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

**КАТЕДРА „МЕТАЛУРГИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ,
ЕЛЕКТРОТЕХНИКА И ЕЛЕКТРОНИКА”**

инж. Иван Захариев Захариев

**ИЗСЛЕДВАНЕ С ИНФРАЧЕРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ НА
ПОВЪРХНОСТНОТО СЪСТОЯНИЕ НА НАНОМАТЕРИАЛИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

**за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.6. Материали и материалознание
(Технология на полупроводниковите материали и електронните елементи)**

Научен ръководител: проф. д-р инж. Ивана Маркова-Денева

Научно жури:

1. проф. д-р инж. Пламен Петков – председател, рецензент
2. доц. д-р Елена Кашчиева – рецензент
3. доц. д-р инж. Георги Авдеев
4. доц. д-р инж. Ваня Илчева
5. проф. д-р инж. Ивана Маркова-Денева

София, 2019 г.

Дисертационният труд е написан на 155 страници, съдържа 119 фигури и 31 таблици. Ползвани са 70 литературни източника. Номерацията на фигурите, таблиците и литературата в автореферата съответства на тази в дисертацията.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научния съвет на научното звено при катедра „МТЕЕ”, състояло се на 28.11.2019 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 28.05.2019 г. от 14:00 часа в Заседателната зала (стая 210), етаж 2, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

ВЪВЕДЕНИЕ

Бързото развитие и миниатюризацията в електрониката налагат постоянно разработване и създаване на нови материали и технологии. Наноструктурните материали в последните години са обект на интензивни изследвания поради техните уникални свойства, зависещи от формата и размерите им, както и поради тяхното приложение като енергийни материали, еко-материали, функционални материали и други. Голямо внимание се отделя на модерните „високи” технологии (high tech) и нанотехнологиите, за да се отговори на нуждите от тридименсионални структури, наноматериали, маскировъчни материали за военни цели в световен мащаб. Задълбоченото изучаване на уникалната електронна структура и голямата повърхностна площ на наноразмерните частици води до бързо нарастване на възможните им приложения. Характерни особености на тези частици са квантово-размерните ефекти, които обуславят появата на нови свойства. Намалването на размерността на обектите води до значителни промени в техните физични и химични свойства. Синтезирани са различни метални, полупроводникови и полимерни наноразмерни частици между 1 и 20 nm, чиито свойствата силно зависят от размера и значително се различават от тези на обемните материали със същия състав.

За синтеза на наноматериали се използват разнообразни сухи и мокри методи. По метода на борхидридната редукция във воден разтвор на съответните соли са получени *метални (Fe, Co, Ni, Cu) и интерметални (Cu-Sn, Co-Sn, Ni-Sn) наноразмерни частици*, които имат сферична форма с размер 40 до 90 nm. Те се характеризират със *силно развита специфична повърхност*, микро- и нанопорьозност, което гарантира високи повърхностно-активни свойства. *Синтезът с използване на различни видове носители* също е разпространен метод за получаване на наноразмерни частици и е *известен като “template” синтез*, при който върху носителя (template) се отлага метал чрез електрохимична или химична редукция на съответния метален йон. В качеството на носител за “template” синтез би могло да се използват въглеродни материали като графит, въглероден прах, въглеродна пяна, характеризираща се с пореста структура. *Нанокмпозитните материали* на базата на въглеродни материали и метални/интерметални наноразмерни частици се характеризират с електрохимични свойства, подходящи за приложение в нови високо технологични продукти за микроелектрониката, наноелектрониката и алтернативните източници на ток (водородни клетки и Li-йонни батерии). *Графитът* се използва широко, тъй като той служи едновременно като стабилизатор на материала, а когато е компонент на работещия електрод, участва и в процесите на литиране и делитиране. По този начин той повишава едновременно както капацитета, така и механичната устойчивост на електродния материал.

Интерес представляват магнитните наноразмерни частици на базата на Fe, Co, Ni и техни химични съединения поради тяхното екстензивно приложение във високоплътните системи за съхранение на енергия, в биохимията, в биомедицината. Магнитните наноразмерни частици се характеризират с нови функционални свойства, които са изключително важни за наномедицината като диагностични средства на ракови тумори, контрастни реагенти за подобряване качеството на изображението при изследване с магнитен резонанс и целенасочено лечение на рак и HIV инфекции (като *in vivo* доставчици на лекарства до маркирани области в човешкото тяло, замествайки радиоактивните маркиращи материали, за хипертермия на ракови тумори) [37-39,40,42,48]. За приложението на магнитните наноразмерни частици в различни потенциални области и най-вече в биомедицината е много важно да се контролира размера и формата им, както и да се запази термичната и химичната им стабилност чрез модифициране на повърхността им. От изключителна важност е създаването на *нови*

магнитни наноразмерни частици с много тясно разпределение на частиците по размер (ниска дисперсност), които представляват самоорганизирани магнитни наноразмерни Co, Co-Ni частици или същите такива частици, капсулирани в обвивка от органичен материал.

Обект на изследване в настоящия дисертационен труд са метални (Co, Ni) и интерметални (Co-Ni) наноразмерни частици – синтез и охарактеризиране. В литературата има информация за различни химични начини за получаване на наноразмерни частици от Co, Ni, Co-Ni, смесени Fe-оксиди и техни магнитни нанокompозити, както и информация за изучаване на тяхното магнитно поведение, свързано с техните микроструктурни свойства. Co-Ni наноразмерни частици са получени чрез съ-редукция на съответни метални соли в течна среда със слаба дисперсия на размера им. За предотвратяване на агрегирането на частиците се използва обвивка от лиганди (например, натриев цитрат) или покриващи слоеве. Повърхността на магнитните наноразмерни частици се покрива най-често с полимер, поливинилпиролidon (PVP), тиоли с дълга верига, амини, циклодекстрини [42]. Обвивката на магнитните наноразмерните частици облекчава транспорта им до раковите клетки. Получени са Co-Ni наноразмерни частици с размер от 5 до 10 nm и Co наноразмерни частици с размер от 2 до 5 nm. Те проявяват коерцитивна сила от 10 до 100 Oe, свързана с размера на частиците.

За охарактеризиране на морфологията, структурата, елементния и фазовия състав на различните наноматериали, вкл. магнитни наноматериали са използвани различни техники като сканираща електронна микроскопия (SEM), енергиен дисперсионен анализ (EDS), рентгено-фазов анализ (XRD). Изследването на техния строеж с инфрачервена спектроскопия (FTIR) е слабо застъпено. Интерес представляват явленията, които протичат на граничната повърхност на наноматериалите, което за нас бе предизвикателство да приложим ИЧ спектроскопия в средната област на спектъра като чувствителен и прецизен метод за изследване строежа на веществата и при наноматериали, синтезирани от нас.

ЦЕЛ

След направения преглед на информацията в научната литература относно синтеза и охарактеризирането на свойства на Co, Ni/Co-Ni наноразмерни частици и значението им за различни области и най-вече като перспективни магнитни материали за биомедицински приложения, бе определена ЦЕЛТА на дисертационната работа: **Да се проведе изследване с Инфрачервена спектроскопия на повърхностните явления при наноматериали.**

ОСНОВНИ ЗАДАЧИ, произтичащи от поставената цел:

1. По метода на химичната редукция с натриев борхидрид, NaBH_4 във воден разтвор на съответните хлоридни соли, респ. в техни смеси да се проведе синтез на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици при различни Co:Ni отношения (Co:Ni=50:50, 80:20 и 20:80), определени съгласно фазовата диаграма на двукомпонентната Co-Ni система при меки условия (стайна температура и атмосферно налягане), включително с използване на въглероден носител („template” техника) – графит (CF). За предотвратяване на агрегирането на частиците да се проведе синтез в присъствие на β -циклодекстрин.

2. С конвенционални техники като сканираща електронна микроскопия (SEM), енергийна дисперсионна спектроскопия (EDS), рентгенова дифракция (XRD), вибрационен VSM магнитометър да се изследва морфологията, елементният и фазовият състав и магнитното поведение на синтезираните Co, Ni и Co-Ni прахове от наноразмерни частици и техните въглеродни композити.

3. С инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR) да се определят създадените химични връзки в съответните формирани атомни групи в получените Co, Ni и Co-Ni наноструктури. На базата на сметите ИЧ спектри и регистрираните ивици на поглъщане при съответната честота да се установи типа на трептенията на образуваните химични връзки.

4. С FTIR спектроскопия да се анализират явленията, протичащи на граничната наноповърхност (т. нар. panosurface phenomena) и при други наноматериали (Co-Sn и Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при различни отношения между металните компоненти, и техни въглеродни композити).

След критичния анализ на данните от **литературния обзор** относно синтеза и охарактеризирането на свойствата на наноструктурните Co-Ni наноразмерни частици и значението им за различни области и най-вече като перспективни магнитни материали за биомедицински приложения могат да се направят следните **изводи**: с основание *сме избрали*

- като метод за синтез на интерметални Co-Ni наноразмерни частици с NaBH_4 във воден разтвор на съответните хлоридни соли, респ. в техни смеси при Co:Ni отношения, определени съгласно фазовата диаграма на двукомпонентната Co-Ni система при меки условия (стайна температура и атмосферно налягане), включително с използване на въглероден носител („template” техника) – графит (CF). За предотвратяване на агрегирането на частиците синтезът да се проведе и в присъствие на β -циклодекстрин [33-35, 37-39, 33, 39, 43, 48, 50, 66];

- конвенционални техники за охарактеризирането на получените наноструктури (морфология, елементен състав, фазов състав, формирани химични връзки в съответни атомни групи) като сканираща електронна микроскопия (SEM), енергийна дисперсионна спектроскопия анализ (EDS), рентгенова дифракция (XRD), инфрачервена спектроскопия (FTIR) [1, 2, 4, 6,7];

- ИЧ спектроскопия в средната ИЧ област на спектъра ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) за изследване строежа на наноматериали, синтезирани по различни сухи и мокри методи, включително и по метода на борхидридната редукция във воден разтвор на метални соли – определяне на трептенията на създадени химични връзки между атомите във формирани атомни/молекулни групи, разположени на повърхността на синтезирани наноразмерни частици; на базата на положението и интензивността на ивиците на поглъщане в ИЧ спектрите на наноструктурираните материали; изследване на явленията и процесите, протичащи на повърхността на наноразмерните частици като адсорбция, окисление, редукция.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Глава 3. Методика на експериментите и изследователски техники

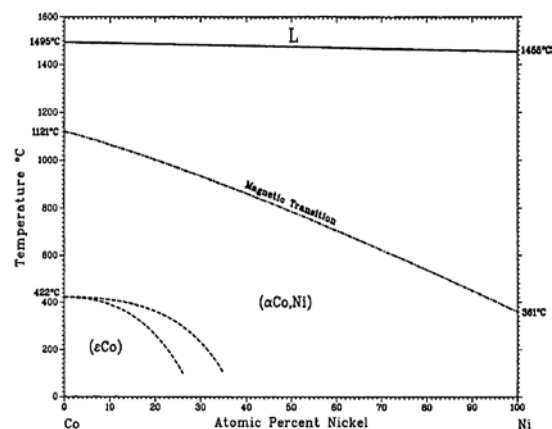
3.1. Синтез на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици при различно отношение Co:Ni (50:50, 80:20 и 20:80) по метода на борхидридната редукция

Co наноразмерни частици са получени чрез борхидридната реакция във воден разтвор на $0.1\text{M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 0.2M NaBH_4 при стайна температура и атмосферно налягане. За стабилизиране на разтвора на редуктора е добавена NaOH. В качеството на комплексобразувател е използвана лимонена киселина, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. **Ni наноразмерни частици** са получени по същия метод във воден разтвор на $0.1\text{M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 0.2M NaBH_4 , стабилизирани с NaOH с комплексобразувател лимонена киселина.

Синтезът на интерметалните **Co-Ni наноразмерните частици** е осъществен по метода на борхидридната редукция с 0.2M NaBH_4 в смес на водни разтвори на $0.1\text{M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $0.1\text{M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при масови отношения съответно Co:Ni=50:50,

Co:Ni=80:20 и Co:Ni=20:8 в съответствие с фазовата диаграма на двуконпонентната Co-Ni система (Фиг. 3.1.) в режим на последователно внасяне на реакционните разтвори на изходните соли и на редуктора при същите технологични условия (стабилизиращ агент и комплексообразувател) при стайна температура и атмосферно налягане.

Синтезът е проведен в клетката с обем 200 ml с двойни стени за поддържане на постоянна температура, в която се реализират хидродинамични условия на последователно внасяне на реакционните разтвори при непрекъснато механично разбъркване на реакционната смес с магнитна бъркалка. Редукционният процес се извършва за 2 минути, прибавяйки разтворът на редуктора капка по капка. Получава се фина черна утайка. След приключване на редукционния процес пробите се филтрират, промиват се трикратно с дестилирана вода и етанол и изсушават във вакуумна сушилня в продължение на 24 часа при 100°C.



Фиг. 3.1. Фазовата диаграма на двуконпонентната Co-Ni система

3.2. „Template” синтез на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици при различно отношение Co:Ni (50:50, 80:20 и 20:80) с въглероден носител

Co и Ni наноразмерни частици са получени чрез „template” техника по метода на борхидридна редукция във воден разтвор на 0.1M CoCl₂.6H₂O, съответно на 0.1M NiCl₂.6H₂O с 0.2M NaBH₄, стабилизирани с NaOH, с комплексообразувател лимонена киселина. Като носител е използван флуориран графит (CF) и графит в присъствие на β-циклодекстрин хидрат (β-CDx).

Co-Ni наноразмерни частици са получени също чрез „template” техника по метода на борхидридна редукция в смес на водни разтвори на 0.1M CoCl₂.6H₂O и 0.1M NiCl₂.6H₂O с 0.2M NaBH₄ при отношения Co:Ni=50:50, Co:Ni=80:20 и Co:Ni=20:80 при същите технологични условия с носител CF, включително в присъствие на β-CDx.

Реализирано е отношение Co (Ni, Co-Ni) частици/графит = 80:20, докато при използване на β-циклодекстрин отношението частици/CF/β-CDx е: 60% частици : 20% CF : 20% β-CDx.

„Template” синтезът е осъществен при стайна температура в описаната по-горе клетка, при което *in-situ* са получени въглеродни нанокompозити. Технологичните условия (концентрация и количество на изходните разтвори, редуктора и комплексообразувателя, механично разбъркване на реакционния разтвор по време на синтеза с магнитна бъркалка, време на провеждане на редукционния процес от 2 минути, промиване и сушене на получените прахообразни образци, температура на синтез) са същите, както в случая по-горе (т.3.1.)

3.3. Методи за изследване на получените наноматериали

3.3.1. Сканиращата електронна микроскопия (SEM) и енергийна дисперсионна спектроскопия (EDS)

Морфологията на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици и техните въглеродни композити са изследвани със сканиращата електронна микроскопия. SEM снимките са снети на сканиращ електронен микроскоп JEOL 6400F (Japan)– Япония при ускоряващо напрежение 20 kV в три режима: в режим на вторични електрони (Secondary electron's image - SEI режим), режим на обратно отразени електрони (Back scattered electron's image - BEC режим) и в режим на комбинирано изображение (SPI режим). SEI

изображенията дават информация за повърхността на изследваните образци, а ВЕС изображенията – за химичния им състав. Тънните области на ВЕС снимките характеризират наличието на атоми с по-малък атомен номер, докато светлите области носят информация за наличие на атоми с по-голям атомен номер. Елементният анализ (EDS) е направен на същия SEM микроскоп с приставка за Енергийна дисперсионна спектроскопия (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).

3.3.2. Рентгенова дифракция (XRD)

Фазовият състав на изследваните проби е определен с рентгенова дифракция (XRD). XRD анализът е проведен с рентгенов апарат Philips PW 1050, използващ $\text{CuK}\alpha$ лъчение. Интервалът на изследване е $10\text{--}95^\circ$ (2θ) със стъпка $0.03^\circ(2\theta)$ и време за отчитане 1 sec на стъпка.

3.3.3. Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR)

ИЧ спектрите на металните (Co, Ni)/интерметалните (Co-Ni, Co-Sn, Ni-Sn) наноразмерни частици, както и на техните въглеродни композити са снети с ИЧ спектрофотометър EQUINOX 55 (на немската фирма Bruker) с Фурие трансформация, предназначен за средната ИЧ област на спектъра. Спектрофотометърът “EQUINOX 55” има обхват от 4000 до 400 cm^{-1} с разделителната способност по-висока от $0,5\text{ cm}^{-1}$.

При ИЧ спектрофотометрите с Фурие трансформация монохроматорът е заместен от интерферометър на Мишелсон, поставен между източника на лъчение и изследваната пробата. При снемането на ИЧ спектрите, за да се получи ИЧ спектърът на образеца, е регистриран спектърът на фона (за компенсиране паразитната абсорбция), т.е. снет е спектър без пробата, след което е снет спектърът на анализираното вещество.

С този апарат са снети ИЧ спектри на абсорбция на синтезираните интерметални наноразмерни частици и техните въглеродни композити. Използвана е стандартна методика за препариране на образците чрез таблетирание. Пробите за ИЧ анализа са подготвени във вид на таблетки с KBr: 1-2 mg от изследваното прахообразно вещество, предварително фино стрито в ахатов хапан, са смесени с 200 mg спектрално чист сух KBr. Сместа е хомогенизирана във вибрационна мелничка. Получената хомогенна смес се поставя в специална матрица, евакуира се за отделяне на абсорбирания въздух и се пресува под вакуум в продължение на 3-5 минути при определено налягане (8 t/cm^2), при което се получава прозрачна таблетка с диаметър 13 mm. Основно предимство на KBr-техника е използването на минимални количества вещество за анализ. При това KBr не поглъща в областта от 4000 до 400 cm^{-1} , което означава, че се регистрира само спектърът на изследваното вещество. Компенсирането на ивици на абсорбирана по време на препарирането вода обикновено се прави със сравнителна таблетка от чист KBr със същата дебелина.

Глава 4. Физикохимично охарактеризиране на синтезирани метални (Co, Ni) и интерметални (Co-Ni) наноразмерни частици

4.1. Изследване на морфологията и елементния състав на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50, 80:20 и 20:80. Резултати от SEM и EDS анализите

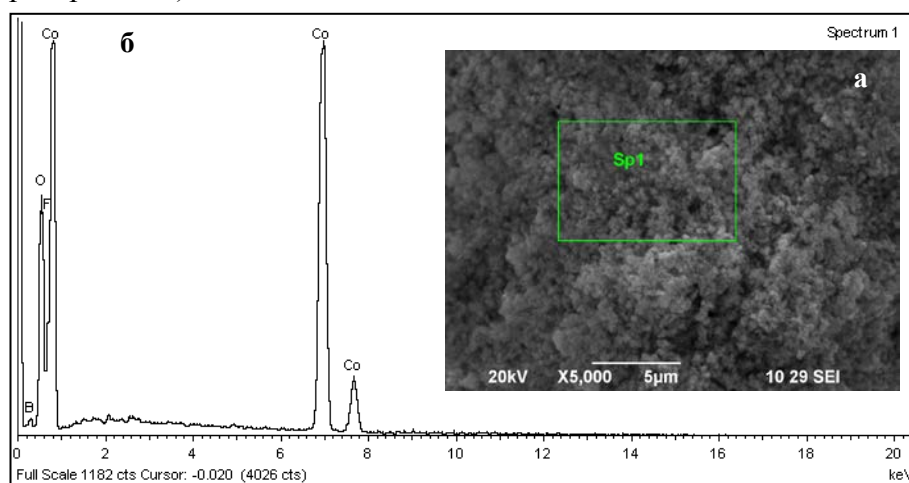
4.1.1. Резултати от SEM и EDS анализите на Co наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура

На фиг. 4.3-а е представена SEM снимка на морфологията на Co наноразмерни частици при увеличение $\times 5000$ в SEI режим с очертана област с посочена точка Sp1 (Spectrum 1), в която е извършен EDS анализ. На фиг. 4.3-б е представен EDS спектърът за разпределение на елементите по повърхността на частиците в точка Sp1, а в Табл. 4.1

е даден в масови и атомни проценти елементният състав на изследвания образец в тази точка.

Наблюдават се сферични частици с ниска дисперсия на размера, които са агрегирани. Агрегатите, които са със среден размер от порядъка на 80 - 100 nm, са подредени равномерно и формират хомогенна повърхност на изследвания образец от Co частици.

В очертаната област на SEM снимката освен Co е регистрирано съизмеримо с него количество бор (B), което е в резултат от използвания редуциращ агент NaBH_4 и протеклия редукиционен процес. Регистрирано е сравнително високо съдържание на кислород поради протекли окислителни процеси под действие на кислорода от атмосферния въздух (синтезът и междуоперационните процеси се провеждат в отворено пространство).



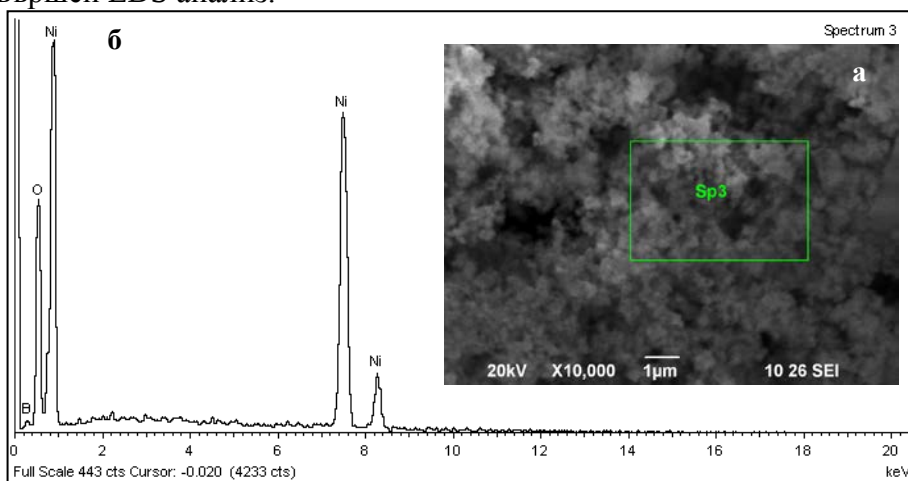
Фиг. 4.3: а - SEM изображение при увеличение x5000 на Co наноразмерни частици, б-EDS спектър за разпределение на елементите

Таблица 4.1. Елементен състав съгласно спектър 1

Element	Weight%	Atomic%
B K	9,50	21,69
Co K	54,60	22,88
O K	35,90	55,43
Totals	100,00	100,00

4.1.2. Резултати от SEM и EDS анализите на Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура

На фиг. 4.7-а е представена SEM снимка на морфологията на Ni наноразмерни частици при увеличение x10000 в SEI режим с очертана област с посочена точка Sp3 (Spectrum 3), в която е извършен EDS анализ.



Фиг. 4.7: а-SEM изображение при увеличение x10000 на Ni наноразмерни частици, б-EDS спектър за разпределение на елементите

На фиг. 4.7-б е представен EDS спектърът за разпределение на елементите по повърхността на частиците в тази точка, а в Табл. 4.3 е даден в масови и атомни проценти елементният състав на изследвания образец в тази точка.

В случай на синтезирани Ni наноразмерни прахове на SEM снимката също се наблюдават сферични частици с ниска дисперсия по размер, които са агрегирани. Агрегатите с размер в интервала 150-200 nm са разположени плътно, формирайки плътна повърхност на изследвания образец от Ni частици.

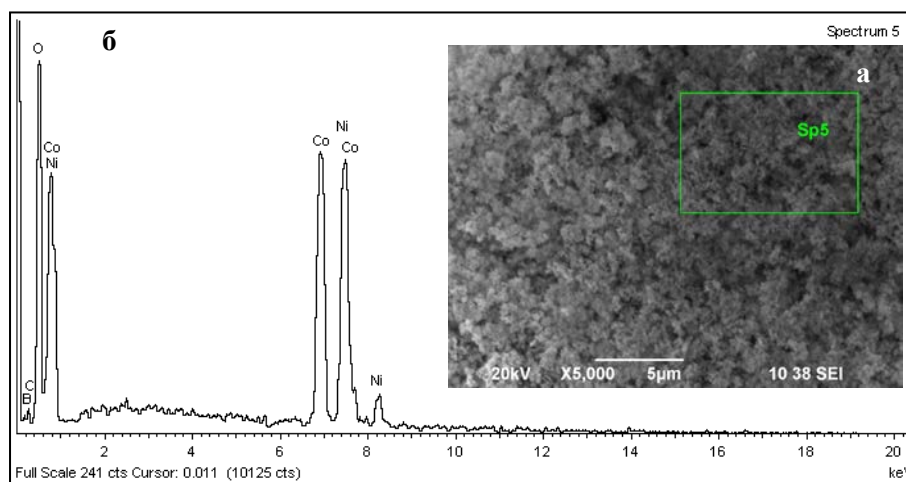
EDS анализът доказва наличието на Ni, както и на бор и кислород, по причини аналогично на случая на Co наноразмерни частици. В тази област е регистрирано и малко количество въглерод, което се дължи на препарирането на образците за анализ.

Таблица 4.3. Елементен състав съгласно спектър 3

Element	Weight%	Atomic%
B K	9,40	21,53
Ni K	54,79	23,09
O K	35,81	55,38
Totals	100,00	100,00

4.1.3. Резултати от SEM и EDS анализите на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=50:50

На фиг. 4.12-а е представена SEM снимка на морфологията на Co-Ni наноразмерни частици при увеличение x5000 в SEI режим с очертана област с посочена точка Sp5 (Spectrum 5), в която е извършен EDS анализ. На фиг. 4.12-б е представен EDS спектърът за разпределение на елементите по повърхността на частиците в точка Sp5, а в Табл. 4.5 е даден в масови и атомни проценти елементният състав на изследвания образец в тези точки.



Фиг. 4.12: а-SEM изображение при увеличение x5000 на Co-Ni наноразмерни частици, б - EDS спектър за разпределение на елементите

В този случай синтезираните Co-Ni прахообразни проби са формирани от частици с неправилна форма с ниска дисперсия на размера, които са агрегирани в агрегати, плътно долепени и свързани помежду си. По тази причина трудно може да се определи размерът на единичните частици.

В изследваната област (Sp5) на повърхността на синтезираните образци EDS анализът доказва, че отношението Co:Ni=50:50, зададено в изходните реакционни разтвори, е възпроизведено с много добра точност и при синтезираните интерметални Co-Ni наноразмерни частици. Регистрирано е и наличие на бор, кислород и въглерод по причини, споменати по-горе.

Таблица 4.5. Еlemenтен състав съгласно спектър 5

Element	Weight%	Atomic%
B K	12,35	22,91
C K	3,42	5,71
Co K	17,70	6,02
Ni K	19,80	6,77
O K	46,73	58,59
Totals	100,00	100,00

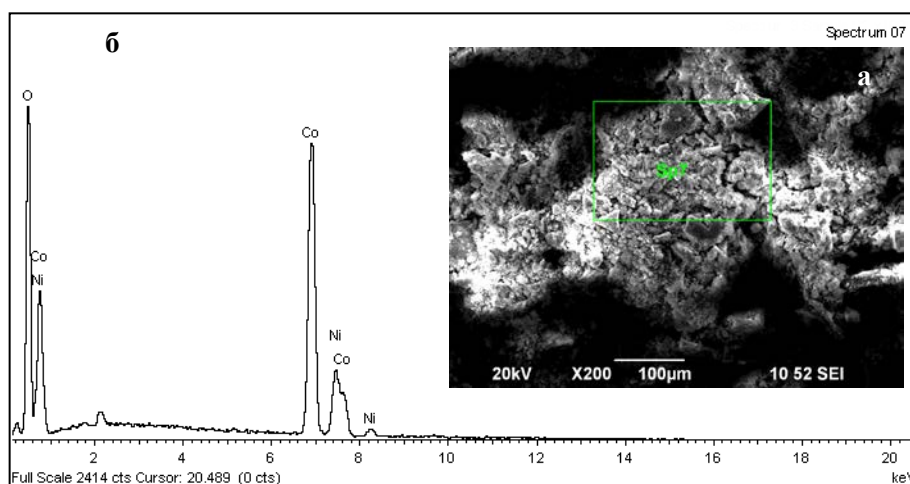
В резултат на проведените SEM и EDS изследвания на синтезираните прахообразни проби от Co, Ni и Co-Ni (Co:Ni=50:50) частици могат да се направят следните **изводи**:

1. SEM изследванията на прахообразните образци от Co, Ni и Co-Ni (Co:Ni=50:50) наноразмерни частици доказват, че са *синтезираните частици със сферична форма със слабо изразена дисперсия на размера*. Поради малкия размер и ненаситената повърхност частиците са агрегирани спонтанно. Образците от синтезираните наноразмерни частици имат хомогенна и плътна структура.

2. Проведеният EDS анализ на Co-Ni наноразмерни частици показва, че предварително зададеното в реакционните разтвори отношение *Co:Ni (50:50) се запазва с много добра точност при синтезираните наноразмерни частици*. Съгласно проведените елементарни анализи има значително количество кислород, което е резултат от протекли окислителни процеси по време на синтеза.

4.1.4 Резултати от SEM и EDS анализите на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=80:20

На фиг. 4.16-а е показана SEM снимка на морфологията на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=80:20) при увеличение x200 в SEI режим с очертана област с посочена точка Sp7 (Spectrum 7), в която е извършен EDS анализ. На фиг. 4.16-б е представен EDS спектърът за разпределение на елементите по повърхността на частиците в тази точка, а в Табл. 4.7 е даден в масови и атомни проценти елементарният състав на изследвания образец в тази точка.



Фиг. 4.16: а-SEM изображение при увеличение x200 на Co-Ni наноразмерни частици, б-EDS спектър за разпределение на елементите

В случай на Co-Ni частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20, когато зададеното изходно количество на Co^{+2} йони е по-голямо от това на Ni^{2+} йони, SEM снимката демонстрира агрегирани частици вероятно в резултат на Ван дер Ваалсово привличане и сили на магнитно привличане. На снимката се забелязват по-светли и по-

тъмни агрегати, характеризиращи различно количество Co и Ni. В по-тъмните агрегати преобладава Co, което доказва, че заложеното по-голямо количество Co^{2+} йони в изходните разтвори е възпроизведено и при синтезираните интерметални Co-Ni частици.

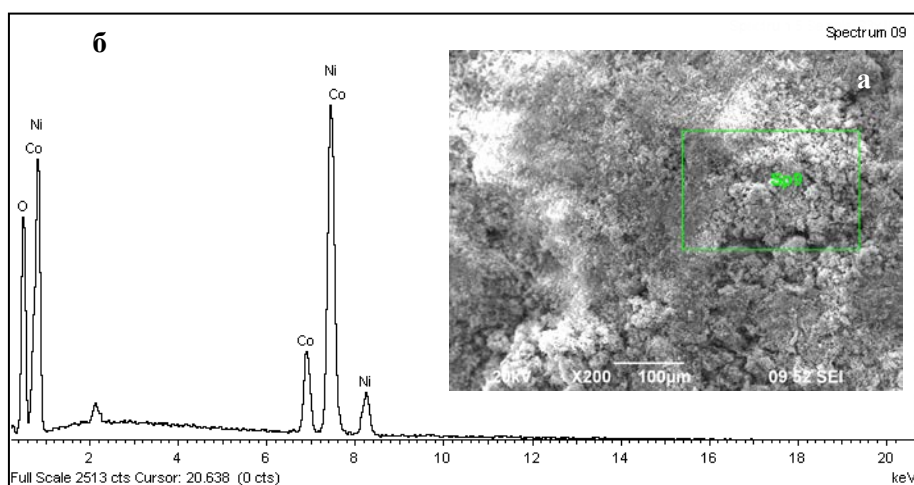
Таблица 4.7. Елементен състав съгласно спектър 7

Element	Weight%	Atomic%
O K	30,15	61,37
Co K	56,45	31,20
Ni K	13,40	7,43
Totals	100,00	100,00

EDS анализът в изследваната област (Sp7) на повърхността на образеца от Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20, доказва наличието на Co и Ni. Присъства и значително количество кислород. Въз основа на резултатите от EDS анализа би могло да се каже, че зададеното в реакционните разтвори отношение Co:Ni=80:20 е възпроизведено с добра точност при Co-Ni наноразмерни частици.

4.1.5. Резултати от SEM и EDS анализите на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=20:80

На фиг. 4.20-а е показана SEM снимка на морфологията на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=20:80) при увеличение x200 в SEI режим с очертана област с посочена точка Sp9 (Spectrum 9), в която е извършен EDS анализ. На фиг. 4.29-б е представен EDS спектърът за разпределение на елементите (Co, Ni) по повърхността на частиците в точка Sp9, а в Табл. 4.9 е даден в масови и атомни проценти елементният състав на изследвания образец в тази точка.



Фиг. 4.20: а-SEM изображение при увеличение x200 на Co-Ni наноразмерни частици, б-EDS спектър за разпределение на елементите

Таблица 4.9. Елементен състав съгласно спектър 9

Element	Weight%	Atomic%
O K	21,05	49,46
Co K	13,85	8,84
Ni K	65,10	41,70
Totals	100,00	100,00

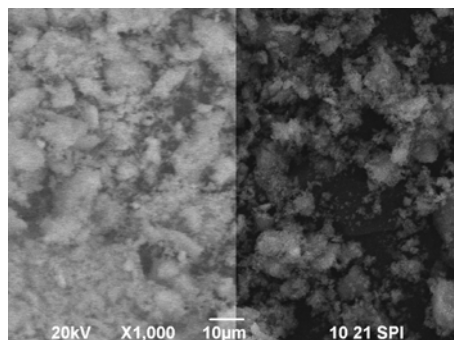
В случай на Co-Ni частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80, зададено в изходните реакционни разтвори, когато количеството на Ni е по-голямо, отколкото

количеството на Co, преобладават формирани по-светли частици, респ. по-светли агрегати, които характеризират наличие на елемент с по-голям атомен номер, т.е. Ni (атомният номер на Ni е 28, атомният номер на Co е 27). Синтезираните частици са с малък размер, респ. агрегирането е силно изразено. Морфологията на тези синтезирани Co-Ni наноразмерни частици е съставена от почти еднакви по размер малки агрегати, които са равномерно подредени.

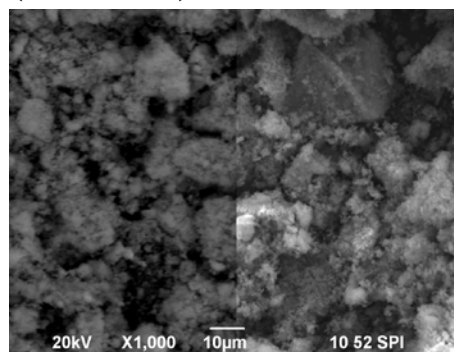
В този случай, когато синтезът на Co-Ni наноразмерни частици е осъществен при отношение Co:Ni=20:80, EDS анализът в посочената точка на повърхността показва, че при синтезираните прахообразни проби отношението е запазено приблизително. Доказано е и присъствието на кислород от същия порядък, както в случая на синтез на Co-Ni наноразмерни частици при отношение Co:Ni=80:20.

Следващите три SEM снимки представляват извадка от фиг. 4.9, 4.14 и 4.18 с цел да се сравни морфологията на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при различни отношения съответно Co:Ni = 50:50, Co:Ni = 80:20 и Co:Ni=20:80. На тези снимки може да се забележи разликата в морфологията на изследваните образци. В случай на *по-голямо съдържание на Ni* (Co:Ni=20:80 - фиг. 4.18-в), морфологията на Co-Ni наноразмерни частици е хомогенна, съставена от много малки равномерно разпределени частици, еднакви по размер. *Когато съдържанието на Co е по-голямо* (Co:Ni=80:20 – фиг. 4.14-в), морфологията на Co-Ni наноразмерни частици е хетерогенна и се характеризира с наличието на плътни блокове с микронен размер (0.5 – 100 μm), както и на по-малки агрегати от частици.

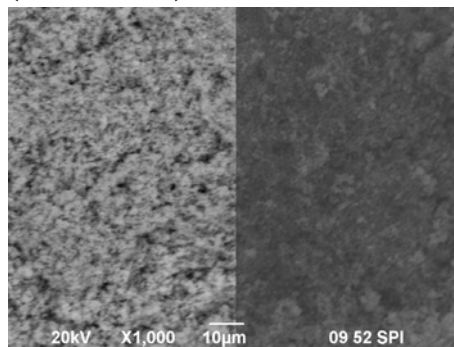
Морфологията на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni= 50:50 (фиг. 4.9-в), е подобна на тази на Co:Ni=80:20 (фиг. 4.14-в). В случай на еднакво съдържание на Co и Ni се наблюдават агрегирани частици, но агрегатите не са плътни и са по-малки по размер. Въз основа на SEM анализа би могло да се предположи, че и отношението Co:Ni, заложено в изходните реакционни разтвори, оказва влияние върху формирането на Co-Ni наноразмерни частици и дисперсията на размера им.



Фиг. 4.9-в. SEM изображение при увеличение x1000 (SPI режим) на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=50:50)



Фиг. 4.14-в. SEM изображение при увеличение x1000 (SPI режим) на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=80:20)

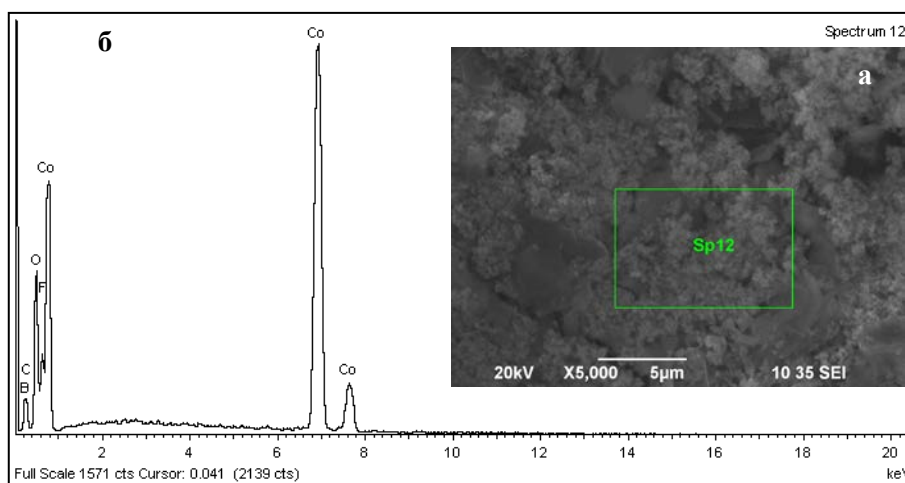


Фиг. 4.18-в. SEM изображение при увеличение x1000 (SPI режим) на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=20:80)

4.2. Изследване на морфологията и елементния състав на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани чрез “template” техника с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

4.2.1. Резултати от SEM и EDS анализите на Co наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура чрез “template” техника с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

На фиг. 4.25-а е представена SEM снимка при увеличение x5000 в SEI режим на морфологията на Co наноразмерни частици, “template” синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза, с очертана област с посочена точка Sp12 (Spectrum 12), в която е извършен EDS анализ. На фиг. 4.25-б е представен EDS спектърът за разпределение на елементите по повърхността на частиците в точка Sp12, а в Табл. 4.12 е даден в масови и атомни проценти елементният състав на изследвания образец в тази точка.



Фиг. 4.25: а-SEM изображение при увеличение x5000 на Co наноразмерни частици, синтезирани с графит в присъствие на β -циклодекстрин. б-EDS спектър за разпределение на елементите

Наблюдават се частици със сферична форма и такива с неправилна форма с размер от 100 до 130 nm, които са агрегирани. Забелязват се и люспести частици от графита, които са разположени между агрегатите, както и такива люспести частици от графита, които са съ-агрегирани с другите частици.

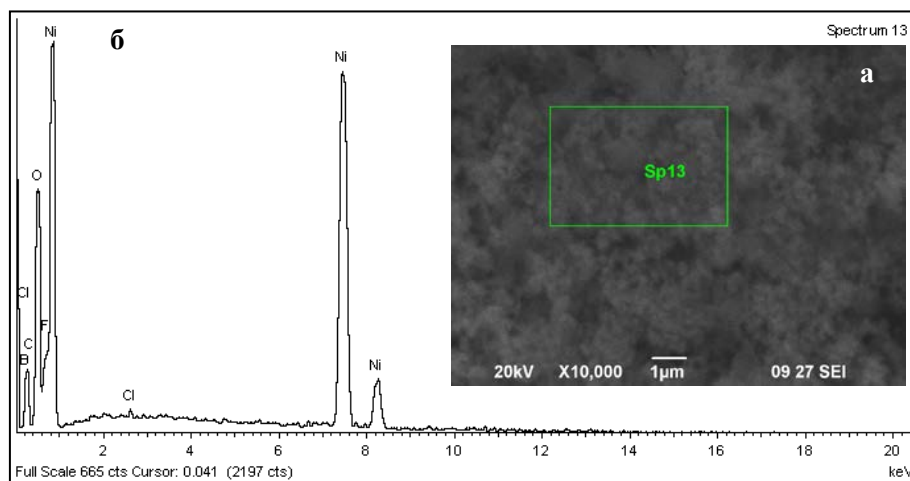
Таблица 4.12. Елементен състав съгласно спектър 12

Element	Weight%	Atomic%
B K	7,27	14,24
C K	6,33	11,16
F K	1,34	1,49
Co K	40,94	14,71
O K	44,12	58,39
Totals	100,00	100,00

EDS анализът в очертаната област Sp12 на Co наноразмерни частици, синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, доказва наличието на кобалт и въглерод, но също и на бор (резултат от редукирания просец с NaBH_4), флуор (резултат от носителя, който представлява флуориран графит) и кислород (в резултат на протекли окислителни процеси).

4.2.2. Резултати от SEM и EDS анализите на Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

На фиг. 4.29-а е представена SEM снимка при увеличение $\times 10000$ в SEI режим на морфологията на Ni наноразмерни частици, “template” синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза, с очертана област с посочена точка Sp13 (Spectrum 13), в която е извършен EDS анализ. На фиг. 4.29-б е представен EDS спектърът за разпределение на елементите по повърхността на частиците в точка Sp13, а в Табл. 4.14 е даден в масови и атомни проценти елементният състав на изследвания образец в тази точка.



Фиг. 4.29: а-SEM изображение при увеличение $\times 10000$ на Ni наноразмерни частици, синтезирани с графит в присъствие на β -циклодекстрин, б-EDS спектър за разпределение на елементите

В този случай на Ni частици, синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза, се забелязват както сферични частици, така и частици с неправилна форма с размер от 100 до 140 nm, които проявяват тенденция към агрегиране.

Таблица 4.13. Елементен състав съгласно спектър 13

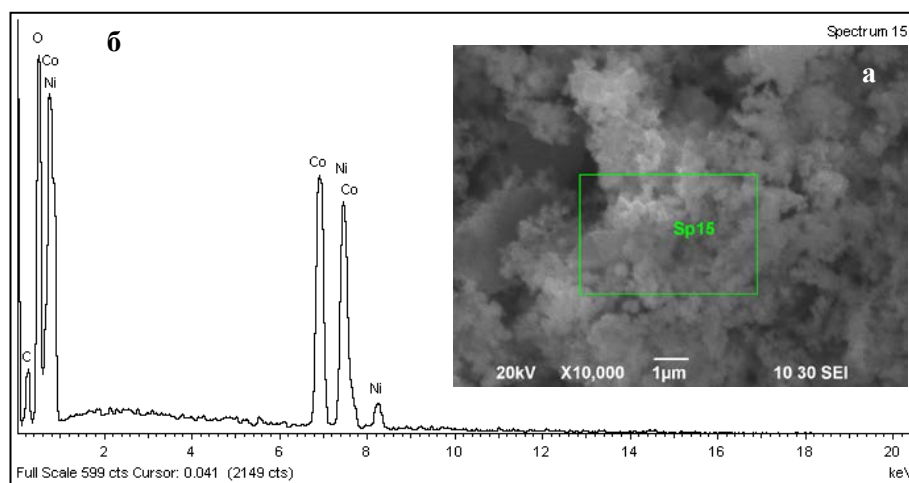
Element	Weight%	Atomic%
C K	9,51	18,37
F K	6,98	8,54
Ni K	45,82	18,21
O K	37,69	54,88
Totals	100,00	100,00

Не се забелязват люспести частици на графита. Вероятно те са включени в агрегатите, образувани от синтезираните Ni частици и частиците на графита. Вижда се, че формираните агрегати са с различен микронен размер и са съставени от много малки Ni частици с форма близка до сферична. β -циклодекстринът частично е изолирал агрегирането на частиците.

4.2.3. Резултати от SEM и EDS анализите на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=50:50 чрез “template” техника с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

На фиг. 4.34-а е представена SEM снимка при увеличение $\times 10000$ в SEI режим на морфологията на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза с

очертана област с посочена точка Sp15 (Spectrum 15), в която е извършен EDS анализ. На фиг. 4.34-б е представен EDS спектърът за разпределение на елементите (Co, Ni) по повърхността на частиците в точка Sp15, а в Табл. 4.15 е даден в масови и атомни проценти елементният състав на изследвания образец в тази точка.



Фиг. 4.34: а-SEM изображение при увеличение $\times 10000$ на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани с графит в присъствие на β -циклодекстрин, б-EDS спектър за разпределение на елементите

Формирани са Co-Ni частици с неправилна форма, с форма близка до сферична и люспести частици от графита, покрити с тънък слой от синтезираната Co-Ni сплав. Размерът на частиците с форма, близка до сферична, е в интервала от 40 до 70 nm. Частиците са агрегирани. В агрегатите с различен размер са включени и частици от носителя.

Таблица 4.15. Елементен състав съгласно спектър 15

Element	Weight%	Atomic%
C K	8,31	17,59
Co K	27,63	11,91
Ni K	27,05	11,71
O K	37,01	58,79
Totals	100,00	100,00

В посочената на SEM снимката Sp15 точка на повърхността на изследвания прахообразен образец от Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани с графит в присъствие на β -циклодекстрин, зададеното в изходните реакционни разтвори отношение Co:Ni=50:50 е запазено с изключително висока точност при синтезираните Co-Ni частици (Табл. 4.15). Доказано е и наличие на въглерод, характеризиращ използвания носител графит. Присъства и кислород.

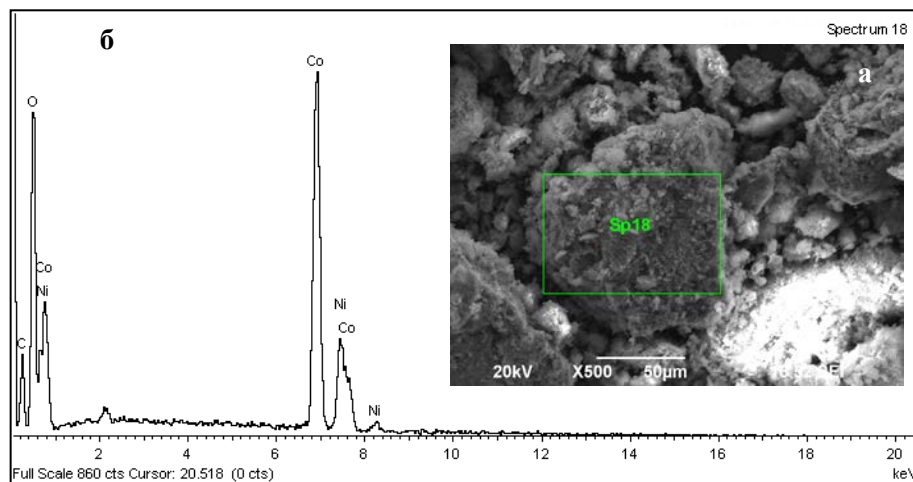
В резултат на проведените SEM и EDS изследвания на Co, Ni и Co-Ni частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, могат да се направят следните **изводи**:

1. „Template” синтезираните Co, Ni и Co-Ni (Co:Ni=50:50) частици с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, имат *морфология, характеризираща се с частици със сферична форма с наноразмер. Поради ненаситената си повърхност наноразмерните частици са склонни към агрегиране.*

2. Проведеният EDS анализ показва, че предварително зададеното в реакционните разтвори *отношение Co:Ni (50:50) се запазва много точно* при синтезираните Co-Ni наноразмерни частици. Проведеният елементен анализ доказва значително количество кислород, което е резултат от протекли окислителни процеси по време на синтеза.

4.2.4. Резултати от SEM и EDS анализите на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=80:20 чрез “template” техника с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

На фиг. 4.39-а е показана SEM снимка при увеличение x500 в SEI режим на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза с очертана област с посочена точка Sp18 (Spectrum 18), в която е извършен EDS анализ. На фиг. 4.39-б е представен EDS спектърът за разпределение на елементите (Co, Ni) по повърхността на частиците в точка Sp18, а в Табл. 4.18 е даден в масови и атомни проценти елементният състав на изследвания образец в тази точка.



Фиг. 4.39: а-SEM изображение при увеличение x500 на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани с графит в присъствие на β -циклодекстрин, б-EDS спектър за разпределение на елементите

На SEM снимката се наблюдава морфология, представляваща частици с различен размер и форма, които независимо от β -циклодекстрина са агрегирани в различни по размер плътно разположени агрегати.

Таблица 4.18. Елементен състав съгласно спектър 18

Element	Weight%	Atomic%
C K	14,97	31,77
O K	27,08	43,14
Co K	45,37	19,63
Ni K	12,58	5,46
Totals	100,00	100,00

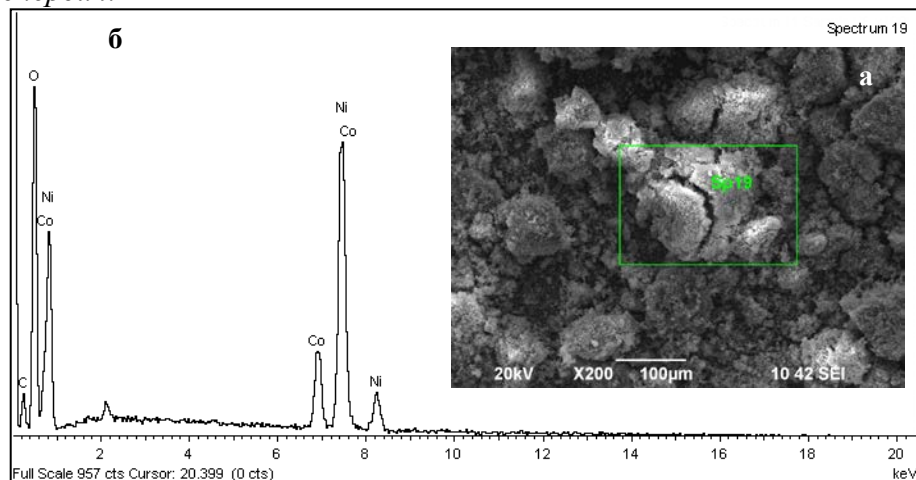
Проведеният EDS анализ на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза, показва, че отношението Co:Ni=80:20, зададено в изходните реакционни разтвори, се възпроизвежда с висока точност при синтезираните частици.

4.2.5. Резултати от SEM и EDS анализите на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80 чрез “template” техника с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

На фиг. 4.42-а е показана SEM снимка при увеличение x200 в SEI режим на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза с очертана област с посочена точка Sp19 (Spectrum 19), в която е извършен EDS анализ. На фиг. 4.42-б е представен EDS спектърът за разпределение на елементите (Co, Ni) по повърхността на частиците в

точка Sp19, а в Табл. 4.19 е даден в масови и атомни проценти елементният състав на изследвания образец в тази точка.

В този случай на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80 с графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза, морфологията на частиците е подобна на морфологията на частиците, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза. Наблюдават се частици с форма близка до сферична и близък размер с изразена склонност към агрегиране. *Вероятно в този случай различното отношение Co:Ni, респ. различните количества на Co и Ni при използване на един и същ носител (графит в присъствие на β -циклодекстрин) не е повлияло на формирането на частици с ниска дисперсия.*



Фиг. 4.42: а-SEM изображение при увеличение x200 на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани с графит в присъствие на β -циклодекстрин, б-SEM спектър за разпределение на елементите

Таблица 4.19. Елементен състав съгласно спектър 19

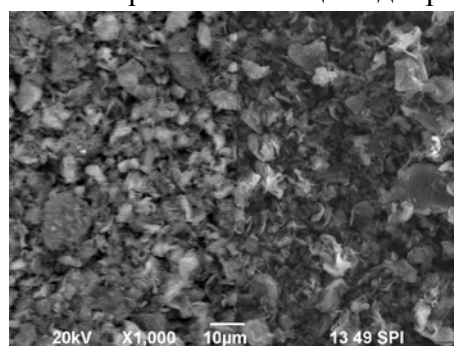
Element	Weight%	Atomic%
C K	9,06	20,60
O K	29,88	51,01
Co K	11,45	5,31
Ni K	49,61	23,08
Totals	100,00	100,00

От проведения EDS анализ следва, че отношението Co:Ni=20:80, зададено в изходните реакционни разтвори, е възпроизведено при синтезираните частици с добра точност (Табл. 4.19). EDS анализът доказва наличието на въглерод (от използвания носител графит), както и на кислород (в резултат на протеклите окислителни процеси).

На фиг. 4.45 е показана SEM снимка на **графит**, използван като носител при „template” синтеза на Co-Ni наноразмерни .

SEM снимката на графита показва, че морфологията му се характеризира с **люспеста структура**, която е **повлияла** на образуването на интерметалните Co-Ni наноразмерни частици по време на синтеза им.

Следващите три SEM снимки представляват извадка от фиг. 4.31, 4.36 и 4.40 с цел да се сравни



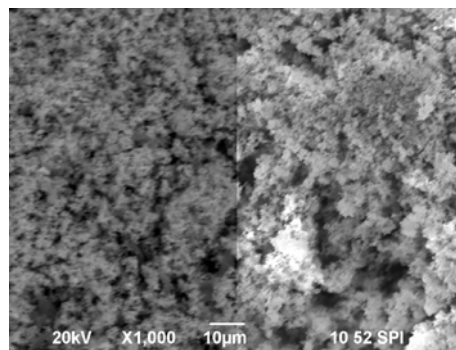
Фиг. 4.45 . SEM снимка при увеличение x1000 (SPI снимка) на графит, използван като носител при „template” синтеза на Co-Ni наноразмерни частици

морфологията на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани с носител при отношения съответно Co:Ni=50:50, Co:Ni=80:20 и Co:Ni=20:80. На SEM снимките се вижда, че наноразмерните частици са отложени между графитовите зърна и са покрити с обвивка от β -циклодекстрин.

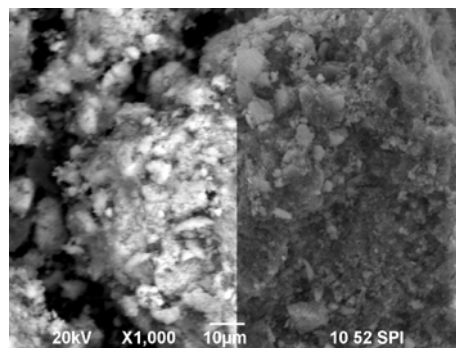
Морфологията на получените въглеродни нанокомпозити на базата на Co-Ni наноразмерни частици е подобна на тази на графита: могат да се забележат малки сферични и неправилни по форма частици, такива като люспестите частици на графита. Структурата на β -циклодекстрина (β -CDx), използван като обвиващ агент по време на синтеза с цел да предпази частиците от агрегиране, представлява кука сфера с функционални групи, разположени по нейната повърхност (Дисертационна работа, фиг. 6.13/стр. 120).

Би могло и в този случай да се предположи, че *отношението Co:Ni влияе на формирането на наноразмерните частици*. Както в случай на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при различно отношение (Co:Ni=50:50, Co:Ni=80:20 и Co:Ni=20:80) без използване на носител, се наблюдава разлика в морфологията на образците, така и в този случай, когато Co-Ni наноразмерни частици са синтезирани с носител графит в присъствие на β -CDx по време на синтеза, би могло да се види също известна, макар и слабо изразена, разлика в морфологията на образците, синтезирани при отношения съответно Co:Ni=50:50, Co:Ni=80:20 и Co:Ni=20:80. Това вероятно се дължи преди всичко на носителя графит, който силно влияе на формирането на наноразмерните частици. Когато съдържанието на Ni е равно или по-голямо от това на Co (образци, синтезирани при отношение съответно Co:Ni=50:50 и Co:Ni=20:80), образците се характеризират с подобна хомогенна морфология, съставена от добре оформени сферични частици и частици с неправилна форма, близки по размер и равномерно разпределени. Когато съдържанието на Co е много по-голямо от това на Ni (образци, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20), морфологията на изследвания образец се различава от тази на другите коментирани по-горе образци и се състои от по-големи и по-малки частици с неправилна форма, представляващи агрегати от частици.

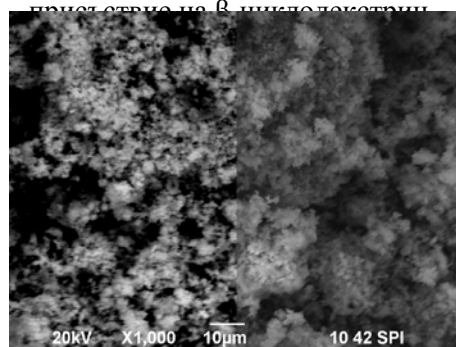
Когато е използван графит като носител, SEM снимките показват морфология, характеризираща се с частици с люспеста форма. Тази морфология е типична за морфологията на самия графит. Би могло да се изрази предположение, че



Фиг. 4.31-в. SEM снимка при увеличение x1000 (SPI режим) на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин



Фиг. 4.36-в. SEM снимка при увеличение x1000 (SPI режим) на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин



Фиг. 4.40-в. SEM снимка при увеличение x1000 (SPI режим) на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

синтезираните интерметални наноразмерни частици са тип *Co-Ni* ядро/въглеродна обвивка.

SEM резултатите докават, че използваният „template” синтез на интерметални наноразмерни частици чрез борхидридна редукция с използване на въглероден носител (графит в присъствие на β -циклодекстрин) е ефективен начин за *in situ* получаване на **нови въглеродни нанокomпозити с активни интерметални Co-Ni наноразмерни частици**, проявяващи магнитно поведение. Получени са фини Co-Ni наноразмерни прахове, които имат морфология, типична за сплави, и проявяват магнитни свойства, на базата на които могат да бъдат използвани успешно в биомедицината.

Изводи

Морфологията на изследваните образци се характеризира с плътни агрегати с размер от 0.5 до 100 μm , съставени от малки частици с неправилна форма и такива с пръчковидна форма, вероятно от Sn. Наблюдават се и частици с люспеста форма.

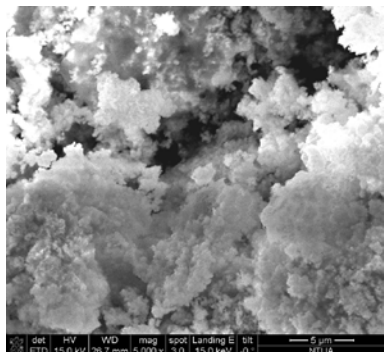
При използване на носител графит в присъствие на β -циклодекстрин се виждат самостоятелни (изолирани) частици, равномерно разпределени в целия обем на образеца.

Морфологията на изследваните наноразмерни частици и техните въглеродни композити е типична за сплавни материали. В случай на *in-situ* получени въглеродни нанокomпозити с въглеродна матрица, морфологията на изследваните образци се характеризира с малки частици, които са агрегирани в резултат на ненаситената им повърхност и съществуващите Ван дер Ваалсови сили на взаимно привличане, както и на магнитни сили на привличане. В случай на носител графит в присъствие на β -циклодекстрин се наблюдават изолирани частици, образували спонтанни агрегати, равномерно разпределени в целия обем на образеца.

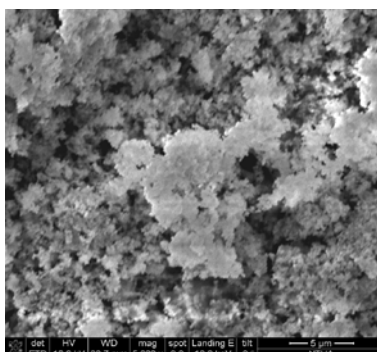
Тази морфология е благоприятна за приложение на Co-Ni наноразмерни частици и техните въглеродни нанокomпозити като меки феромагнитни материали за биомедицински приложения (доставчици на лекарства за лечение на ракови тумори, HIV и други болести).

В рамките на програма Еразъм+ бе проведен двумесечен стаж в Националния Политехнически университет в Атина (NTUA) - Гърция, където бяха проведени SEM изследвания на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани в ХТМУ-София при същите отношения Co:Ni=50:50, 80:20 и 20:80. Част от резултатите от проведените SEM анализи в NTUA-Гърция са показани на снимките по-долу.

Фиг. 4.46-г представлява SEM снимка при увеличение x5000 на Co наноразмерни частици. Фиг. 4.47-б представлява SEM снимка при увеличение x5000 на Ni наноразмерни частици.



Фиг. 4.46-г. SEM снимка при увеличение x5000 на Co наноразмерни частици



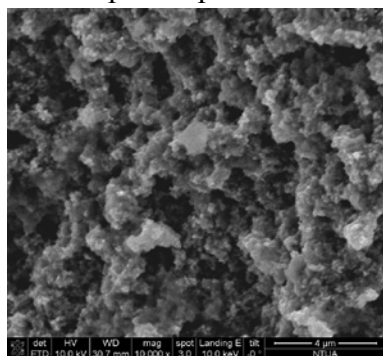
Фиг. 4.47-б. SEM снимка при увеличение x5000 на Ni наноразмерни частици

Виждат се сферични частици с ниска дисперсия на размера, които са агрегирани. Агрегатите, които са със среден размер от порядъка на 80 - 100 nm, са подредени равномерно, формирайки хомогенна повърхност на изследвания образец от Co частици.

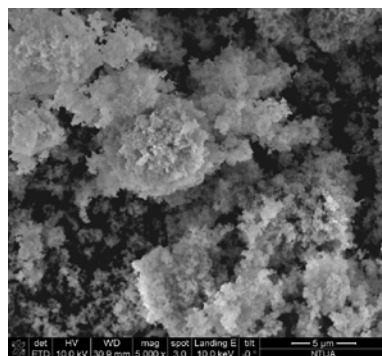
SEM снимката на синтезираните Ni частици се различава от тази на Co частици. Вижда се, че Ni частици са по-малки по размер и в тази връзка имат по-силно изразена тенденция към агрегиране, което затруднява определянето на размера им. Наблюдават се плътни агрегати от Ni частици с различен микронен размер.

Фиг. 4.48-б представлява SEM снимка при увеличение x5000 на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=50:50. SEM снимката демонстрира формирани частици с размер от 20 до 50 nm, който е много по-малък от този на Co и Ni частици (50-100 nm). Наблюдава се и по-силно изразено агрегиране и формирането на по-големи агрегати с размер над 90 nm. Това би могло да се дължи на участието на два вида метални йони в редукиционния процес и формирането на двueleментни частици.

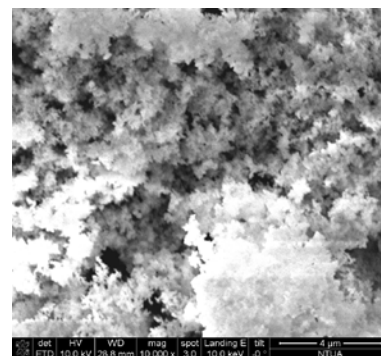
На фиг. 4.49-з е представена SEM снимка при увеличение x10000 на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20. На фиг. 4.50-е е представена SEM снимка при увеличение x10000 на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80.



Фиг. 4.49-з. SEM снимка при увеличение x10000 на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=80:20)



Фиг. 4.48-б. SEM снимка при увеличение x5000 на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=50:50)



Фиг. 4.50-е. SEM снимка при увеличение x10000 на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=20:80)

В случай на Co-Ni частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20, когато зададеното изходно количество на Co^{2+} йони е по-голямо от това на Ni^{2+} йони, SEM снимката демонстрира формирани вериги от агрегирани частици, свързани помежду си вероятно в резултат на съществуващите сили на магнитно привличане. Тази морфология напомня морфологията на Co-Ni частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин. На снимките се забелязват по-светли и по-тъмни агрегати, характеризиращи различно количество Co и Ni. В по-тъмните агрегати преобладава Co, което доказва, че заложеното по-голямо количество Co^{2+} йони в изходните разтвори е възпроизведено и при синтезираните интерметални Co-Ni частици.

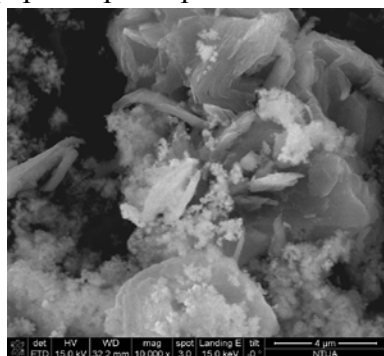
В случай на Co-Ni частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80, преобладават формирани по-светли частици, респ. по-светли агрегати, които характеризират наличие на елемент с по-голям атомен номер, т.е. Ni (както бе изтъкнато по-горе, атомният номер на Ni е 28, атомният номер на Co е 27). Синтезираните частици са също с малък размер, респ. агрегирането е силно изразено.

При това изследване би могло да се каже, че *различното отношение между металните компоненти (Co:Ni) не е повлияло на морфологията на синтезираните Co-*

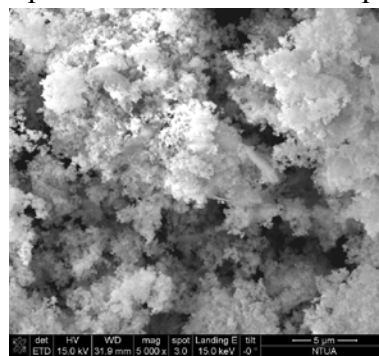
Ni частици, т.е. на техният размер и агрегиране, но оказва влияние върху елементния състав на синтезираните Co-Ni частици.

На фиг. 4.51-е са представени SEM снимки, направени при различно увеличение, на морфологията на Co наноразмерни частици, синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, докато фиг. 4.52-б представлява SEM снимка при увеличение $\times 5000$ на Ni наноразмерни частици, синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин.

От SEM снимките на Co наноразмерни частици, вкл. синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин (фиг. 4.51-е) се вижда, че Co частици имат неправилна форма с размер от 50 до 100 nm и изразена тенденция към агрегиране.

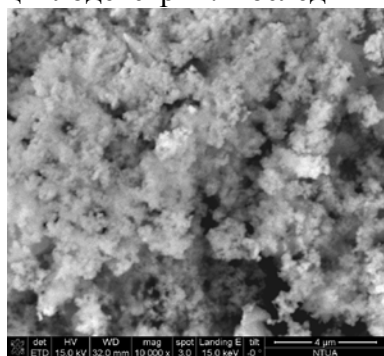


Фиг. 4.51-е. SEM снимка при увеличение $\times 10000$ на Co наноразмерни частици, синтезирани с графит в присъствие на β -циклодекстрин

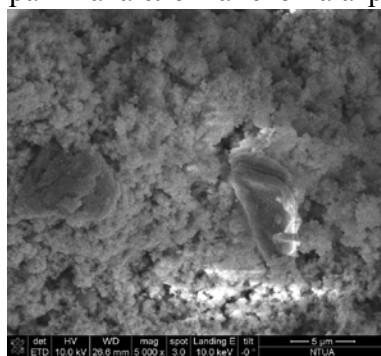


Фиг. 4.52-б. SEM снимка при увеличение $\times 5000$ на Ni наноразмерни частици, синтезирани с графит в присъствие на β -циклодекстрин

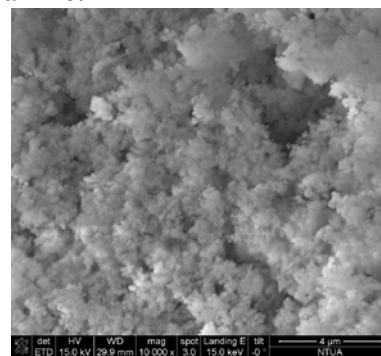
Когато синтезът на Co частици е осъществен с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, се наблюдават частици с неправилна форма и такива с люспеста форма, типични за частиците на графита. Вижда се, че малките частици с неправилна форма са агрегирани и агрегатите с размер от 3 до 20 μm са формирани между частиците на графита. На SEM снимките се вижда също, че са формирани агрегати от люспестите частици на графита и синтезираните с тяхно участие Co частици. И Co частици и техните агрегати, и люспестите частици на графита са покрити с β -циклодекстрин. Последният ограничава слепването на агрегатите.



Фиг. 4.53-д. SEM снимка при увеличение $\times 10000$ на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=50:50), синтезирани с графит в присъствие на β -циклодекстрин



Фиг. 4.54-г. SEM снимка при увеличение $\times 5000$ на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=80:20), синтезирани с графит в присъствие на β -циклодекстрин



Фиг. 4.54-г. SEM снимка при увеличение $\times 10000$ на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=20:80), синтезирани с графит в присъствие на β -циклодекстрин

В случай на Ni наноразмерни частици, синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин на SEM снимката (фиг. 4.52-б) не се забелязват

люспести частици на графита. Вероятно те са включени в агрегатите, образувани от синтезираните Ni частици и частиците на графита. Вижда се, че формираните агрегатите са с различен микронен размер и са съставени от много малки Ni частици с форма близка до сферична. На SEM снимките при по-голямо увеличение би могло да се забележи, че β -циклодекстринът частично е изолирал агрегирането на частиците

На фиг. 4.53-д е показана SEM снимка при увеличение $\times 10000$ на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин.

На фиг. 4.54-г е предствена SEM снимка при увеличение $\times 5000$ на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин. На фиг. 4.55-г е предствена SEM снимка при различно увеличение $\times 10000$ на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин.

В случай на Co-Ni частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, на SEM снимките са забелязват малки агрегати от частици, които са изолирани помежду си. *Поради високата скорост на редукирания процес и интензивното разбъркване по време на синтеза, се получават много малки частици, които почти мигновено агрегират и покриващият агент β -циклодекстринът не успява да ги покрие.* Той обаче обвива формираните при синтеза на частиците агрегати и ограничава тяхното слепване (нарастване). Като че ли агрегатите се подреждат във вериги, почти успоредно разположени. Тази подредба формира хомогенна повърхност на изследваните образци от синтезираните Co-Ni частици.

В случай на Co-Ni частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, се наблюдават люспести частици от графита, които са покрити със слой от синтезираните Co-Ni (Co:Ni=80:20) частици, както и агрегирани малки частици, получени при борхидридната редукция в смес на водните разтвори на изходните соли, които са формирали плътни агрегати. В този случай използването на β -циклодекстрин по време на синтеза не е повлияло на агрегирането на частиците.

Трудно би могло да се забележи на SEM снимката на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, формирането на индивидуални частици. Морфологията в този случай е аналогична на морфологията в случай на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин. *Образувани са много малки частици с форма близка до сферична, които са агрегирани. Наблюдават се малки светли агрегати с преобладаващо количество Ni, изолирани помежду си в резултат на използването на β -циклодекстрина. Те са подредени във вериги вероятно поради наличието на магнитно поле, формирайки по този начин плътна повърхност на изследваните образци.*

Проведеното SEM охарактеризиране на металните (Co, Ni) частици и интерметалните (Co-Ni) частици, синтезирани при различно отношение, съответно Co:Ni=50:50, 80:20 20:80, вкл. с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, показва, че:

1. Монометалните (едноелементните Co, Ni) частици са с неправилна форма с размер в интервала от 50 до 100 nm, склонни към агрегиране (формирани са агрегати с размер от 3 до 20 μm).

2. Интерметалните (биметалните/двуелементните Co-Ni) частици, независимо от отношението Co:Ni (50:50, 80:20 20:80), също са с неправилна форма, но с по-малък размер в интервала от 20 до 50 nm в сравнение с едноелементните Co, Ni частици и

проявяват по-силно изразена склонност към агрегиране. Формирани са агрегати със среден размер 90 μm , подредени във вериги, успоредно разположени, формиращи хомогенна повърхност на изследваните образци от синтезираните Co-Ni частици. Би могло да се каже, че *наличието на двата метални компонента променя морфологията на синтезираните образци и преди всичко техния размер – получават се по-малки частици.*

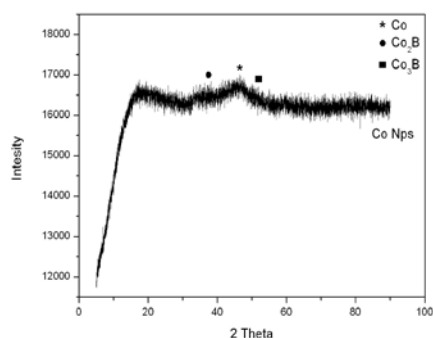
3. При провеждане на “template” синтез с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин формираните монометални/едноелементни и биметални/двуелементни частици са по-малки по размер в сравнение с частиците, синтезирани без носител. Вероятно това се дължи на влиянието на носителя.

4. Различното отношение Co:Ni (50:50, 80:20 20:80) не променя морфологията на интерметалните частици, но влияе върху елементния състав на биметалните образци, т.е. върху включване на по-голямо, респ. по-малко количество Co или Ni в интерметалните частици, вкл. когато при синтеза се използва носител графит в присъствие на β -циклодекстрин.

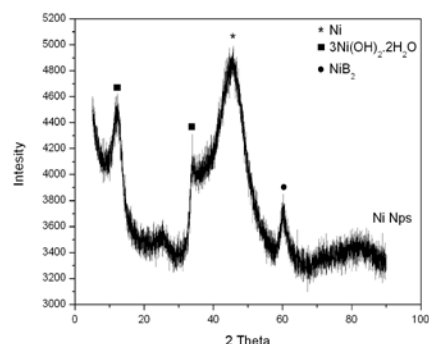
4.5. Изследване на фазовия състав на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=50:50, 80:20 и 20:80 и техни въглеродни композити. Резултати от XRD анализа

4.5.1. Фазов състав на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=50:50

На фиг. 4.55 е представен XRD спектър на Co наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура.



Фиг. 4.55. XRD спектър на Co наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура

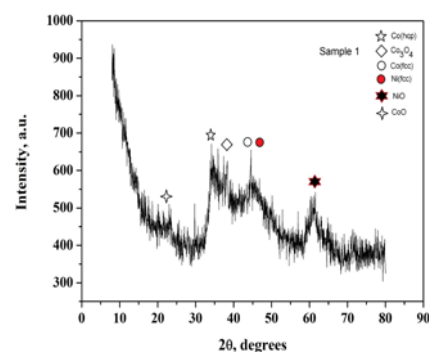


Фиг. 4.56. XRD спектър на Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура

XRD анализът на Co наноразмерни частици доказва, че е формирана **фаза на кобалт Co**, както и **Co₂B** и **Co₃B фази**. Тези резултати са в съответствие с резултатите от EDS анализа (Табл. 4.3), който доказва наличие на бор (B).

На фиг. 4.56 е даден XRD спектър на Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура. XRD анализът доказва образуването на **фаза на Ni**, както и фази на **NiB₂** и **3Ni(OH)₂·2H₂O**. XRD спектърът на Ni е типичен за аморфно състояние.

На фиг. 4.57 е показан XRD спектър на прахообразна проба от Co-Ni частици, синтезирани при стайна температура при

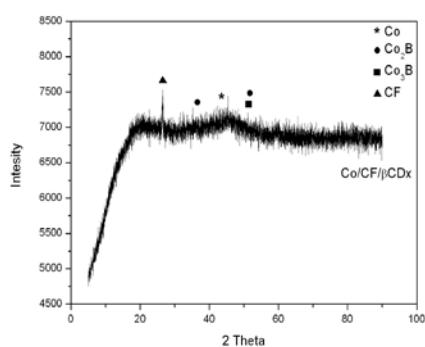


Фиг. 4.57. XRD спектър на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Ni:Sn=50:50

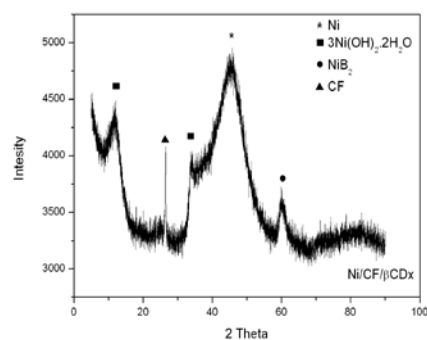
отношение Co:Ni=50:50. XRD анализът доказва, че се формират две основни фази – Co (fcc) фаза и Ni (fcc) фаза при $2\theta=43^\circ$, което е в съответствие с фазовата диаграма на бинарната Co-Ni система при отношение Co:Ni=50:50. Формираните фази на Co и Ni определят синтезираните интерметални Co-Ni наноразмерни частици като добри магнитни материали за биомедицински приложения.

4.5.2. Фазов състав на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

На фиг. 4.60 е даден XRD спектър на Co частици, синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин. Спектърът е типичен за аморфни материали. Доказано е формирането на фази на Co при 2θ около 43° , както и фази на Co_2B , Co_3B , C, F. На фиг. 4.61 е представен XRD спектър на Ni частици, синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин. Фазата на Ni се наблюдава също при 2θ около 43° . Спектърът е типичен за поликристални материали. Доказана е и фаза на въглерод. На фиг. 4.62 е показан XRD спектър на Co-Ni частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин.



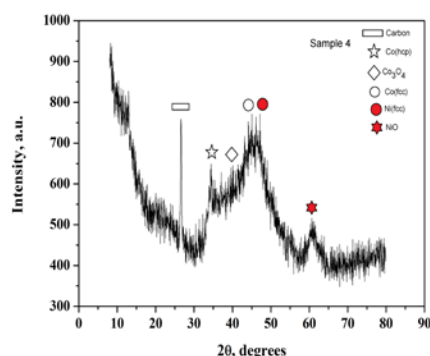
Фиг. 4.60. XRD спектър на Co наноразмерни частици, синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин



Фиг. 4.61. XRD спектър на Ni наноразмерни частици, синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

На XRD спектъра на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, са регистрирани пикове, характеризиращи формирането на следните фази: фази на Co (fcc) и Ni (fcc) при дифракционен ъгъл приблизително $2\theta=43^\circ$, фаза на Co (hcp) при $2\theta=34^\circ$, фаза на Co_3O_4 при $2\theta=38^\circ$, фази на CoO и NiO при около $2\theta=60^\circ$. Наблюдаваният пик при около $2\theta=26^\circ$ доказва въглеродна фаза, дължаща се на носителя графит. Доказана е и фаза на въглерод при $2\theta=26^\circ$. На XRD спектрите на въглеродните нанокомпозити са регистрирани същите пикове, както в случай на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани без въглероден носител (графит в присъствие на β -циклодекстрин).

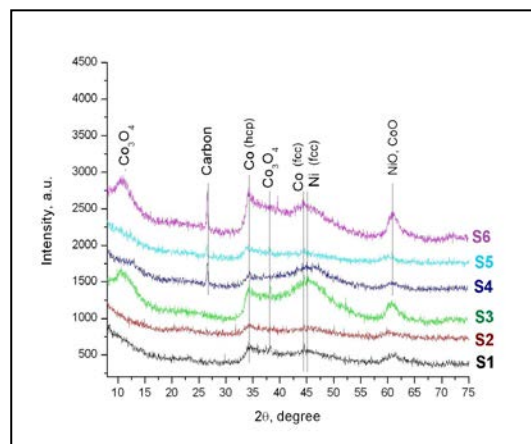
На фиг. 4.65 са сравнени XRD спектрите на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при различно Co:Ni отношение, вкл. синтезирани с носител графит в присъствие β -циклодекстрин.



Фиг. 4.62. XRD спектър на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

При разглеждане на тези XRD спектри би могло да се каже, че в случай на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=20:80 (sample 3), пиковите, характеризиращи фазите Co(fcc) и Ni(fcc) при около $2\theta=43^\circ$, както и този на Co(hcp) при около $2\theta=34^\circ$ са по-интензивни в сравнение с пиковите при Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=50:50 (sample 1). Пикът, характеризиращ CoO и NiO фази при около $2\theta=60^\circ$ също е по-силно изразен в сравнение с този при Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=50:50.

Фиг. 4.65. XRD спектри на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при различно отношение Co:Ni: без носител, S1–Co:Ni=50:50, S2–Co:Ni=80:20, S3–Co:Ni=20:80 и с носител S4–Co:Ni=50:50, S5–Co:Ni=80:20, S6–Co:Ni=20:80



Подобна интерпретация би могла да се направи на XRD спектрите, когато при синтеза на интерметалните наноразмерни частици е използван носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза. Когато съдържанието на Ni е по-високо от това на Co (отношение Co:Ni=20:80, спектър S6), пиковите, характеризиращи съответно фазата на Co(hcp) при $2\theta \approx 34^\circ$ и фазите на Co(fcc) и Ni(fcc) при $2\theta \approx 43^\circ$, както и пикът, характеризиращ фазите на CoO и NiO при $2\theta \approx 60^\circ$ са по-интензивни, в сравнение с тези при Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза (спектър S4).

При сравняване на XRD спектрите на фиг. 4.65, би могло да се види влиянието на съдържанието на Co, съответно на Ni върху формирането на фази, респективно върху фазовия състав на синтезираните Co-Ni наноразмерни частици и техните въглеродни наноконпозити.

При синтеза на Co-Ni наноразмерни частици при различно отношение Co:Ni (50:50, 80:20, 20:80), както и когато се използва въглероден носител, се формират стабилни метални фази, които са в съответствие с фазовата диаграма на двукомпонентната Co-Ni система при съответното зададено в изходните реакционни разтвори отношение между металните компоненти: две фази на Co (hcp, fcc) и една фаза на Ni(fcc). Не е установена интерметална фаза. Доказани са фази на въглерод в случай на композит, както и онечистващи фази от CoO/Co₃O₄ и SnO/SnO₂, резултат от протекли окислителни процеси. Фазата на Co е определяща за добри магнитни параметри (максимално намагнитване, M_s и коерцитивна сила, H_c). Повишеното съдържание на Ni фаза се очаква да влоши намагнитването на изследваните образци (отношение Co:Ni= 20:80).

В заключение, методът на борхидридната редукция е подходящ за синтез на метални Co и Ni наноразмерни частици, както и на интерметални Co-Ni частици при различни отношения Co:Ni=50:50, 80:20 и 20:80. Процесът се извършва при стайна температура и атмосферно налягане и параметрите могат лесно да бъдат регулирани (концентрацията на изходните разтвори, концентрацията на редуциращият

агент). От проведените SEM изследвания за охарактеризиране на морфологията на получените метални и интерметални *частици* се вижда, че те са *със сферична форма или с форма близка до сферична, с ниска дисперсия по отношение на размера* и лесно образуват агрегати. Това е нежелан ефект, който води до влошаване параметрите на наноразмерните частиците.

За преодоляване на този ефект металните и интерметалните наноразмерни частици са синтезирани с помощта на въглероден носител чрез т. нар. „template” синтез, при което *въглеродният носител освен като матрица на получените по този начин (in situ) нанокомпозиции, служи и като покритие* на синтезираните наноразмерни частици. Покритието на наноразмерните частици е от съществено значение, защото *намалява склоността им към агрегиране*, подобрявайки тяхната дисперсност, както и предпазва повърхността им от оксидиране.

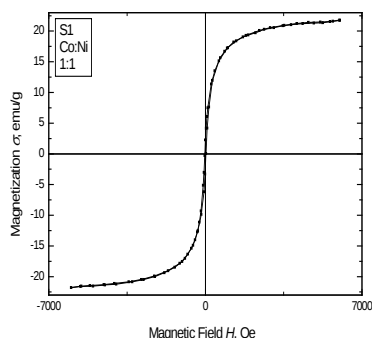
Използването на въглероден носител при синтеза на металните (Co, Ni) и интерметалните (Co-Ni) частици води до *намаляване размера на частиците и ограничаване тяхното агрегиране*. Размерът на частиците, синтезирани без носител, е в интервала 100-200 nm, докато в случай на използване на носител (графит в присъствие на β -циклодекстрин) се получават по-малки частици с размер в интервала 40 - 140 nm.

Синтезираните *интерметални (Co-Ni) частици*, вкл. синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин се характеризират *с по-малък размер* (под 100 nm) в сравнение с металните (Co, Ni) частици, вкл. синтезирани с носител (среден размер 150 nm).

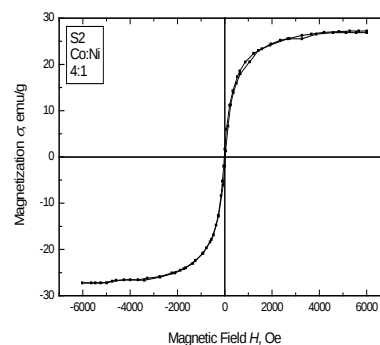
Глава 5. Изследване на магнитното поведение на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при различно отношение Co:Ni (50:50, 80:20 и 20:80)

С вибриращ магнитометър (VSM) при стайна температура са снети **хистерезисните криви** на проби от Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50, вкл. синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, както и на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20, вкл. синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин. Въз основа на тях са измерени магнитните параметри **максимална намагнитеност, $M_{\max}$ [emu/g]** и **коерцитивна сила, H_c [Oe]** в максимално магнитно поле.

Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80 и Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин, при предварителните магнитни измервания показаха много слабо магнитно поведение, поради което не са измерени магнитните им характеристики с посочения по-горе метод. На практика тези образци са немагнитни. Би могло да се каже, че по-голямото количество на Ni (Co:Ni=20:80) е влошило магнитното поведение.



Фиг. 5.5. Хистерезисна крива, снета при стайна температура, за Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=50:50)

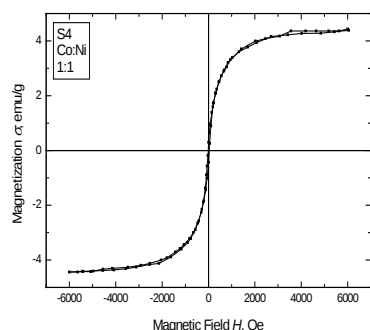


Фиг. 5.6. Хистерезисна крива, снета при стайна температура, за Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=80:20)

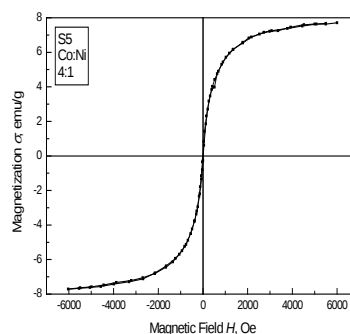
Кривите намагнитване-магнитно поле (M-H), представляващи VSM хистерезисни криви на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при различно Co:Ni отношение (50:50, 80:20) при стайна температура, са показани на фиг. 5.5-5.8. Резултатите за магнитните свойства на изследваните образци са дадени в Табл. 5.1.

Максималната намагнитеност, $M_{\max}$ [emu/g] при стайна температура за чист метал Ni е 55 emu/g, докато за чист метал Co е 161 emu/g. В нашия случай стойностите на максималната намагнитеност на Co-Ni наноразмерни частици са значително по-ниски от тези за обемните чисти метали (Co и Ni). Вероятно това се дължи на присъствието на онечиствания от оксидни фази, които не са магнитни.

В Табл. 5.1 би могло да се види, че максималната намагнитеност, $M_{\max}$ [emu/g] на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 и Co:Ni=80:20, се повишава от **21.78 [emu/g]** до **26.55 [emu/g]** с увеличаване на съдържанието на Co. Наблюдаваното намаляване на максималната намагнитеност, $M_{\max}$, на Co-Ni наноразмерни частици по отношение на стойностите ѝ за чистите метали (съответно 55 emu/g за Ni и 161 emu/g за Co) вероятно се дължи на онечиствания като CoO и NiO оксиди, както също и на въглерода и водорода в резултат на графитовата подложка и β -циклодекстрина, използвани по време на “template” синтеза.



Фиг. 5.7. Хистерезисна крива, снета при стайна температура, за Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин



Фиг. 5.8. Хистерезисна крива, снета при стайна температура, за Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

Таблица 5.1. Магнитни параметри за Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при различно Co:Ni отношение, зададено в изходни реакционни разтвори

Образец	Максимална намагнитеност, $M_{\max}$ [emu/g]	Коерцитивна сила, H_c [Oe]
Co-Ni (50:50)	21.78	26
Co-Ni (80:20)	26.55	20
Co-Ni (50:50)/ CF+ β -CDx	4.42	20
Co-Ni (80:20)/ CF+ β -CDx	7.7	-
Co-Ni (50:50), 80°C	3.59	-

В случай на „template” синтез при отношение Co:Ni=50:50 и Co:Ni=80:20, когато се използва носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза, измерената максимална намагнитеност е значително по-ниска от тази в случай, когато не се използва носител.

Коерцитивната сила, H_c [Oe] на Co-Ni наноразмерни частици във всички случаи е в интервала 20-26 [Oe].

В заключение би могло да се каже, че на базата на максималната намагнитеност $M_{\max}$, Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 и

Co:Ni=80:20, се характеризират с по-добри магнити характеристики от тези в случай на отношение Co:Ni=20:80, както също и когато се използва носител графит в присъствие на β -циклодекстрин.

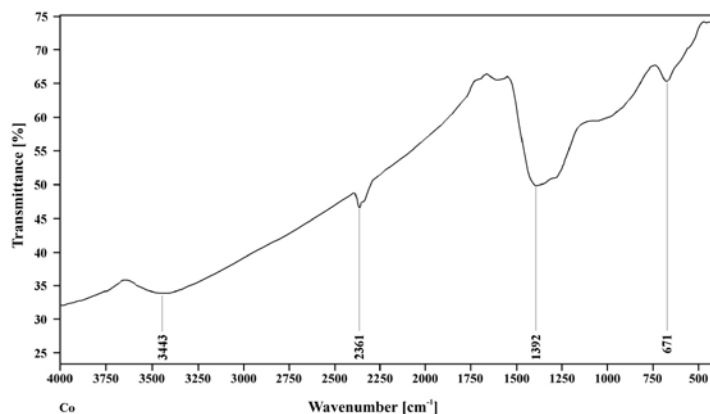
Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 и Co:Ni=80:20, имат меко феромагнитно поведение – те се намагнитват под действие на приложено поле, но не задържат постоянен магнетизъм след като полето бъде отстранено. Техните магнитни свойства са подходящи за биомедицински приложения като диагностични средства и доставяне на лекарства за лечение на рак и други болести. Магнитните свойства, които проявяват Co-Ni наноразмерни частици, реагират на силата на външно магнитно поле, при което е възможно манипулиране на наноразмерните частици, така че да нямат вредно въздействие върху биологичните тъкани.

Глава 6. Изследване с ИЧ спектроскопия с Фурие трансформация на синтезирани Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици за охарактеризиране на повърхностното състояние и процесите на граничната повърхност

6.1. ИЧ спектроскопски изследвания на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=50:50, 80:20 и 20:80

6.1.1. ИЧ спектроскопски изследвания на Co наноразмерни частици

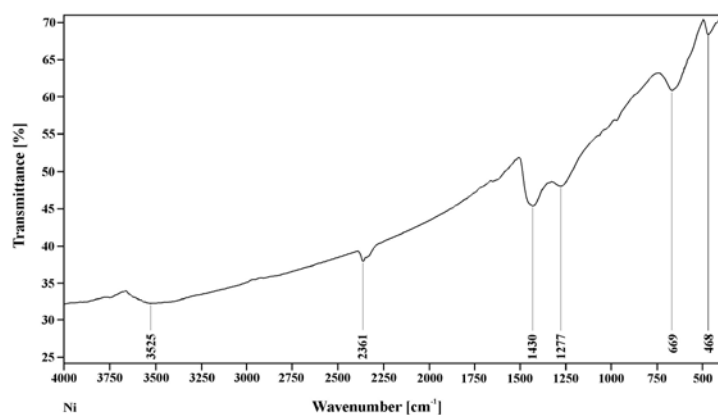
Фиг. 6.3 представлява FTIR спектър на Co наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура. Ивиците с максимуми съответно при 3443 и 2361 cm^{-1} характеризират валентни трептения на O-H връзки в H_2O молекули. Абсорбционната ивица с максимум при 1392 cm^{-1} се дължи на асиметрични валентни трептения на B-O връзки в VO_3 групи, а тази при 671 cm^{-1} описва деформационни трептения на B-O връзки в VO_3 и VO_4 групи.



Фиг. 6.3. FTIR спектър на Co наноразмерни частици

6.1.2. ИЧ спектроскопски изследвания на Ni наноразмерни частици

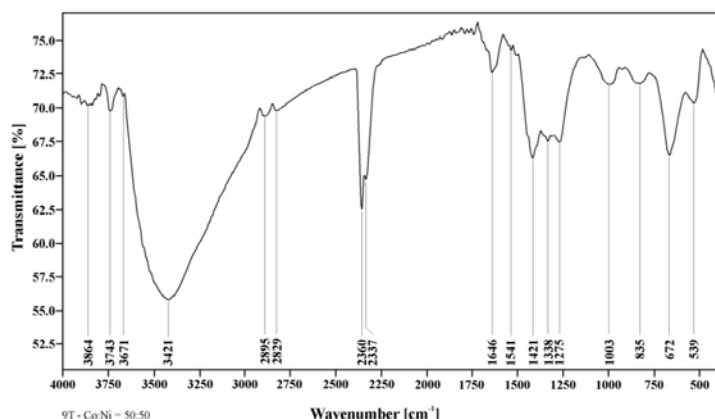
Фиг. 6.4 представлява FTIR спектър на Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура. Ивицата с максимум при 1430 cm^{-1} е характеристична за асиметрични валентни трептения на B-O връзки в VO_3 групи, а тази с максимум при 669 cm^{-1} – за деформационни трептения на B-O връзки в VO_3 и VO_4 групи. Тясната ивица с максимум при 468 cm^{-1} би могла да се отнесе, както към деформационни трептения на B-O връзки в VO_4 групи, така и към деформационни трептения на Ni-O връзки в NiO-оксиди.



Фиг. 6.4. FTIR спектър на Ni наноразмерни частици

6.1.3. ИЧ спектроскопски изследвания на Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=50:50

Фиг. 6.5 представя FTIR спектър на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=50:50. Наблюдаваната слабо изразена тясна абсорбционна ивица с максимум при 3743 cm^{-1} и слаб абсорбционен сигнал при 3671 cm^{-1} са резултат от използваната лимонената киселина и би могло да се отнесат към валентни трептения на C-O връзки в C-OH групи; тесните, макар и слабо изразени абсорбционни ивици с максимуми съответно при 2895 cm^{-1} и 2829 cm^{-1} са резултат от валентни трептения на C-H връзки в CH_2 групи; ивицата с максимум при 1003 cm^{-1} се дължи на трептения на C-O връзки в C-OH групи.



Фиг. 6.5. FTIR спектър на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=50:50

Добре изразената тясна и интензивна ивица с максимум при 3421 cm^{-1} , както и тази с максимум при 2360 cm^{-1} описват валентни трептения тип $\nu_1(\text{OH})$ на O-H връзки в OH групи в H_2O молекули. Наблюдаваната тясна ивица с максимум при 1646 cm^{-1} е типична за деформационни трептения тип $\nu_4(\text{OH})$ на H-O-H връзки в H_2O молекули, адсорбирани на повърхността на наноразмерните частици.

Съгласно FTIR спектъра (фиг. 6.5) в интервала от 1500 до 400 cm^{-1} се проявяват *три типа трептения на създадените химични връзки*. Те са типични за B-O връзки в BO_3 и BO_4 групи, формиращи различни структурни единици:

- *асиметрични валентни трептения на B-O връзки* тип $\nu_3(\text{BO}_3)$ в BO_3 групи в честотната област от 1400 до 1200 cm^{-1} , определени от ивиците съответно с максимуми при 1421 cm^{-1} , 1338 cm^{-1} и 1275 cm^{-1} ;
- *симетрични валентни трептения на B-O връзки* тип $\nu_1(\text{BO}_4)$ в BO_4 групи в честотната област от 1000 до 850 cm^{-1} , определени от ивиците съответно с максимуми при 1003 cm^{-1} и 835 cm^{-1} ;

- *деформационни трептения на В-О връзки* тип $\nu_4(\text{BO}_3)$ и $\nu_4(\text{BO}_4)$ в VO_3 и VO_4 групи в честотната област от 800 до 430 cm^{-1} , определени от ивиците съответно с максимуми при 672 cm^{-1} и 539 cm^{-1} ; ивиците с максимуми съответно при 672 cm^{-1} и 539 cm^{-1} би могло да принадлежат и на трептения на Ме-О връзки в образувани метални оксиди. Тясната и слабо изразена ивица на поглъщане с максимум при 672 cm^{-1} съответства на деформационен тип трептения на Со-О връзки в CoO и Co_3O_4 оксиди, докато тази с максимум при 539 cm^{-1} съответства на деформационен тип трептения на Ni-О връзки в NiO оксиди. Би могло да се предположи, че в честотната област от 700 до 400 cm^{-1} тези слабо изразени абсорбционни ивици с максимуми съответно при 672 cm^{-1} и 539 cm^{-1} , описващи деформационен тип трептения на Со-О връзки и на Ni-О връзки във формираните метални оксиди, се припокриват с ивиците, дължащи се на деформационен тип трептения на В-О връзки в създадените VO_3 и VO_4 групи.

Валентните трептения при честоти по-високи от 1000 cm^{-1} са характерни за *здрави и много силни В-О химични връзки в устойчивата VO_3 група*, докато валентните трептения при честоти по-ниски от 1000 cm^{-1} са типични за *по-слаби и по-дълги химични връзки в VO_4 групата*.

FTIR спектроскопското изследване на синтезираните Co-Ni наноразмерни частици доказва създаването на химични връзки между борни и кислородни атоми, които образуват VO_3 и VO_4 групи, свързани в бороксолни пръстени $(\text{B}_3\text{O}_{4,5})_x$, както и формират структури на пироборатни, диборатни, триборатни и тетраборатни единици (структурни единици с различен брой VO_3 и VO_4 групи).

6.1.4. ИЧ спектроскопски изследвания на Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=80:20

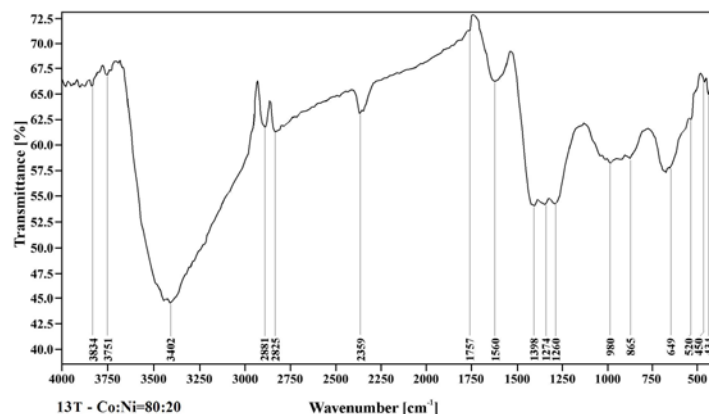
Фиг. 6.7 представлява FTIR спектър на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=80:20.

На пръв поглед този спектър изглежда подобен на този на Co-Ni частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50 (фиг. 6.5). Но може да се види, *че ивиците на спектъра, показан на фиг. 6.7, са отместени към по-ниски честоти в честотния интервал от 1500 до 400 cm^{-1}* . Това означава, че са създадени по-слаби връзки с по-голяма дължина.

Ивиците на поглъщане в честотния интервал от 4000 до 1600 cm^{-1} описват трептения на химични връзки в различни атомни групи. Слабо изразените ивици при честота 3834 cm^{-1} и 3751 cm^{-1} се дължат на валентни трептения на С-О връзки в С-ОН групи, докато слабо изразените и остри ивици при 2881 cm^{-1} и 2825 cm^{-1} се отнасят за валентни трептения на С-Н връзки в CH_2 групи, дължащи се на използваната лимонена киселина. Широката абсорбционна ивица с максимум при 3402 cm^{-1} би могло да се отнесе към валентни трептения на О-Н връзки в СН-ОН групи, които са резултат също от използваната $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ лимонена киселина, но би могло да се дължат и на валентни трептения тип $\nu_1(\text{OH})$ на О-Н връзки в H_2O молекули, адсорбирани на повърхността на наноразмерните частици. Абсорбционната ивица с максимум при 2359 cm^{-1} също се дължи на валентни трептения тип $\nu_1(\text{OH})$ на Н-О-Н връзки в H_2O молекули.

Появява се нова много слаба абсорбционна ивица с максимум при 1757 cm^{-1} , която характеризира валентни трептения на С=О връзки в СО-ОН групи (карбоксилни COOH групи). Острата ивица с максимум при 1560 cm^{-1} е типична за деформационни трептения тип $\nu_4(\text{OH})$ на Н-О-Н връзки в H_2O молекули. В този случай (Co:Ni=80:20) тази ивица е отместена към по-ниски честоти. Ивиците с максимум съответно при 1398 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} и 1250 cm^{-1} могат да се отнесат към асиметрични валентни трептения тип $\nu_3(\text{BO}_3)$ на В-О връзки в VO_3 групи, докато ивиците с максимуми съответно при 980 cm^{-1} и 865 cm^{-1} принадлежат на симетрични валентни трептения тип

$\nu_1(\text{BO}_4)$ на В-О връзки в BO_4 групи. В този случай на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=80:20, наблюдаването отместване на абсорбционните ивици към по-ниски честоти при сравнение със случая на частици, синтезирани при отношение Co:Ni=50:50, би могло да се дължи на появата на BO_4 групи в структурни системи с диборатни и триборатни единици, които променят борната координация от 3 (в BO_3 групи) на 4 (в BO_4 групи).

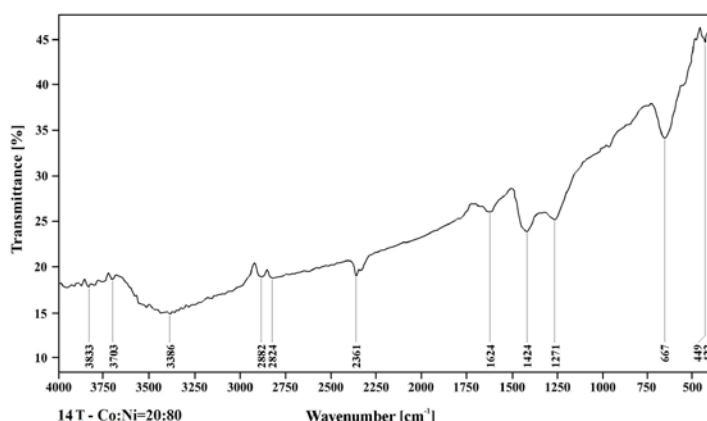


Фиг. 6.7. FTIR спектър на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=80:20

Ивиците, наблюдавани в интервала от 700 до 400 cm^{-1} , респективно с максимуми при 649 cm^{-1} , 520 cm^{-1} , 450 cm^{-1} и 434 cm^{-1} , характеризират деформационни трептения тип $\nu_4(\text{BO}_3)$ и $\nu_4(\text{BO}_4)$ на В-О връзки съответно в BO_3 и BO_4 групи. Острите и слабо изразени ивици при честота по-ниска от 434 cm^{-1} са резултат от припокриване на абсорбционни ивици, характеризиращи деформационен тип трептения на В-О връзки в BO_3 и BO_4 групи и валентни трептения на метал-кислородни връзки в CoO, Co_3O_4 , и NiO оксиди.

6.1.5. ИЧ спектроскопски изследвания на Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=20:80

Фиг. 6.8 представлява FTIR спектър на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=20:80.



Фиг. 6.8. FTIR спектър на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=20:80

Този FTIR спектър е подобен на спектрите, показани на фиг. 6.5 и фиг. 6.7, но се наблюдава отместване на ивиците към по-ниски честоти.

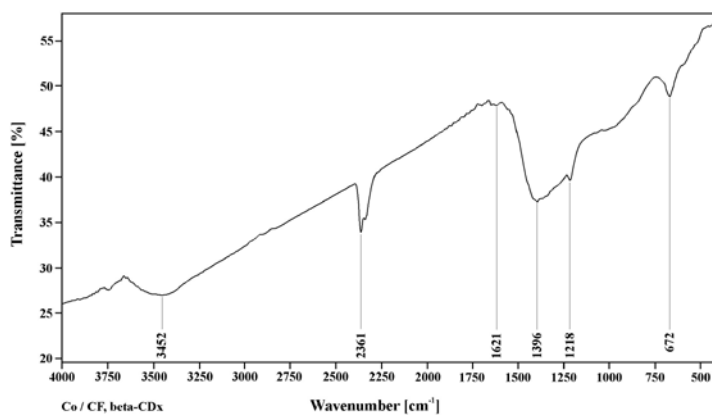
Регистрирани са следните ивици на поглъщане с максимуми съответно при:

- 3872 cm^{-1} , 3833 cm^{-1} , 3703 cm^{-1} – валентни трептения на С-О връзки в С-ОН групи;
- 3386 cm^{-1} – валентни трептения тип $\nu_1(\text{OH})$ на О-Н връзки в ОН групи в H_2O молекули;
- 2882 cm^{-1} и 2834 cm^{-1} – валентни трептения на С-Н връзки в CH_2 групи;
- 2361 cm^{-1} – валентни трептения тип $\nu_1(\text{OH})$ на О-Н връзки в ОН групи в H_2O молекули, адсорбирани на повърхността на наотазмерните частици;
- 1624 cm^{-1} – деформационни трептения тип $\nu_4(\text{OH})$ на Н-О-Н връзки в H_2O молекули, адсорбирани на повърхността на наотазмерните частици;
- 1424 cm^{-1} и 1271 cm^{-1} – асиметрични валентни трептения тип $\nu_3(\text{BO}_3)$ на В-О връзки в BO_3 групи;
- 661 cm^{-1} , 449 и 422 cm^{-1} – тези остри и слабо изразени ивици са характеристични за деформационни трептения $\nu_4(\text{BO}_3)$ и $\nu_4(\text{BO}_4)$ на В-О връзки в BO_3 и BO_4 групи, както също те биха могли да бъдат резултат от припокриване на абсорбционните ивици, характеризиращи деформационни трептения на В-О връзки в BO_3 и BO_4 групи и валентен тип трептения на метал-кислород връзки в CoO , Co_3O_4 , и NiO оксиди.

6.2. ИЧ спектроскопски изследвания на Co, Ni и Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=50:50, 80:20 и 20:80 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

6.2.1. ИЧ спектроскопски изследвания на Co наноразмерни частици, синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

Фиг. 6.14 представя FTIR спектър на Co наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин.



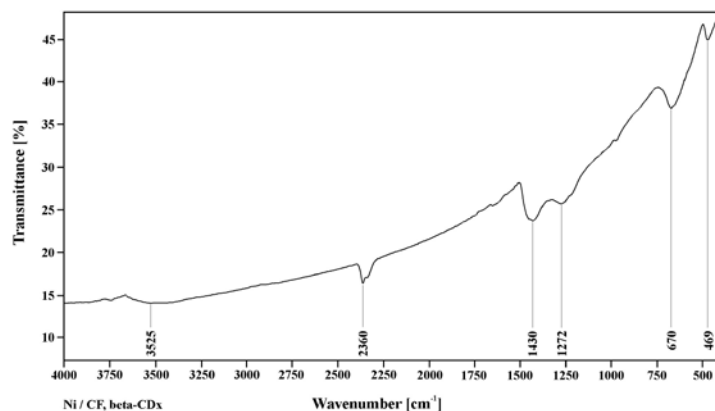
Фиг. 6.14. FTIR спектър на Co наноразмерни частици с носител графит и β -циклодекстрин

Наблюдават се следните абсорбционни ивици с максимуми съответно при:

- 3306 cm^{-1} и 2360 cm^{-1} - валентни трептения на О-Н връзки в H_2O молекули,
- 3019 cm^{-1} - валентни трептения на С-Н връзки в CH_2 групи,
- 2060 cm^{-1} и 1078 cm^{-1} - валентни трептения на С-О връзки в С-ОН групи,
- 1386 cm^{-1} и 1218 cm^{-1} - асиметрични валентни трептения на В-О връзки в BO_3 групи,
- 685 cm^{-1} - деформационни трептения на С-Н връзки в CH_2 групи, както и деформационни трептения на В-О връзки в BO_3 и BO_4 групи.

6.2.2. ИЧ спектроскопски изследвания на Ni наноразмерни частици, синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

Фиг. 6.15 представя FTIR спектър на Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин.



Фиг. 6.15. FTIR спектър на Ni наноразмерни частици с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

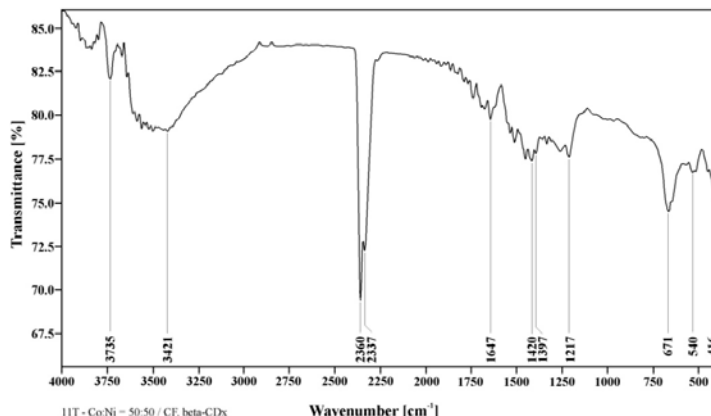
Наблюдават се ивици с максимуми съответно при:

- 3525 cm^{-1} и 2360 cm^{-1} - валентни трептения на O-H връзки в H_2O молекули,
- 1430 cm^{-1} - асиметрични валентни трептения на B-O връзки в BO_3 групи,
- 1272 cm^{-1} - трептения на C=C връзки в графита, C-H връзки в CH_2 групи и C-O връзки в C-OH групи в $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, O-H връзки в C-OH групи в β -циклодекстрина,
- 670 cm^{-1} - деформационни трептения на B-O връзки в BO_3 и BO_4 групи,
- 469 cm^{-1} - деформационни трептения на B-O връзки в BO_4 групи, както и деформационни трептения на Ni-O връзки в NiO-оксиди.

6.2.3. ИЧ спектроскопски изследвания на Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

FTIR спектърът на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза като покриващ агент, е показан на фиг. 6.16.

Би могло да се види, че FTIR спектърът на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=50:50), синтезирани при стайна температура с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза се различава от този на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при същото отношение Co:Ni=50:50 без използване на носител графит при синтеза (фиг. 6.5).



Фиг. 6.16. FTIR спектър на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=50:50, с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

Наблюдават се слабо изразени абсорбционни ивици, характеризиращи трептения на химични връзки в графита и β -циклодекстрина, както също и в лимонената киселина. Те се появяват в честотния интервал от 3900 до 1000 cm^{-1} със съответен абсорбционен максимум при съответната честота, както следва:

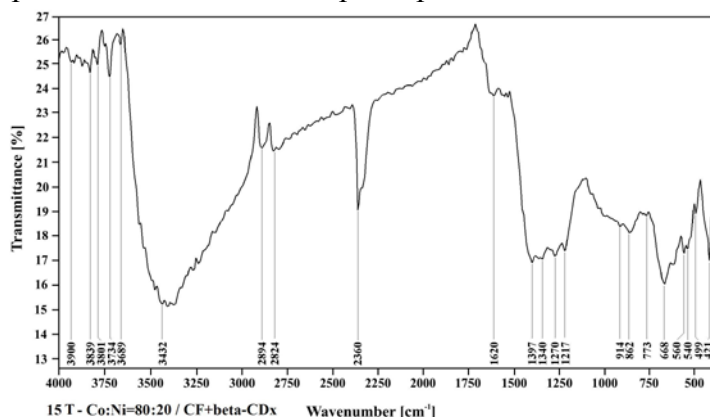
- тясна слабо изразена абсорбционна ивица с максимум при 3735 cm^{-1} - валентни трептения на $\text{C}=\text{C}$ връзки в графита, както и трептения на $\text{C}-\text{H}$ връзки в CH и CH_2 групи, дължащи се на лимонената киселина;
- широка ивица при 3421 cm^{-1} - валентни трептения на $\text{O}-\text{H}$ връзки в H_2O молекули. Тя би могла да описва трептения на $\text{O}-\text{H}$ връзки в първични хидроксилни групи ($\text{C}-6-\text{OH}$) или във вторични хидроксилни групи ($\text{C}-2-\text{OH}$ и $\text{C}-3-\text{OH}$), свързани с междумолекулни водородни връзки [J. Szejtli. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // *Chem. Rev.*, 98(5), pp. 1743-1753(1998)];
- абсорбционни сигнали при около 3000 cm^{-1} - валентни трептения на $\text{C}=\text{C}$ връзки в графита, $\text{C}-\text{H}$ връзки в CH и CH_2 групи и на $\text{C}-\text{O}$ връзки в $\text{CH}-\text{OH}$ групи като резултат от използваната лимонената киселина $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$;
- остра и тясна силно изразена ивица с максимум при 2360 cm^{-1} - валентни трептения тип $\nu_1(\text{OH})$ на $\text{O}-\text{H}$ връзки в H_2O молекули, както и валентни трептения на $\text{C}-\text{H}$ връзки, дължащи се на използването на β -циклодекстрин по време на синтеза;
- абсорбционна ивица с максимум при 1650 cm^{-1} - трептения на $\text{C}=\text{O}$ връзки в карбоксилна група (COOH), резултат от лимонената киселина, както и деформационни трептения тип $\nu_4(\text{OH})$ на $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ връзки в H_2O молекули;
- много слаба ивица с максимум при около 1600 cm^{-1} - валентни трептения на $\text{C}=\text{C}$ връзки в бензоловия пръстен на β -циклодекстрина, както и в графита, използван като носител по време на „template” синтеза;
- много слаби абсорбционни ивици в честотната област от 1400 до 1200 cm^{-1} - деформационен трептения тип $\delta(\text{C}-\text{H})$ на $\text{C}-\text{H}$ връзки в първични и вторични хидроксилни $\text{CH}-\text{OH}$ групи на β -циклодекстрин (ивиците с максимум при 1420 cm^{-1} , 1397 cm^{-1} и 1217 cm^{-1}).
- много слаби абсорбционни сигнали в интервала от 1200 до 1000 cm^{-1} - валентни трептения тип $\nu(\text{C}-\text{O})$ на $\text{C}-\text{O}$ връзки в хидроксилна $\text{CH}-\text{OH}$ група на β -циклодекстрина и лимонената киселина;
- абсорбционните ивици в интервала от 700 cm^{-1} до 600 cm^{-1} - деформационни трептения на $\text{C}-\text{H}$ връзки в CH_2 групи (слабо изразените ивици с максимум при 671 cm^{-1} и 540 cm^{-1});
- тясната и слабо изразена ивица при 416 cm^{-1} - резултат от припокриване на абсорбционните ивици, характеризиращи деформационен тип трептения на $\text{B}-\text{O}$ връзки в BO_3 и BO_4 групи и валентни трептения на метал-кислород връзки в CoO , Co_3O_4 и NiO оксиди.

6.2.4. ИЧ спектроскопски изследвания на Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

FTIR спектърът на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани стайна температура при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза, е представен на фиг. 6.17.

FTIR спектърът в честотния интервал от 4000 до 1200 cm^{-1} на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин (фиг. 6.17), е подобен на FTIR спектъра на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=50:50 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин (фиг. 6.16). Появяват се ивици на поглъщане, типични за валентни и деформационни

трептения съответно на C-H, O-H, C=O, C=C връзки в съответните групи, характеризиращи лимонената киселина, графита, β -циклодекстрина, използвани по време на синтеза на наноразмерните частици.



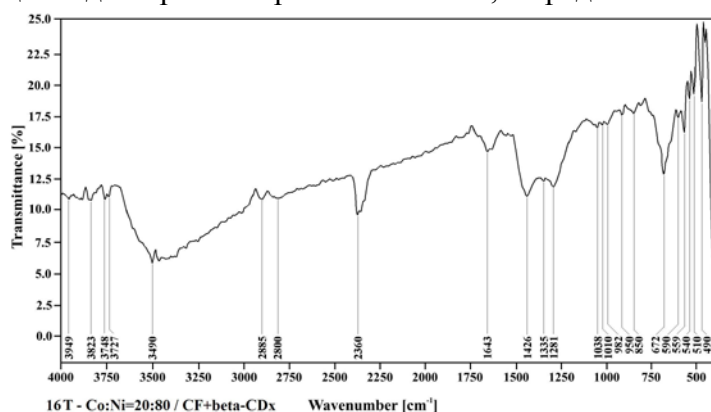
Фиг. 6.17. FTIR спектър на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=80:20 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза

На FTIR спектърта в този случай се появяват *остри ивици* с максимуми съответно при 2894 cm^{-1} , 2824 cm^{-1} и 2360 cm^{-1} . Тези ивици отговарят на валентни трептения на O-H връзки в C-OH и CH₂-OH групи, характеристични за полизахаридните структури на β -циклодекстрина (β -CDx) и също в адсорбирани H₂O молекули. Ивиците, наблюдавани при 1397 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} и 1217 cm^{-1} , се дължат на асиметрични валентни трептения на B-O връзки в VO₃ и VO₄ групи.

FTIR спектърът на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=80:20) се различава от FTIR спектърта на Co-Ni наноразмерни частици (Co:Ni=50:50) само в областта от 1200 до 400 cm^{-1} . Абсорбционните ивици са ясно изразени и би могло да се отнесат към симетрични валентни трептения на B-O връзки в VO₄ групи, както също и към деформационни трептения на B-O връзки в VO₃ и VO₄ групи. Тези VO₃ и VO₄ групи, както бе споменато по-горе, са формирани като резултат на борхидридния редукционен процес с NaBH₄, използван за редуктор при синтеза на Co-Ni наноразмерни частици във водна среда. Ивиците под 500 cm^{-1} са остри и добре изразени и характеризират трептения на метал-кислородни връзки в CoO и NiO оксиди. Тези ивици биха могли да дадат информация за присъствието на по-големи количества CoO оксиди, дължащи се на по-големите количества Co. Тези ивици би могло също да се прекриват с ивиците, съответстващи на деформационни трептения на B-O връзки в VO₃ и VO₄ групи.

6.2.5. ИЧ спектроскопски изследвания на Co-Ni наноразмерни частици, получени при отношение Co:Ni=20:80 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

FTIR спектърът на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=20:80 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза, е представен на фиг. 6.18.

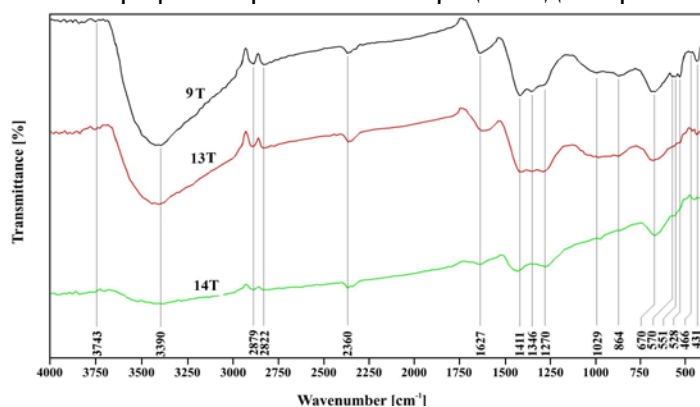


Фиг. 6.18. FTIR спектър на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=20:80 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза

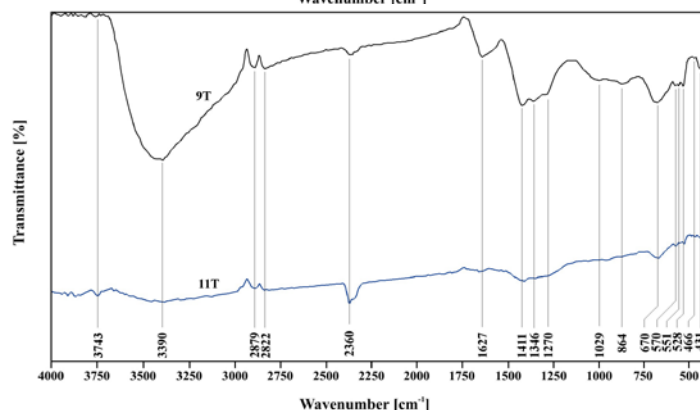
В интервала от 4000 до 600 cm^{-1} са регистрирани абсорбционни ивици, характеризиращи валентни и деформационни трептения на C-H, O-H, C=O, C=C връзки в съответните групи, дължащи се на лимонената киселина, графита, β -циклодекстрина, използвани по време на синтеза.

Сравнение на FTIR спектрите на изследваните Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при различно отношение Co:Ni, включително с въглероден носител

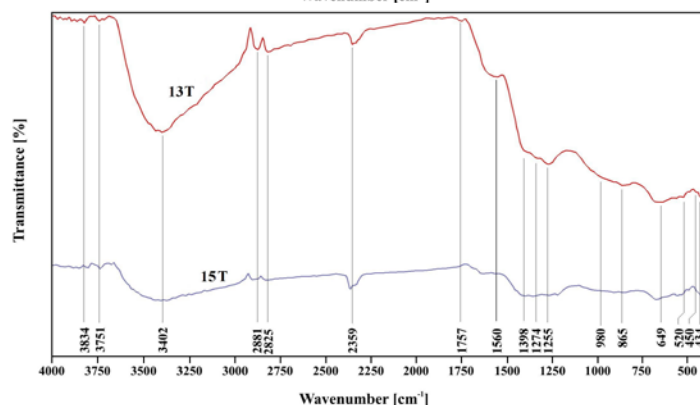
На фиг. 6.20 - 6.22 са сравнени FTIR спектрите на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при различно отношение Co:Ni при стайна температура чрез химична редукция с NaBH_4 , както и с помощта на „template” техника чрез същия метод с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза.



Фиг. 6.19. FTIR спектри на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при различно Co:Ni отношение чрез „template” техника с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза: 9T - Co:Ni=50:50, 13T - Co:Ni=80:20, 14T - Co:Ni=20:80



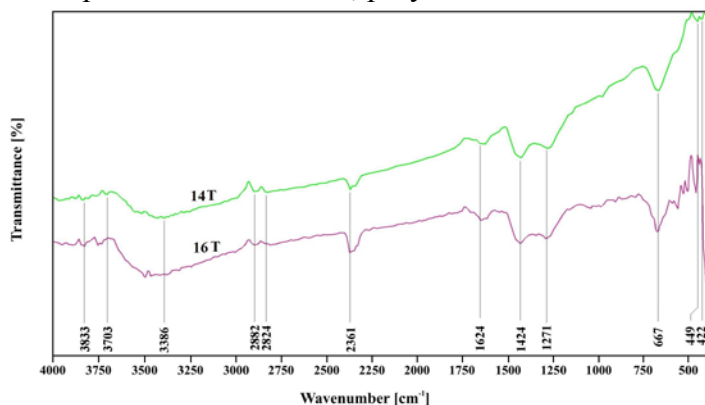
Фиг. 6.20. FTIR спектри на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni = 50:50: 9T-чрез борхидридна редукция, 11T-чрез „template” синтез с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза



Фиг. 6.21. FTIR спектри на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=80:20: 13T-чрез борхидридна редукция, 15T-чрез „template” синтез с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза

FTIR спектрите на образците, представляващи Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при различно отношение Co:Ni с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза, са сравнени на фиг. 6.19. Тези FTIR спектри по форма изглеждат идентични. *Различното отношение Co:Ni (50:50, 80:20, 20:80) не влияе на разположението (мястото) на абсорбционните ивици в*

спектрите при съответните честоти, както и не влияе на вида на абсорбционните ивици, характеризиращи трептения на O-H, B-O, C=C, C-H химични връзки в съответните атомни групи, описани по-горе. Вижда се обаче, че спектърът на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при отношение Co:Ni=20:80, е различен в честотния интервал от 600 до 400 cm^{-1} . Регистрираните абсорбционни ивици при честота под 600 cm^{-1} са много слабо изразени. Тези ивици характеризират трептения на Ni-O връзки в NiO оксиди, резултат от окислителни прицеси на Ni.



Фиг. 6.22. FTIR спектри на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Ni=20:80: 14T-чрез борхидридна редукция, 16T-чрез „template” синтез с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза

Сравнявайки FTIR спектри на изследваните образци, може да се направи следния **извод**: използваният носител графит води до промяна на вида на спектъра и положението (мястото) на абсорбционните ивици. Наблюдава се отместване към по-ниски честоти, което означава, че са създадени по-дълги и по-слаби химични връзки в VO_4 групи. Уловената разлика в снетите спектри, изразяваща се като отместване на ивиците на поглъщане, потвърждава, че ИЧ спектроскопският метод е чувствителен изследователски метод.

На базата на проведените изследвания с FTIR спектроскопия на Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани чрез борхидриден редукционен процес при стайна температура при различно Co:Ni отношение (50:50, 80:20, 20:80), както и при провеждане на „template” синтез с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза би могло да се каже, че ИЧ спектроскопията като чувствителен метод е подходящо приложена за изследване на явленията, протичащи на повърхността на наноразмерните частици, както и за установяване на атомните групи, формирани на повърхността на наноразмерните частици.

Глава 7. Изследване с ИЧ спектроскопия с Фурие трансформация на други наноразмерни частици за охарактеризиране на повърхностното състояние и процесите на граничната повърхност

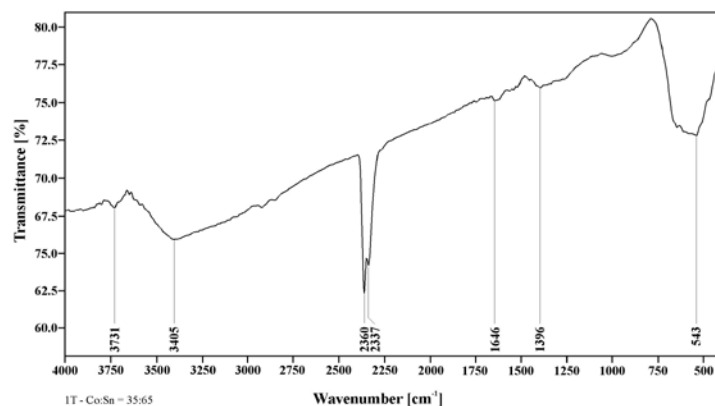
Инфракчервената спектроскопия бе приложена в настоящата дисертационна работа за изследване и на други наноразмерни обекти като Co-Sn наноразмерни частици и Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при различно отношение между металните компоненти, които ни бяха предоставени специално за тези изследвания.

7.1. ИЧ спектроскопски изследвания на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при различно отношение Co:Sn (35:65, 33:67 и 60:40), и на техни въглеродни композити

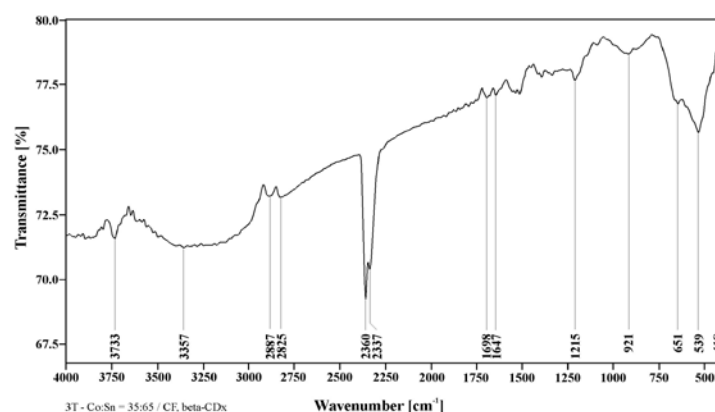
На фиг. 7.1 и фиг. 7.2 са показани FTIR спектри на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при отношение на Co:Sn=35:65, и на техни нанокompозити с въглероден носител графит в присъствие на β -циклодекстрин.

В случай на използване на носител графит в присъствие на β -циклодекстрин по време на синтеза FTIR спектърът на Co-Sn наноразмерни частици се различава по интензивност и брой на абсорбционните ивици (фиг. 7.2) в сравнение със спектъра на

частиците, синтезирани без носител (фиг. 7.1).



Фиг. 7.1. FTIR спектър на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Sn=35:65



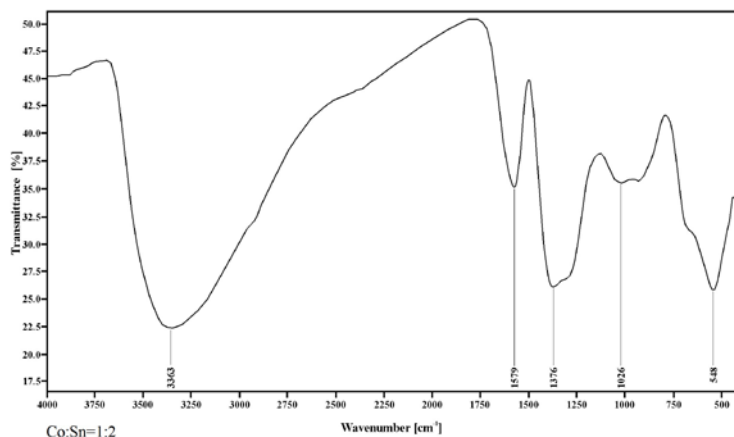
Фиг. 7.2. FTIR спектър на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение 35:65 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

И в двата случая се наблюдават:

- тесни ивици с максимуми при 3731 cm^{-1} и 3733 cm^{-1} - трептения на C=C връзки в графит, валентни трептения на C-H връзки в CH_2 групи от лимонената киселина;
- широка ивица при 3405 cm^{-1} и 3357 cm^{-1} – валентни трептения на O-H връзки в H_2O молекули, адсорбирани на повърхността на частиците;
- тесни ивици при 2887 cm^{-1} и 2825 cm^{-1} –валентни трептения на C-H връзки в CH_2 групи от лимонената киселина;
- тесни и много добре изразени ивици при 2360 cm^{-1} и 2337 cm^{-1} – валентни трептения на O-H връзки в H_2O молекули;
- много слаби и тесни ивици (абсорбционни сигнали) при 1698 cm^{-1} , 1646 cm^{-1} и 1647 cm^{-1} - деформационни трептения на O-H връзки в OH групи в адсорбирани H_2O молекули, както и деформационни трептения на O-H връзки в хидрокси-съдържащи групи (карбокси $-\text{CH}_2\text{OH}$ група, хидрокси OH-група), разположени по повърхността на β -циклодекстрина, използван по време на синтеза за ограничаване на агрегирането на частиците;
- слабо изразената ивица при 1396 cm^{-1} - асиметрични валентни трептения на B-O връзки в VO_3 групи;
- тясна и слаба ивица при 1215 cm^{-1} – асиметрични валентни трептения на B-O връзки в VO_3 групи;

- широка и слабо изразена ивица при 921 cm^{-1} – симетрични валентни трептения на В-О връзки в VO_4 групи
- слабо изразени ивици при 651 cm^{-1} , 543 cm^{-1} и 539 cm^{-1} – деформационни трептения на В-О връзки в VO_3 и VO_4 групи, както и трептения на Me – O (Co-O, Sn-O) връзки в Co-O и Sn-O оксиди, образувани в резултат на окислителни процеси по време на синтеза.
- много слаба ивица при 418 cm^{-1} – трептения на Co-O, Sn-O връзки в Co-O и Sn-O оксиди.

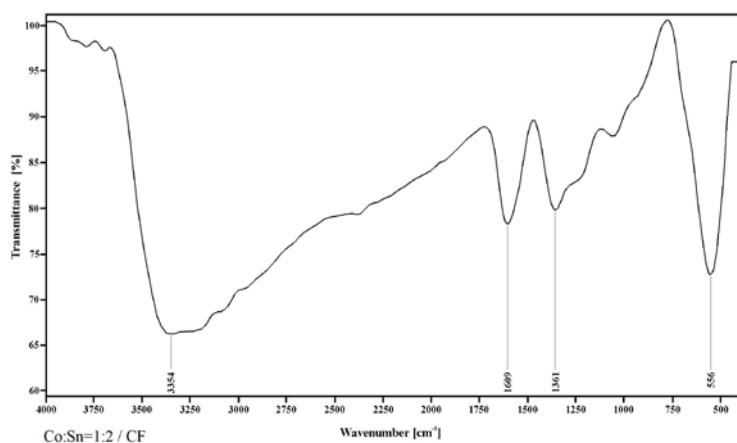
На фиг. 7.3 е представен FTIR спектър на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани стайна температура при отношение Co:Sn=33:67.



Фиг. 7.3. FTIR спектър на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение 33:67

Наблюдават се добре оформени интензивни абсорбционни ивици: широка ивица при 3363 cm^{-1} и тясна ивица с максимум при 1579 cm^{-1} , характеристични съответно за валентни и деформационни трептения на О-Н връзки в ОН групи в адсорбирани на повърхността на частиците молекули H_2O . Интензивната ивица при 1376 cm^{-1} може да се отнесе към асиметрични валентни трептения на В-О връзки в VO_3 групи, докато слабо изразената ивица при 1026 cm^{-1} вероятно се дължи на симетрични валентни трептения на В-О връзки в VO_4 групи. Тясната интензивна ивица при 548 cm^{-1} описва деформационни трептения на създадените В-О връзки в VO_3 и VO_4 групи, което би могло да се дължи и на трептения на Co-O и Sn-O връзки в CoO и SnO оксиди, образувани по време на редукирания процес в резултат на протекли окислителни процеси.

На фиг. 7.4 е показан FTIR спектър на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Sn=33:67 с носител графит.

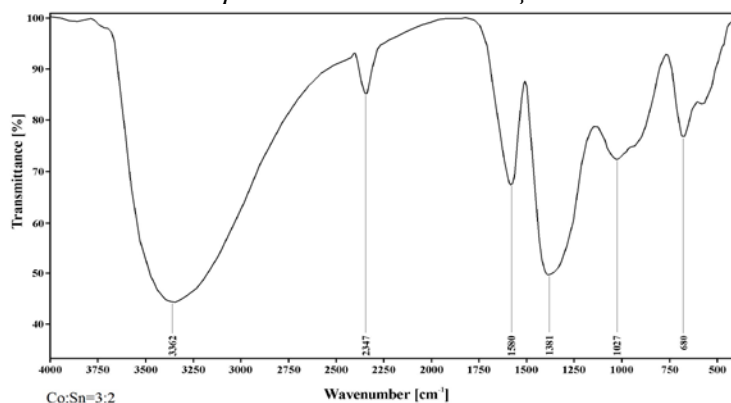


Фиг. 7.4. FTIR спектър на композит с Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение на Co:Sn=33:67 с носител графит

Ивиците съответно при 3354 cm^{-1} и 1609 cm^{-1} характеризират съответно валентни и деформационни трептения на О-Н връзки в H_2O молекули, адсорбирани при синтеза на повърхността на частиците, докато ивиците при 1361 cm^{-1} и 556 cm^{-1} описват съответно асиметрични валентни и деформационни трептения на В-О връзки в BO_3 и BO_4 групи, разположени по повърхностна на синтезираните Co-Sn частици (Co:Sn=33:67).

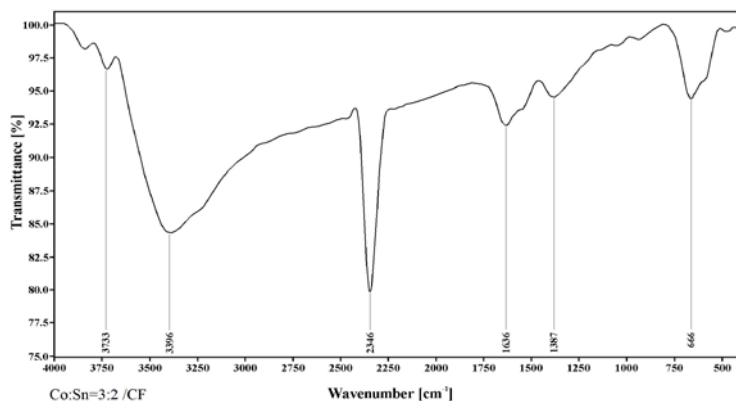
На фиг. 7.5 е представен FTIR спектър на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при отношение 60:40.

На пръв поглед спектърът на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Sn=60:40 (фиг. 7.5), изглежда подобен на спектъра на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Sn=33:67 (фиг. 7.3). Но в интервала $1000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ спектрите се различават. В случай на отношение Co:Sn=60:40 се наблюдава добре изразена тясна ивица при 680 cm^{-1} , която липсва на спектъра, показан на фиг. 7.3 (Co:Sn=33:67) и много слаба ивица (абсорбционен сигнал) при около 520 cm^{-1} . Тази ивица се дължи на трептения на Co-O и Sn-O връзки. *Вероятно в този случай има по-голямо количество формирани CoO оксиди по повърхността на частиците.*



Фиг. 7.5. FTIR спектър на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение 60:40

На фиг. 7.6 е показан FTIR спектър на нанокompозити с Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение на Co:Sn=60:40 с носител графит.



Фиг. 7.6. FTIR спектър на нанокompозити с Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение на Co:Sn=60:40 с носител графит

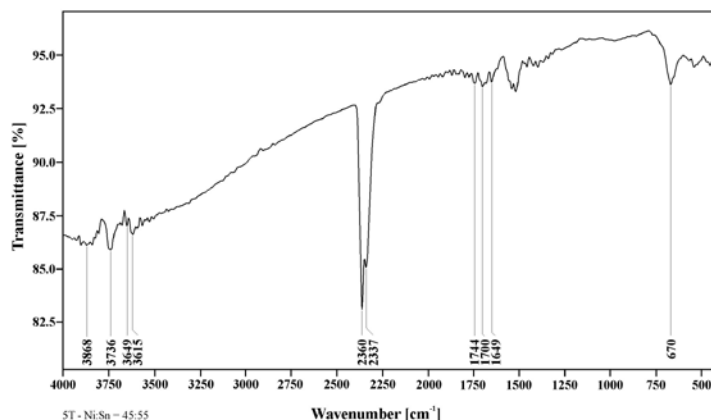
Ивицата с максимум при 2346 cm^{-1} може да се отнесе както към валентни трептения на О-Н връзки, така и към трептения на C=C връзки, дължащи се на въглеродния носител, използван при “template” синтеза. Абсорбционните ивици

съответно при 3396 cm^{-1} и 1636 cm^{-1} характеризират валентни и деформационни трептения на О-Н връзки в ОН групи в адсорбирани на повърхността на частиците H_2O молекули. Ивицата при 666 cm^{-1} вероятно се дължи на деформационни трептения на създадените В-О връзки в VO_3 и VO_4 групи. Слабо изразеният абсорбционен сигнал под 500 cm^{-1} носи информация за трептения на CoO и Sn-O връзки в кобалтови (Co_xO_y) и калаени оксиди (SnO_x), вероятно образувани при окисление на кобалта и калая по време на синтеза и при междуоперационните процеси преди сушене (сушенето се осъществява във вакуумна сушилня).

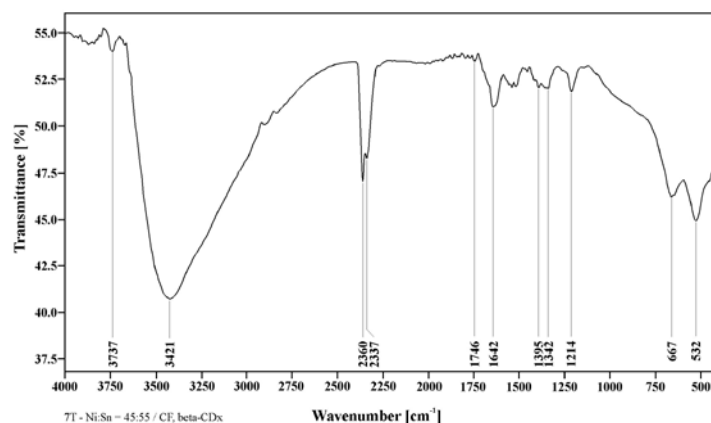
7.2. ИЧ спектроскопски изследвания на Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при различно отношение Ni:Sn (45:55, 60:40 и 75:25), и техни въглеродни композити

7.2.1. ИЧ спектроскопски изследвания на Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Ni:Sn=45:55, и техни въглеродни композити

На фиг. 7.7 и фиг. 7.8 са дадени FTIR спектри на Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Ni:Sn=45:55, респективно синтезирани с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин.



Фиг. 7.7. FTIR спектър на Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Ni:Sn=45:55



Фиг. 7.8. FTIR спектър на Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Ni:Sn=45:55 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин

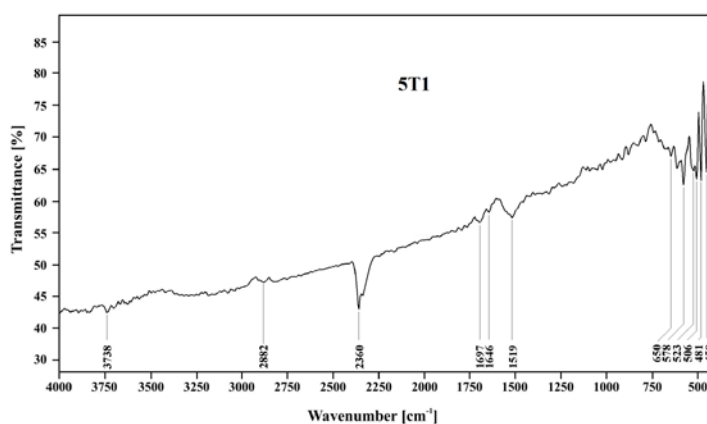
В интервала $3800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ се наблюдават слабо изразени ивици, характеризиращи валентни трептения на $\text{C}=\text{C}$ връзки, дължащи се на графита, C-O връзки в C-OH групи и на C-H връзки в CH_2 групи, типични за използваната лимонена киселина. Ивицата при 3421 cm^{-1} може да се отнесе, както към валентни трептения на

О-Н връзки, така и към деформационни трептения на О-Н връзки в хидроксисъдържащи групи (CH_2OH) на β -циклодекстрина и в молекули H_2O , адсорбирани на повърхността на частиците.

Ивиците в интервала $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ се дължат на валентни трептения на $\text{C}=\text{C}$ връзки, принадлежащи на бензолния пръстен на $\beta\text{-CDx}$, използван по време на синтеза на частиците. Ивиците в интервала $1400\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ описват съответно асиметрични и симетрични валентни трептения на В-О връзки в VO_3 и VO_4 групи. Тесните и ясно изразени ивици в интервала $600\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ се отнасят за деформационни трептения на В-О връзки в VO_3 и VO_4 групи, както могат да се отнесат и към деформационни трептения на Ni-O и Sn-O връзки в съответните NiO и SnO оксиди.

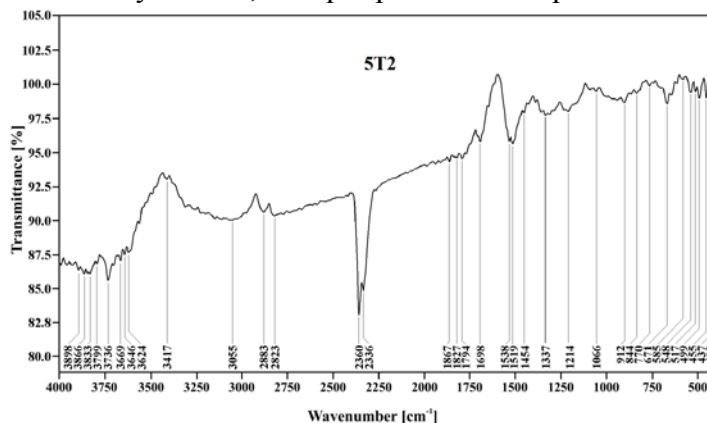
7.2.2. ИЧ спектроскопски изследвания на Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при други отношения Ni:Sn (Ni:Sn=60:40 и Ni:Sn=75:25), и техни въглеродни композити

На фиг. 7.9 и фиг. 7.10 са представени FTIR спектри на Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение съответно Ni:Sn=60:40 и Ni:Sn=75:25.



Фиг. 7.9 FTIR спектър на Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Ni:Sn=60:40

Абсорбционните ивици в интервала $4000\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ характеризират съответно симетрични валентни трептения на С-О връзки в С-ОН групи и валентни трептения на С-Н връзки в CH_2 групи, които са резултат от лимонената киселина ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), използвана при синтеза на частиците като комплексообразувател. Тясната добре изразена ивица при 2360 cm^{-1} се отнася за асиметрични валентни трептения на О-Н връзки в ОН групи в молекули H_2O , адсорбирани на повърхността на частиците.



Фиг. 7.10. FTIR спектър на Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Ni:Sn=75:25

Ивиците в честотния интервал $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ описват деформационни трептения на О-Н връзки в ОН групи в молекули H_2O . Ивиците в интервала $600\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ описват деформационни трептения на създадени В-О връзки в VO_3 и VO_4 групи, формирани по време на редукиционния процес. Тясната ивица при около 450 cm^{-1} се дължи на деформационни трептения на създадени Ni-O и Sn-O връзки в NiO и SnO оксиди, образувани при окисление на Ni и Sn по време на синтеза.

В резултат на проведените FTIR спектроскопски изследвания на предоставените Co-Sn и Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при различно отношение между металните компоненти с въглероден носител, вкл. в присъствие на β -циклодекстрин могат да се направят следните **изводи**:

- FTIR спектрите на Co-Sn и Ni-Sn наноразмерни частици дават информация за различните видове валентни и деформационни трептения на създадени химични връзки в различни атомни групи. *Видът и мястото на абсорбционните ивици, регистрирани на спектрите, доказват създаването на C-O, C-H, C=C, B-O, B-H, Me-O химични връзки в C-OH, CH_2 , COOH, OH, VO_3 , VO_4 атомни групи, разположени по повърхността на синтезираните образци.*

- FTIR спектрите на Co-Sn наноразмерни частици, получени при отношение Co:Sn = 60:40, са подобни на FTIR спектрите на Co-Sn наноразмерни частици, получени при отношение Co:Sn=33:67. Аналогично, FTIR спектрите на Ni-Sn наноразмерни частици, получени при отношение Ni:Sn= 60:40, са подобни на FTIR спектрите на Ni-Sn наноразмерни частици, получени при отношение Ni:Sn=75:25. *Това доказва, че отношението между металните компоненти (Co:Sn и Ni:Sn) не влияе на вида на ИЧ спектрите и честотата, при която се появяват съответните абсорбционни ивици, характеризиращи формирането на химични връзки и образуването на атомни групи върху повърхността на частиците.*

- При проведените FTIR спектроскопски изследвания на нанокomпозитите с въглеродна матрица (графит, включително в присъствие на β -циклодекстрин) и Co-Sn, съответно Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при отношение Co:Sn=35:65, респективно Ni:Sn = 45:55, се установява, че *снетите FTIR спектри на частиците и техните композити са идентични.*

- *FTIR спектрите на Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при различно отношение Ni:Sn отношение, избрано съгласно фазовата диаграма на бинарната Ni-Sn система (45:55, 60:40, 75:25) по вид и форма на абсорбционните ивици се различават от FTIR спектрите на Co-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при различно отношение Co:Sn (35:65, 33:67, 60:40), избрано съгласно фазовата диаграма на двукомпонентната Co-Sn система, включително с използване на носител графит.*

- *Различният елементарен състав на наноразмерните частици (Co-Sn, Ni-Sn) е този, който определя различния вид на FTIR спектрите, респективно място и форма на абсорбционните ивици.*

- *Различното отношение на металните компоненти (Co:Sn, Ni:Sn) не променя вида на FTIR спектрите, респективно формата и мястото на абсорбционните ивици, но влияе на интензивността на ивиците.*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирани са интерметални (Co-Ni) наноразмерни частици, вкл. чрез „template” техника с въглероден носител, по метода на боридридната редукция с NaBH_4 в смес на водни разтвори на съответните хлоридни соли ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) при стайна температура и атмосферно налягане. По този начин са

получени **in situ** нанокомпозити с въглеродна матрица и активни интерметални (Co-Ni) наноразмерни частици.

Синтезираните интерметални наноразмерни частици са твърде малки, за да бъдат идентифицирани - те агрегират в случайни агрегати. Това би могло да се дължи на силния редуциращ агент NaBH_4 в комбинация с интензивното разбъркване по време на редукиционния процес, при което се създава голям брой зародишни центрове, ограничаващи нарастването на кристалните зърна. Малките частици с висока повърхностна енергия проявяват тенденция към спонтанна агрегация, за да намалят повърхностната си енергия.

Морфологията, фазовият и елементният състав на интерметалните (Co-Ni) наноразмерни частици, синтезирани при масови отношения между металните компоненти, избрани съгласно фазовата диаграма на двукомпонентната Co-Ni система, предопределят добро магнитно поведение на получените частици и техните въглеродни нанокомпозити, което ги прави подходящи за биомедицински приложение като доставчици на лекарствата за лекуване на ракови заболявания.

SEM изследванията на синтезираните образци показват, че **морфологията** им се характеризира с малки частици с неправилна форма с размер от 40 до 200 nm, които са агрегирани в агрегати с размер от 0.5 до 100 μm . В случай на "template" синтез на интерметални наноразмерни частици с въглероден носител по време на синтеза, **видът на носителя** оказва влияние върху морфологията на синтезираните частици. При използване на **носител графит** се формират частици с неправилна форма, близка до люспестата форма на частиците на графита, които са съ-агрегирани с частиците на носителя. При използване на **носител графит в присъствие на β -циклодекстин** се образуват самостоятелни (изолирани) частици, както и частици, които спонтанно са агрегирани в агрегати, равномерно разпределени в целия обем на образеца.

В случай на **in-situ** получени въглеродни нанокомпозити независимо от използвания носител, морфологията на нанокомпозитните образци с Co-Ni наноразмерни частици се характеризира с по-малки частици, които са агрегирани в резултат на ненаситената им повърхност и съществуващите Ван-деер Ваалсови сили на взаимно привличане, както и на магнитни сили на привличане.

Морфологията на изследваните наноразмерни частици и техните въглеродни композити е типична за сплавни материали. Тази морфология е благоприятна за приложението им като меки феромагнитни материали за био-медицински приложения (доставчици на лекарства за лечение на ракови тумори, HIV и други болести).

Енергийно-дисперсионният (EDS) анализ на синтезираните интерметални наноразмерни частици и техните въглеродни композити за определяне на техния елементен състав **доказва**, че във всички случаи **отношението между металните компоненти (Co:Ni=50:50, 80:20 и 20:80)**, избрано съгласно фазовата диаграма на двукомпонентната Co-Ni система и зададено в изходните реакционни разтвори, **се възпроизвежда с достатъчна точност при синтезираните наноразмерни частици и техните въглеродни композити**. Това отношение не влияе върху морфологията на получените наноразмерни частици, но е **определящо** за формирането на съответните фази съгласно фазовата диаграма на Co-Ni бинарна системи.

Рентгено-дифракционният (XRD) анализ на Co-Ni наноразмерни частици и техните композити с въглеродна матрица **доказва**, че при използваните масови отношения Co:Ni = 50: 50, 80:20 и 20:80, зададени в изходните реакционни разтвори за синтеза на частиците, се образуват **метални фази Co и Ni**, които са в съответствие с фазовата диаграма на двукомпонентната (Co-Ni) система. XRD анализът показва, че **отношението метал-метал е определящо за фазовия състав на синтезираните частици, респ. за формирането на съответните фази, докато използваният носител**

не влияе на фазовия състав. Въглеродният носител влияе върху морфологията на получените наноразмерни частици, респ. на тяхната форма и размер при формирането им, както е отбелязано по-горе.

Формираните метални Co и Ni фази при синтеза на Co-Ni наноразмерни частици и техните въглеродни композити, обуславят меко магнитно поведение на получените наноструктури, което ги прави подходящи за биомедицински приложения

Проведените **изследвания с FTIR спектроскопия** на Co-Ni, Co-Sn и Ni-Sn наноразмерни частици, синтезирани при стайна температура при различни отношения метал-метал, избрани съгласно фазовите диаграми на съответните двукомпонентни (Co-Ni, Co-Sn, Ni-Sn) системи, както и при използване на носител при техния синтез, доказват, че:

- FTIR спектрите се различават по вид, респ. по форма и разположение на регистрираните абсорбционни ивици, което се обуславя от различния елементен състав

- Интензивността на абсорбционните ивици на FTIR спектрите на изследваните образци с еднакъв елементен/химически състав се променя в зависимост от отношението метал-метал, зададено в изходните реакционни разтвори

- Разположението на абсорбционните ивици на FTIR спектрите на изследваните образци с еднакъв химически състав **не се променя** при използването на въглероден носител графит при „template” синтеза на съответните наноразмерни частици

- ИЧ спектроскопията като метод за изследване строежа на веществата е чувствителен метод и по отношение на изследване на наноматериали. С помощта на FTIR спектроскопията успешно са изследвани явленията, протичащи на граничната повърхност на наноматериалите с околното пространство, респ. реакционните разтвори (т. нар. *nanosurface phenomena*).

- На базата на регистрираните абсорбционни ивици при съответните честоти е доказано наличието на VO_3 и VO_4 групи, хидроксидни (OH) групи в H_2O молекули и в различни карбокси групи като COOH , C-OH и CH_2OH групи, характерни за използвания комплексообразувател (лимонена киселина) и използвания по време на синтеза β -циклодекстрин. Установено е наличието и на $\text{C}=\text{C}$ връзки, характерни за графита, използван като носител при “template” синтеза на частиците.

- FTIR спектроскопията е приложена подходящо за изследване на повърхността на синтезираните интерметални (Co-Ni, Co-Sn, Ni-Sn) наноразмерни частици и техните въглеродни нанокompозити, за доказване на създадените химични връзки ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{B}-\text{O}$, $\text{Ni}-\text{O}$, $\text{Co}-\text{O}$) и респективно на базата на техните трептения – доказване на образуваните атомни/молекулни групи, разположени на повърхността на наноразмерните частици и техните въглеродни нанокомпозити.

- Регистрираните в снетите спектри ивици на поглъщане, характеризиращи симетрични и асиметрични валентни и деформационни трептения на създадените химични връзки при съответните честоти потвърждават, че ИЧ спектроскопията е подходящ и прецизен метод за изследване и на наноматериали на базата на Co-Sn и Ni-Sn наноразмерни частици и техни въглеродни нанокомпозити.

ОБОЩЕНИ ИЗВОДИ

На базата на проведените изследвания могат да се направят следните изводи:

1. Използваният **метод на борхидридна редукция** във воден разтвор на соли за синтез на метални (Co, Ni) и интерметални (Co-Ni) наноразмерни частици **е подходящо избран**, тъй като процесът се извършва при стайна температура и атмосферно налягане, а технологичните параметри (концентрация и количество на изходните реакционни разтвори и на редуциращия агент, отношение Co:Ni) могат лесно да бъдат регулирани.

2. Реализиран е **“template” синтез с носител графит**, при което **in situ** са получени **нанокомпозитни материали** с въглеродна матрица и метални (Co, Ni)/интерметални (Co-Ni) наноразмерни частици. **Методът предоставя възможност за създаване на нови наноматериали с подходящи свойства за микроелектрониката и с магнитни свойства за биомедицината.**

3. Използваният **носител графит** освен **като матрица** на получените нанокompозити, служи и **като покритие** на синтезираните наноразмерни частици, което намалява склоността им към агрегиране и предпазва повърхността им от оксидиране.

4. **Графит влияе на морфологията** на частиците при тяхното формиране. Той е подходящ носител по отношение на ниска дисперсност на частиците. Добавянето на β -циклодекстрин към системата частици/графит ограничава агрегирането им. Co-Ni наноразмерни частици, синтезирани с и без носител, имат морфология, типична за сплавни материали.

5. **Отношенията co:ni**, предварително избрани съгласно диаграмата на състояние на двукомпонентната co-ni система, **се запазват с добра точност при синтезираните частици**. Тези отношения не влияят на морфологията на получаваните интерметални наноразмерни частици, но са определящи при формирането на стабилни фази (Co и Ni).

6. Синтезираните интерметални co-ni наноразмерни частици и техните въглеродни нанокompозитни материали се характеризират с **магнитни свойства**, които ги определят като меки магнитни материали, подходящи за биомедицински приложения като доставчици на лекарствта за лекуване на ракови заболявания.

7. С инфрачервената спектроскопия като метод за структурно охарактеризиране молекулите на веществата на базата на положението и интензивността на ивиците на поглъщане, регистрирани на сметите ич спектри, **са изследвани процесите, които протичат на граничната повърхност на наноразмерните частици с реакционния разтвор, носителя и околната среда.** Установено е:

- **създаването на в-о връзки** в vo_3 и vo_4 групи
- **наличието** на ивици, описващи асиметрични валентни и деформационни трептения на **о-н връзки** в хидроксилни (он) групи и в различни карбоксигрупи като соон, с-он и sn_2 -он групи, **наличието на с-н връзки** в sn_2 групи, характерни за използвания комплексообразувател (лимонена киселина) и използвания по време на синтеза β -циклодекстрин.
- **наличието на с=c връзки**, характерни за графита, използван като носител при “template” синтеза на частиците.

НАУЧНИ ПРИНОСИ

1. Проведени са **задълбочени ИЧ спектроскопски изследвания** в средната ИЧ област на спектъра ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) на синтезирани наноматериали (метални/интерметални наноразмерни частици и техни въглеродни нанокompозити). На базата на вида на сметите FTIR спектри (положение и интензивност на ивиците на поглъщане) **са проследени процесите, протичащи на граничната наноповърхност** твърда фаза/твърда фаза (наноразмерни частици/носител), твърда фаза/течна фаза

(наноразмерни частици/реакционен разтвор) и твърда фаза/газова фаза (наноразмерни частици/околна среда), които са в пряка зависимост от условията на синтеза (адсорбция, окисление, редукция, формиране на атомни групи, обвиващи повърхността на металните (Co, Ni)/интерметалните (Co-Ni) наноразмерни частици).

2. **Установени са характеристичните честоти** (вълновите числа), при които се появяват ивици на поглъщане, отнасящи се за различни типове трептения (симетрични и асиметрични валентни, деформационни) на създадените химични връзки в различни атомни групи и структурни единици (като VO_3 , VO_4 , -OH, H_2O , CH_2 , CH_2OH , CO-OH , C-OH , CoO , NiO), покриващи повърхността на наноразмерните частици. Въз основа на сметите ИЧ спектри **са получени резултати** за характеристичните трептения на химичните връзки (като $\text{C}=\text{C}$, C-C , C-H , C-O , B-O , O-H , Me-O , където $\text{Me}=\text{Co}$, Ni) във формираните атомни групи, **които допълват литературните данни** по отношение на наноматериалите.

3. На базата на различния вид на сметите ИЧ спектри (положение и интензивност на абсорбционните ивици) на синтезираните наноматериали е доказано, че **ИЧ спектроскопията** като метод за структурно охарактеризиране на химичните съединения е **чувствителен и точен метод за изследване и на наноматериали**. *Получените данни при ИЧ спектроскопското изследване на повърхностното състояние на синтезираните метални/интерметални наноразмерни материали с достатъчна достоверност могат да се използват и от други изследователи,* занимаващи се с ИЧ спектроскопско охарактеризиране на наноразмерни обекти.

НАУЧНО – ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

I. ОТНОСНО МАГНИТНОТО ПОВЕДЕНИЕ НА ИНТЕРМЕТАЛНИТЕ Co-Ni НАНОРАЗМЕРНИ ЧАСТИЦИ

Доказано е, че синтезираните интерметални Co-Ni наноразмерни частици при отношение $\text{Co:Sn}=50:50$ и $80:20$ съгласно фазовата диаграма на двукомпонентната Co-Ni система на базата на измерената максимална намагнитеност, M_{max} , emu/g и коерцитивна сила, H_c , Oe, **проявяват меко фероманитно поведение**, което ги прави подходящи за приложение в биомедицината като диагностични средства и доставчици на лекарства за лекуване на ракови заболявания, спин и други болести. Магнитните свойства на Co-Ni наноразмерни частици могат да бъдат манипулирани чрез външно магнитно поле, за да нямат вредно въздействие върху биологичните тъкани.

II. ОТНОСНО СИНТЕЗА НА ВЪГЛЕРОДНИ НАНОКОМПОЗИТИ

Получени са ***in situ* нови въглеродни наноконпозити** чрез “template” синтез на метални (Co, Ni)/интерметални (Co-Ni) наноразмерни частици по метода на борхидридната редукция с носител графит, които са подходящи за материали за микроелектрониката и биомедицината.

ПУБЛИКУВАНИ РАБОТИ ПО ДИСЕРТАЦИЯТА

Публикации в научното списание на XTMY – Journal of Chemical Technology and Metallurgy, ISSN1311-7629

1. **I. Zahariev**, E. Hristoforou, I. Markova, Template synthesis and study of Co-Ni core/carbon shell nanoparticles, *J. Chem. Technol. Metal.*, 52, 2 (2017) 400-414, ISSN 1314-7471, ISSN 1341-7978 (on line), <http://dl.uctm.edu/journal> (www.uctm.edu), JSR=0.33.

2. **Ivan Zahariev**, Mehmet Piskin, Emre Karaduman, Dimka Ivanova, Ivania Markova, Ludmil Fachikov, FTIR spectroscopy method for investigation of the Co-Ni

nanoparticle nanosurface phenomena, *J. Chem. Technol Metal*, 52, 5 (2017) 916-928, ISSN 1314-7471, ISSN 1341-7978 (on line), <http://dl.uctm.edu/journal> (www.uctm.edu), JSR=0.33.

3. Ivania Markova, Mehmet Piskin, **Ivan Zahariev**, Dimka Ivanova, Ludmil Fachikov, Evangelis Christoforou, Spectroscopic study of the template synthesized intermetallic (Co-Sn, Ni-Sn, Co-Ni) nanoparticles with a carbon support, *J. Chem. Technol Metal.*, 53, 4 (2018), 729-739. JSR=0.33.

Публикации в специализирани международни издания с импакт фактор

1. (4) I. N. Markova, **I. Z. Zahariev**, M. T. Georgieva, D. Tzankov, D. I. Ivanova, M. B. Piskin, L. B. Fachikov, Influence of the Co:Ni ratio on the properties of Co-Ni nanoparticles and their carbon-containing nanocomposites, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 50 (2017) 95-103. IF=2, 50.

2. (5) **I. Zahariev**, V. Milanova, I. Markova, Nanomaterials based on intermetallic (Co-Sn, Ni-Sn, Co-Ni) nanoparticles investigated by FTIR spectroscopy, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 52 (2017) 70-82, IF 2.5

3. (6) I. N. Markova, M. B. Piskin, **I. Z. Zahariev**, E. Hristoforou, V. L. Milanova, D. I. Ivanova and L. B. Fachikov, Influence of the support on the morphology of Co-Sn, Ni-Sn, Co-Ni nanoparticles synthesized through a borohydride reduction method applying a template technique, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 55 (2018) 82-91, IF=2,17.

УЧАСТИЯ В МЕЖДУНАРОДНИ И НАЦИОНАЛНИ НАУЧНИ ФОРУМИ

I. Участие в Постерните сесии за мади учени, докторанти и студенти в ХТМУ-София

1. Daniela Atanasova Ilkova, **Ivan Zahariev**, Iania Markova, Preparation and characterization of Co, Ni, and Co-Ni nanoparticles, *XIII Постерна сесия за мади учени, докторанти и студенти, Посветена на 100 години от рождението на проф. Кирил Димов*, ХТМУ, София, 20 май 2016 г., Секция 5 Материалознание, Сборник с резюмета, Постер V-9, стр. 111.

2. **Ivan Zahariev** Zahariev, Tihomir Petrov, Ivania Markova, Structural investigations of hybrid carbon coated Co-Ni nanoparticles, *XIII Постерна сесия за мади учени, докторанти и студенти, Посветена на 100 години от рождението на проф. Кирил Димов*, ХТМУ, София, 20 май 2016 г., Секция 5 Материалознание, Сборник с резюмета, Постер V-10, стр. 112.

3. Kostadin Iankov Toskov, **Ivan Zahariev**, Ivania Markova Synthesis and microscopic study of Co-Ni core/carbon shell nanoparticles, *XIII Постерна сесия за мади учени, докторанти и студенти, Посветена на 100 години от рождението на проф. Кирил Димов*, ХТМУ, София, 20 май 2016 г., Секция 5 Материалознание, Сборник с резюмета, Постер V-11, стр. 113.

4. Daniel Asenov, **Ivan Zahariev**, Emre Karaduman, Ivania Markova, Nanomaterials based on intermetallic Co-Ni magnetic nanoparticles for biomedical applications, *14th Poster session for young scientists, PhD doctors and students*, 19 May 2017, UCTM – Sofia, Book of Abstracts, Section VIII, Physico-Mathematical and Technical Sciences, Poster V-III, p. 154.

5. **Ivan Zahariev**, Daniela Ilkova, Kostadin Toskov, Atanas Danailov, Ivania Markova, "Dependence of magnetic properties of alloyed Co-Ni, Co-Sn, Ni-Sn nanopowders on the elemental composition" ("Зависимост на магнитните свойства на сплави Co-Ni, Co-Sn, Ni-Sn наноразмери прахове от елементния състав"), *15th Scientific Poster Session for Young scientists, PhD students and Students*, 23 Mai 2018, UCTM-Sofia, Section V, Materials Science, Poster presentation, Book of Abstract, p. 82 (65 години Химикотехнологичен и металургичен университет, XV Научна постерна сесия за млади

учени, докторанти и студенти, 23 май 2018 г., ХТМУ, София, Секция V, Материалознание, Постер, Книжка с резюмета, стр. 82)

II. Участие в международни и национални научни форуми

1 (6). I. Markova-Deneva, **I. Zahariev**, E. Hristoforou, Template synthesis and study of Co-Ni core/carbon shell nanoparticles, *International Conference on Metallurgy and Materials*, 26-28 September 2016, Sofia (ICMM2016), Book of Program, P24, Poster presentation, p. 23.

2 (7). Emre Karaduman, **I. Zahariev**, I. Markova, Synthesis and investigation of intermetallic Co-Ni nanoparticles and their carbon-containing nanocomposites, *18th Workshop on Nanoscience and Nanotechnology*, 18-19 November 2016, UCTM-Sofia, Topic B - Clusters, nanoparticles, nanocomposites, Book of Program and Abstracts, Poster presentation.

3 (8). Ivania Markova, **Ivan Zahariev**, Milena Georgieva, Dimitar Tzankov, Mehmet Piskin, Emre Karaduman, Nanomaterials based on intermetallic Co-Ni magnetic nanoparticles for biomedical application, *European Advanced Materials Congress (EAMC 2017)*, 22-24 August 2017, Stockholm (Sweden) – Helsinki (Finland), *Program Book, Scientific Program, Poster session, page 19. Proceedings and Abstracts Book, Chapter 3. Nanomaterials and Nanotechnology*, pp. 41-42, www.vbripress.com/eamc, DOI: 10.5185/eamc.2017, Published online by the VBRI Press in 2016.

4 (9). I. Markova, **I. Zahariev**, E. Karaduman, M. Piskin, L. Fachikov, R. Gavrilova, B. Yordanov, D. Ivanova, Influence of the Co:Ni ratio on the properties of Co-Ni nanoparticles and their carbon-containing nanocomposites, *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2017)*, 17-22 September 2017, Thessaloniki/Greece, *Program Book, Scientific Program, Poster session, page 192, Poster 1. Proceedings and Abstracts Book, Area A., Symposium A.1, Carbon-based nanomaterials, Symposium A.1_Poster Presentations, p.1, Table of Content, Extended Abstract, p.4.*

5 (10). I. Markova, **I. Zahariev**, E. Karaduman, L. Fachikov, R. Gavrilova, D. Ivanova, B. Yordanov, M. Piskin, FTIR spectroscopy method for investigation of the Co-Ni nanoparticle nanosurface phenomena, *17th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA 2017)*, 24-29 September 2017, Montpellier, France, *Program Book, Final Scientific Program, Poster session #1, page 66, Abstracts Book, European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis-ECASIA 2017, 24-29 September 2017, Montpellier, France, NAMA-Nanomaterials*, pp. 281/399.

6 (11). **I. Zahariev**, D. Asenov, V. Milanova, I. Markova, Study of the influence of the support on the morphology of alloyed (Co-Sn, Ni-Sn, Co-Ni) nanopowders and their carbon-based nanocomposites, *19th International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology (NANO 2017)*, 24-25 November 2017, UCTM-Sofia, Poster session, Session D-Nanophases in bulk materials, Nanocomposites, Book of Abstracts, Poster D6, p. 74.

Литература

- [1] Peter R. Griffiths, James A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Second Edition, Wiley-Interscience, 2007, ISBN 978-0-471-19404-0.
- [2] B. Stuart, *Modern Infrared Spectroscopy* ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 1996, University of Chichester.
- [4] Barnes A.J., Orville-Thomas W.J. (Eds.) *Vibrational Spectroscopy-Modern Trends*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [6] Barbara Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, ISBN 13 978-0-470-85427-3 (H/B).
- [7] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra in Inorganic and Coordination Compounds*, Third Edition, John Wiley and Sons, New York, 1966.

- [33] I.Markova-Deneva, IR spectroscopy as a method for investigation of nanostructures surface state, *Nanosceince and Nanotechnology*, 7, Heron Press, Sofia (2006) 269-273.
- [34] I. M.-Deneva, K. Alexandrova, I. Dragieva, IR investigations of nanoparticles and nanowires obtained by borohydride reduction method, *Nanoscience and Nanotechnology*, 7, Heron Press, Sofia (2006) 283-286.
- [35] I.M.-Deneva, "FT-IR spectroscopy investigations of nanostructure materials", *Nanoscience and Nanotechnology*, 8, Heron Press, Sofia, Bulgaria (2008) 64-67.
- [37] Horia Chiriac, Anca – Eugenia Moga, Maria Urse, Gigel-Gicu Nedelcu, Preparation and magnetic properties of Ni, Co and Co-Ni nanoparticles for medical applications, *Analele Stintifice ale Universitatii "Al.I.Cuza" DIN IASI*, Tomul XLIX-L, s.1.b.fasc.2 Fisica Starii Condensate (2003-2004) 5-10.
- [38] Jenica Neamtu, Ioana Jitaru, Teodora Malaeru, Gabriela Georgescu, Wilhelm Kappel and Viorel – Virgil Alecu, Synthesis and Properties of Magnetic Nanoparticles with potential Applications in Cancer Diagnostic, *NSTI – Nanotech*, 1 (2005).
- [39] Wanheng Lu, Hongying Yu, Dongbai Sum and Lixiang Lu, Microwave – absorbing properties of Co Ni nanoparticles, *J. Nanoengineering and Nanosystems*, 228, N (2014) 52-56.
- [40] Nisha J. Tharayil, R.Raveendran, Alexander Varghese Vaidyan and P.G.Chithra, Optical, electrical and structural studies of nickel – cobalt oxide nanoparticles, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 15 (2008) 489-496.
- [42] Ling Zang, Rong he, Hong-Chen Gu, Oleic acid coating on the monodisperse magnetic nanoparticles, *Applied Surface Science* (2006), Available online at www.sciencedirect.com, DOI;10.1016/j.apsusc.2006.05.023.
- [43] C. Yu, J.S. Qiu, Preparation and magnetic behavior of carbon-encapsulated cobalt and nickel nanoparticles from starch, *Chemical Engineering research at Science Direct*, 86 (2008) 904-908, journal homepage: www.elsevier.com/locate/cherd.
- [44] Sachil Sharma, N.S. Gajbhiye, R.S. Ningthoujam, Synthesis and self-assembly of monodisperse $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($x = 50, 80$) colloidal nanoparticles by homogenous nucleation, *J. of Colloid and Interface Science*, 351 (2010) 323-329.
- [48] Neamtu, N. Verga – Magnetic Nanoparticles for Magneto – Resonance Imaging and Targeted Drug Delivery Digest, *Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6, 3 (2011) 969-978.
- [49] Ming Jun Hu, Bin Lin, and Shu Hong Yu, Magnetic Field-Induced Solvothermal Synthesis of One-Dimensional Assemblies of Ni-Co Alloy Microstructures, *Nano Res* (2008) 1: 303313, DOI 10.1007/s12274-008-8031-6.
- [50] S. A. Salman, T. Usami, K. Kuroda and M. Okido, Synthesis and Characterization of Cobalt Nanoparticles Using Hydrazine and Citric Acid, *Hindawi Publishing Corporation, J. of Nanotechnology*, (2014) 6 Article ID 525193, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/525193>.
- [66] К. М. Горбунова, А. А. Никифорова, Г. А. Саданов, В. П. Мойсеев, М. В. Иванов, Физикохимические основы процесса химического кобальтирования, *Наука*, 1974, 174-208.