

На правах рукописи



Шатрова Надежда Викторовна

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

Специальность 05.16.08 Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») в 2014–2017 гг.

Научный руководитель:

Кузнецов Денис Валерьевич

кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСиС

Официальные оппоненты:

Головин Юрий Иванович

доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, директор НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «ТГУ имени Г.Р. Державина»

Фёдоров Фёдор Сергеевич

кандидат технических наук, старший научный сотрудник Центра фотоники и квантовых материалов АНО ВПО «Сколковского института науки и технологий»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Рязанский государственный агротехнологический университет имени П. А. Костычева»

Защита состоится «31» мая 2018 г. в 16:30 на заседании Диссертационного совета Д212.132.12 при НИТУ МИСиС по адресу: 110949, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, в аудитории Б-607.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке НИТУ МИСиС по адресу: <http://misis.ru/science/dissertations/2018/3388/>

Автореферат разослан «30» апреля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.А. Гладкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

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

Актуальность работы также подтверждается выполнением ее в соответствии с техническим планом НИОКР университета по проекту «Получение нанопорошка кобальта методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей» в рамках программы поддержки молодых ученых «УМНИК» (срок действия: 2014-2015 гг.).

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

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

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

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

Изучение радиопоглощающей способности наноструктурных микросфер кобальта;

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

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

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

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

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

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

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

Практическая значимость заключается в том, что поглощающая способность наноструктурных микросфер кобальта в СВЧ-диапазоне

перспективна для использования в качестве ферромагнитного наполнителя при разработке радиопоглощающих материалов нового поколения.

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

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

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

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

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

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

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

Результаты исследования токсикологического эффекта наноструктурных кобальтовых микросфер.

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

Апробация результатов работы

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

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

Достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных в диссертационной работе экспериментальных данных подтверждается использованием современного высокоточного оборудования и аттестованных методик исследования, значительным количеством экспериментальных данных и сопоставлением результатов исследования с результатами других авторов.

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

Основное содержание работы.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформированы цель и задачи работы, её научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе проанализированы и обобщены литературные данные по методам получения наноразмерных и наноструктурных материалов на основе кобальта. Внимание акцентировано на методах контроля свойств получаемых кобальтовых материалов, а также на новых областях их применения, и влиянию на живые организмы.

Во второй главе представлены использованные в диссертации методики получения и методы исследования характеристик, полученных наноструктурных микросфер Co_3O_4 и Co .

Получение порошков наноструктурных микросфер кобальта проводили в две стадии. В ходе первой стадии методом пиролиза ультразвуковых растворов солей кобальта получали микросферы Co_3O_4 по реакции: $3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{NO}_2 + \text{O}_2$.

В качестве прекурсора использовали 10 % масс. водный раствор нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Схема установки для получения Co_3O_4 методом ультразвукового распылительного пиролиза представлена на рисунке 1.

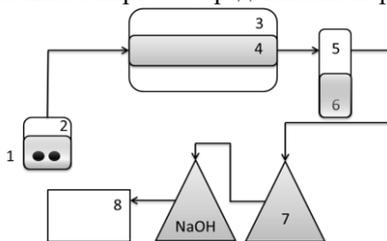


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки для ультразвукового распылительного пиролиза: 1– ультразвуковой генератор, 2 – ёмкость с раствором нитрата кобальта, 3 – печь сопротивления, 4 – кварцевый реактор, 5 – фильтр, 6 – фильтр с микросферами Co_3O_4 , 7 – ёмкость с раствором NaOH , 8 – вакуумный насос

Ультразвуковой генератор Bort BLF-216 (1) помещается в емкость с раствором нитрата кобальта (2), частота генератора находится в диапазоне от 1,7 МГц до 2,2 МГц. Образующийся аэрозоль под действием вакуумного насоса Vacuubrand MZ 2C NT +AK+EK (8) попадает в кварцевый реактор (4) печи сопротивления Nabotherm RT 50/250/13 (3), нагретой до заданной температуры. Далее продукты реакции (уравнение 1) проходят через фильтр (5), на котором оседает порошок Co_3O_4 ; система из колб с раствором щелочи NaOH (7) нейтрализует образующийся в процессе разложения NO_2 : $2\text{NaOH} + \text{NO}_2 = 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

В ходе первой стадии работы методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей из при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С были получены наноструктурные микросферы Co_3O_4 . Температуры пиролиза были выбраны на основании литературных данных и термогравиметрических исследований. Второй стадией являлось восстановление полученных образцов в трубчатой печи Carbolite HZS 12/600E в токе водорода при различных температурах. Водород получали на генераторе САМ-1 с производительностью 32 л/час, для пассивации использовался азот технической чистоты (ГОСТ 9293-74) с остаточным содержанием кислорода до 0.3 %. об.

Для выяснения зависимости характеристик металлического кобальта от температуры пиролиза все образцы Co_3O_4 , полученные при различных температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С были подвергнуты металлизации при 300 °С с выдержкой 60 минут.

Для определения влияния температуры восстановления на морфологию, фазовый состав, размерные характеристики и магнитные свойства образцов наноструктурных микросфер Co_3O_4 , полученных методом ультразвукового распылительного пиролиза при 1000 °С, восстанавливали при температурах 220, 240, 270, 300 и 350 °С с выдержкой от 60 до 115 мин; температурный и временной интервалы были подобраны на основании данных термогравиметрических исследований.

Для изучения влияния способа получения на физико-химические свойства наноструктурного кобальта использовали порошки, полученные плазмохимическим методом, методом химического осаждения и ИК-пиролиза.

Получение нанопорошка кобальта методом ПХС проводилось в струйном плазменном реакторе, генератором термической плазмы служил электродуговой плазмотрон мощностью 20 кВт. В качестве плазмообразующего газа использовалась азотоводородная смесь, металлосодержащего сырья – гидроксид кобальта. Термообработка исходного нанопорошка проводилась в атмосфере водорода при температурах 300, 500, 700, 900 и 1100 °С в течение одного часа.

В случае химического осаждения порошки кобальта получали методом, сочетающим осаждение $\text{Co}(\text{OH})_2$ из растворов нитрата кобальта и последующее восстановление осадка водородом при температурах 200, 300, 400 и 500 °С.

Метод ИК-пиролиза осуществлялся следующим образом. Композиция ПАН/(Co(C₅H₇O₂)₂) была приготовлена путем совместного растворения в диметилформамиде (ДМФА) полимера и соединения металла. Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляла 5 % по массе. Концентрация металла в растворе полимера варьируется от 5 до 20 % по массе. Облучение композита ПАН/(Co(C₅H₇O₂)₂) инфракрасным (ИК)-излучением осуществлялось в лабораторной установке ИК-пиролиза. ИК-отжиг проводился в две стадии: предварительный отжиг на воздухе при T = 150 °C в течение 15 мин и при T = 200 °C 15 мин, затем основной отжиг при T = 500 и 600 °C в атмосфере аргона. Для получения порошка композита состава Co-C проводилось измельчение синтезированного материала в агатовых ступках.

Рентгенодифракционный анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Дифрей 401 с фокусировкой по Брэгга-Брентано, излучение CrK_α, λ = 0,229 нм и на дифрактометре PANanalytical Empugian излучение CuK_α, λ = 0,154 нм.

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

Качественный химический анализ полученных образцов Co проводился с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6480LV, оснащенного приставкой для определения химического состава Oxford Instruments INCA SDD X-MAX.

Измерение удельной поверхности (S_{уд}) промежуточных и конечных продуктов использовали установку NOVA 1200 (метод низкотемпературной адсорбции азота).

Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе SDT Q600 при скорости нагрева 10 %/мин в интервале температур 25 – 1000 °C; исследование процессов разложения и восстановления Co₃O₄ проводили в атмосфере аргона и водорода соответственно.

Распределения частиц по размерам исследовали на лазерном анализаторе Fritsch Analysette-22 Nanotech и Malvern Nano.

Плотности микросфер Co измеряли на пикнометре Quantachrome Ultramicropicnometer 1000.

Магнитные свойства исследовались на вибрационном магнитометре VSM «Lake Shore-7407» в полях до 10 кЭ при комнатной температуре.

Измерение радиопоглощающей способности кобальтовых микросфер проводилось с помощью прибора, состоящего из блока генератора ГКЧ 61, измерителя-индикатора Я2Р-67 и панорамного измерителя Р2-61. Диапазон рабочих частот 8,24 ... 12,05 ГГц.

В третьей главе представлены результаты исследования свойств наноструктурных микросфер Co_3O_4 , полученных методом ультразвукового распылительного пиролиза при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С.

Результаты рентгенофазового анализа показали присутствие одной фазы – Co_3O_4 (рисунок 2).

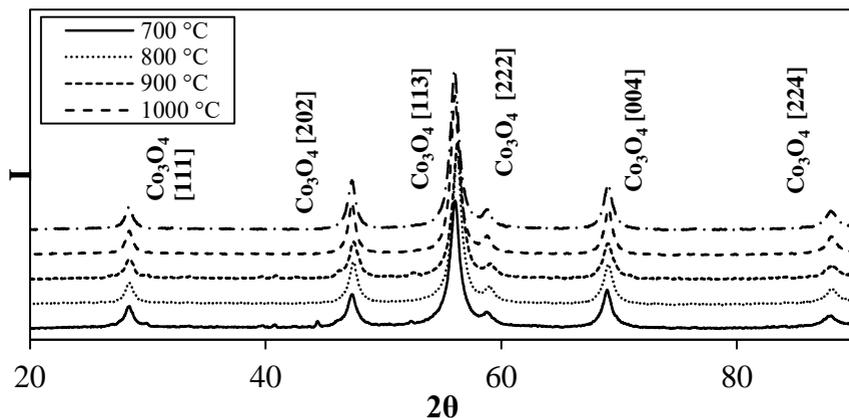


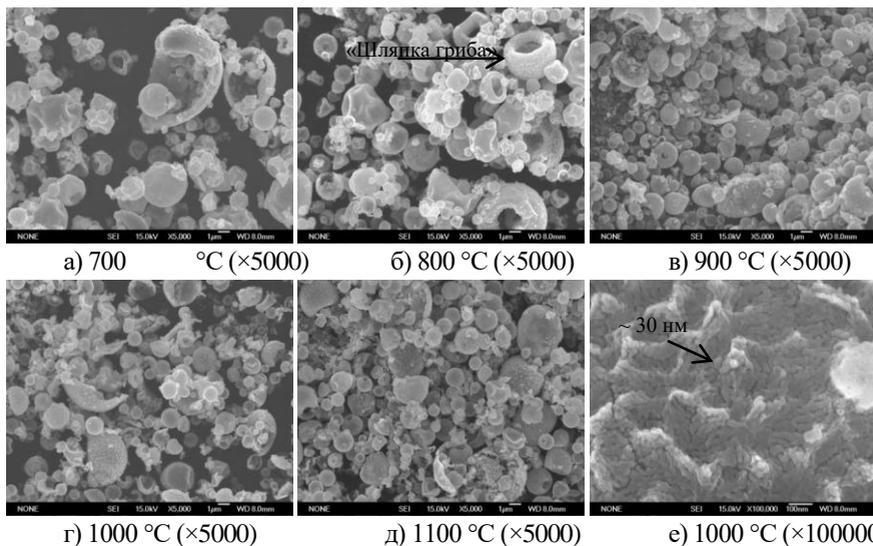
Рисунок 2 – Результаты рентгенодифракционного анализа наноструктурных микросфер Co_3O_4 , полученных при различных температурах методом УРП

Согласно СЭМ, все полученные образцы Co_3O_4 представляют собой полые наноструктурные микросферы размером от 1 до 10 мкм со средним размером ~ 1,5 мкм (рисунок 3), что так же подтверждается данными лазерного анализа (таблица 1).

Таблица 1 – Фазовый состав и характеристики дисперсности образцов Co_3O_4 полученных методом ПУЗА. d_m , мкм – средний диаметр микросфер (СЭМ); d_{cp} , нм – средний диаметр наночастиц, образующих микросферы (СЭМ); $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$ – величина удельной поверхности порошков (БЭТ); $d_{эф}$, нм – эффективный диаметр наночастиц рассчитанный из $S_{уд}$

$T_{урп}$, °С	Фазовый состав	d_m , мкм	d_{cp} , нм	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$d_{эф}$, нм
700	Co_3O_4	1,6	80	11,2	88
800	Co_3O_4	1,5	28	29,3	33
900	Co_3O_4	1,4	32	24,6	40
1000	Co_3O_4	1,5	20	29,5	34
1100	Co_3O_4	1,4	27	36,8	27

При увеличении $\times 5000$ видно, что порошки Co_3O_4 представляют собой полые микросферы разного диаметра. Форма микросфер близка к сферической, однако, на изображениях присутствуют искаженные микросферы, имеющие форму «шляпки гриба», хорошо заметные при более низких температурах пиролиза (Nandiyanto, 2011). С ростом температуры пиролиза форма микросфер приближается к сферической.



а) 700 °С (×5000)

б) 800 °С (×5000)

в) 900 °С (×5000)

г) 1000 °С (×5000)

д) 1100 °С (×5000)

е) 1000 °С (×100000)

Рисунок 3 –СЭМ микрофотографии образцов Co_3O_4 полученных методом УРП при различных температурах

Изменение параметров получения микросфер, связанных с особенностями теплопереноса в ходе синтеза, приводит к различной морфологии конечных продуктов. В частности, сферические частицы образуются, если скорость испарения и, соответственно, затвердевания частиц достаточно высока, и их поверхность не успевает деформироваться.

При увеличении $\times 100000$ видно, что средний арифметический диаметр d_p частиц, из которых состоят стенки микросфер, в зависимости от температуры пиролиза находится в диапазоне от 20 до 80 нм, что подтверждается анализом распределения частиц по размерам методом секущей и данными анализа удельной поверхности (таблица 1). С увеличением температуры пиролиза размер наночастиц имеет тенденцию к уменьшению, что может быть связано с тем, что при повышении температуры происходит увеличение скорости образования зародышей, опережающее их рост. Соответственно наблюдается уменьшение эффективного диаметра частиц.

Геометрический диаметр d_r образующихся микросфер был рассчитан из простого соотношения (Vehring, 2007):

$$d_r = \sqrt[3]{\frac{c_F}{c_P} d_D}$$

Где c_F – концентрация исходного раствора (1,08 г/см³), ρ_P – плотность полученного Co_3O_4 (~ 2,8 г/см³ для всех образцов); d_D – диаметр капли аэрозоля (~ 2,0 мкм для раствора заданной концентрации).

В данной работе для расчета предложено использовать плотность материала ρ_p , измеренную пикнометрическим методом. Расчетное значение d_c составило 1,5 мкм, что хорошо соотносится в пределах ошибки с результатами сканирующей электронной микроскопии.

С целью выбора оптимальных условий второй стадии получения металлического кобальта проводили термогравиметрические исследования полученных образцов Co_3O_4 (таблица 2). Разложение протекало в три этапа.

Таблица 2 – Результаты термогравиметрического исследования процессов разложения Co_3O_4 , полученного методом УРП

$T_{\text{УРП}}$, °C	$T_{\text{дег}}$, °C	Δm_1 , %	$T_{\text{Co(No}_3)_2}$, °C	Δm_2 , %	$T_{\text{разл}}$, °C	T_{max} <i>разл.</i> , °C	v_{max} <i>мг/мин</i>	Δm_3 , %	$\Sigma \Delta m$, %
700	25 – 200	7,4	200 – 650	6,5	650	810	0,05	6,1	20,0
800	25 – 200	2,9	200 – 650	3,4	650	840	0,26	6,2	12,6
900	25 – 200	2,5	200 – 650	3,4	650	825	0,20	5,1	12,5
1000	25 – 200	2,3	200 – 650	3,5	650	830	0,13	6,3	12,2
1100	25 – 200	2,1	200 – 650	2,5	650	855	0,41	6,3	10,8

$T_{\text{дег}}$, $T_{\text{Co(No}_3)_2}$, $T_{\text{разл}}$ – температурные интервалы дегидратации адсорбированной воды, разложения $\text{Co(No}_3)_2$ и Co_3O_4 до CoO , соответственно.

Максимальная потеря массы наблюдалась у образца Co_3O_4 (700) и составила 20 % от исходной массы навески. Данный образец содержал максимальное количество остаточной соли – 6,5 %, что почти в два раза больше, чем в других образцах, т.е. температура 700 °C недостаточна для полного разложения нитрата кобальта. Минимальная потеря массы наблюдалась у образца Co_3O_4 (1100) и составляла 11 %.

На рисунке 4 приведены результаты термогравиметрических (ТГ) исследований восстановления в водороде образцов Co_3O_4 . В условиях линейного нагрева восстановление проходило в несколько этапов, среди которых можно выделить удаление адсорбированной воды в интервале температур от 30 до 150 °C, разложение остаточной соли (200 – 300 °C), восстановление Co_3O_4 до CoO (для всех образцов ~280 °C) и последующее восстановление CoO до Co (от 250 до 390 °C). Суммарная потеря массы составляла от 38 до 29 %. Максимальная потеря воды наблюдалась у образца Co_3O_4 700 °C – 14, %, минимальная у Co_3O_4 1100 °C – 4,5 %.

С целью выявления оптимальных условий восстановления образца, полученного пиролизом при 1000 °C проводили его металлизацию при температурах 220, 240, 270, 300 и 350 °C и времени выдержки 90 мин. Из полученных данных следует, что для образцов, восстановленных при температурах 270, 300 и 350 для полного восстановления достаточно 40 минут, в то время как для температуры 240 градусов требуется 85 минут, а при 220 градусах образец не был восстановлен полностью при 90 мин. Рентгенофазовый анализ

после ТГ показал, что у образцов восстановленных при температурах выше 240 °С присутствуют только пики, относящиеся к металлическому кобальту, в то время как в образца, восстановленном при 220 °С наблюдаются пики, относящиеся к фазам CoO и Co₃O₄.

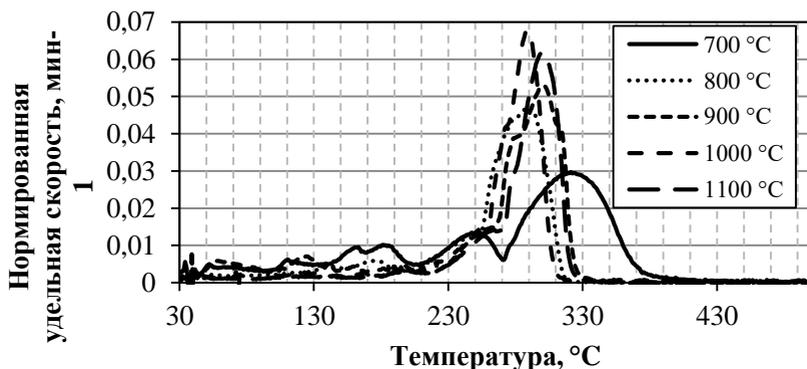


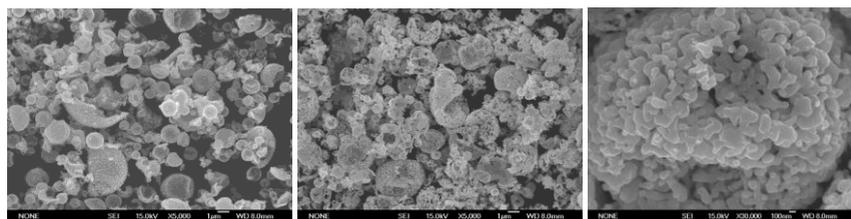
Рисунок 4 – Зависимость изменения удельной скорости потери массы образцами наноструктурных микросфер Co₃O₄ от температуры восстановления

На основании данных СЭМ и ТГ температура 1000 °С выбрана в качестве оптимальной для проведения экспериментов по синтезу методом УРП наноструктурных порошков кобальта.

В четвертой главе представлены результаты исследования свойств наноструктурных микросфер кобальта, полученных восстановлением микросфер Co₃O₄ в токе водорода. Проведено сравнение физико-химических и магнитных свойств микросфер Co с образцами, полученными плазмохимическим методом (ПХ), методом химического осаждения (ХО) и ИК-пиролизом (ИКП).

После восстановления при 300 °С в материале наблюдалось присутствие наноструктурных микросфер (рисунок 5). Результаты микроскопических исследований показали, что форма частиц кобальта, восстановленного из Co₃O₄, близка к сферической, частицы собраны в агрегаты, которые, в свою очередь, повторяют форму капель исходного аэрозоля. Проведена оценка среднего размера восстановленных микросфер и установлено, что он остается приблизительно равным размеру микросфер исходного оксида (таблица 3).

Показано, что температура пиролиза на размер частиц после восстановления практически не влияет (таблица 3). В то же время, при повышении температуры восстановления средний размер частиц, составляющих стенки микросфер, увеличивается от десятков до сотен нанометров.

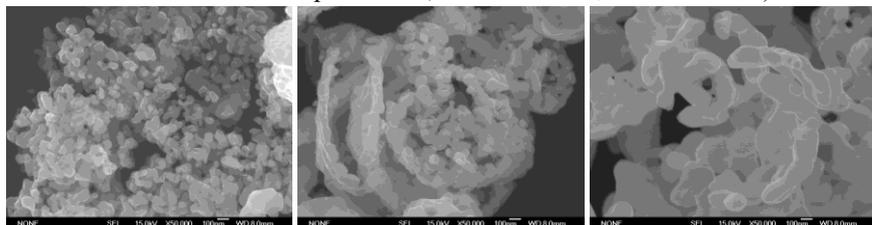


а)

б)

в)

Рисунок 5 – СЭМ-изображения: а) оксида кобальта Co_3O_4 , полученного методом УРП при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ($\times 5000$), б, в) наноструктурного порошка Co , восстановленного из оксида при $300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\times 5000$ и $\times 30000$, соответственно)



а)

б)

в)

Рисунок 6 – СЭМ-изображения ($\times 50000$) микросфер Co , восстановленных из Co_3O_4 при температурах а) 240 , б) 270 и в) $350\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 3 – Результаты исследования микросфер кобальта, восстановленных из Co_3O_4

$T_{\text{получ}} \text{ (УРП)},\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{восст.}},\text{ }^\circ\text{C}$	$\% \beta$	$D_{\text{ср}},\text{ нм}$	$D_{\text{об}},\text{ нм}$	$D_{\text{окр}},\text{ нм}$
700	300	20	96	100	91
800		20,5	95	100	76
900		26	83	87	60
1000		26	101	106	76
1100		23,6	94	98	77
1000	220	20	47	49	56
	240	20	50	52	49
	270	21	59	62	50
	350	29	127	134	77

При повышении температуры восстановления средний арифметический диаметр $D_{\text{ср}}$, частиц увеличивался от 47 до 127 нм, средний объемный диаметр $D_{\text{об}}$ – от 49 до 134 нм, а средний взвешенный объемный диаметр от 53 до 147 нм (таблица 3). Небольшие различия между вышеуказанными диаметрами свидетельствуют о незначительной полидисперсности наночастиц, образующих микросферы. Элементный анализ с помощью рентгенофлуоресцентной приставки показал, что для всех образцов на снимках присутствует только кобальт.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что во всех восстановленных образцах присутствуют две фазы: ГПУ($\alpha\text{-Co}$) и ГЦК ($\beta\text{-Co}$). Для определения количества фазы $\beta\text{-Co}$ было проанализировано соотношение интенсивностей двух

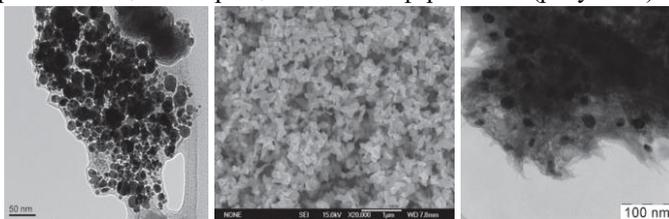
пиков: с индексом 100 (чистый α -Co), и второго пика, представляющего сумму рефлексов [002] от α -Co и [111] от β -Co. С ростом температуры восстановления интенсивность первого пика не менялась, а интенсивность второго пика увеличивалась, что свидетельствует о росте количества β -фазы.

Как известно, α -Co при комнатной температуре является стабильным, в то время, как β -Co формируется в массивных образцах при температурах выше 420°C , но в тоже время для наночастиц диаметра ~ 30 нм характерно существование только β -Co. В данной работе β -фаза наблюдалась уже при температуре 220°C , размер частиц образца при этом ~ 50 нм. Можно предположить, что образование β -фазы в этом случае происходило на частицах Co_3O_4 диаметром менее 30 нм, находящихся на поверхности микросфер (рисунок 3е).

По данным рентгеновской дифрактометрии был проведен расчёт размеров областей когерентного рассеяния $D_{\text{окр}}$ (таблица 3), находившийся для всех образцов в диапазоне от 56 до 91 нм.

Петли гистерезиса у образцов, полученных при разных температурах пиролиза и восстановленных при 300°C , имели ферромагнитный характер. С ростом размера частиц значения коэрцитивной силы H_c уменьшались (таблица 4), что может быть связано с увеличением числа магнитных доменов.

Характеристики дисперсности и магнитные свойства образцов, используемых в работе для сравнения, приведены в таблице 4. Форма наноструктурных частиц всех образцов близка к сферической (рисунок 7).



а)

б)

в)

Рисунок 7 – ПЭМ и СЭМ образцов Co, полученных при методами а) плазмохимического синтеза (исходный), б) химического осаждения (300°C) и в) ИК-пиролиза (500°C , 25 мин)

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

Таблица 4 – Размерные характеристики и магнитные свойства наноструктурных порошков кобальта, полученные различными методами

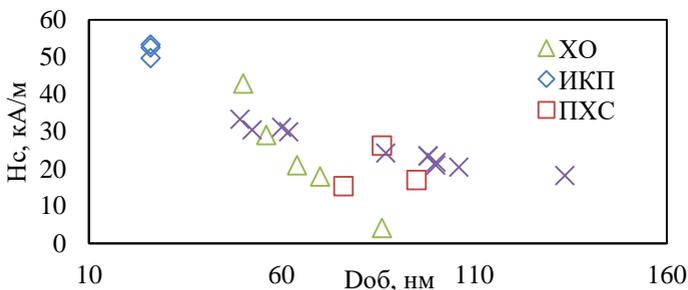
Метод получения	Т _{термооб} р, °С	β -Со	Фазовый состав	D _{об} , нм	D _{порр} , нм	Число ОКР в частиц	H _c , кА/м(Э)	M _c , А·м ² /кг	J _s (Мл/Мс)	
Плазмохимический метод (ПХ)	Исходный	83	α , β	76	29	1	29,0(273)	88,0	0,045	
	300	88	α , β	86	28	2	27,9(263,1)	129,3	0,069	
	500	82	α , β	95	25	4	32,4(305)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

Средние линейные и средний объемный размеры частиц всех образцов увеличивались с ростом температуры термообработки. Кроме того, наблюдалось увеличение среднего размера областей когерентного рассеяния с ростом температуры дополнительной термообработки в случае ПХ или восстановления в случае ХО и УРП.

Значения коэрцитивной силы в большинстве случаев снижались с ростом температуры термообработки и ростом среднего размера кобальтовых частиц. Для образцов, полученных методом ИКП характерен средний диаметр частиц менее 30

нм, сравнительно низкие значения намагниченности насыщения и коэрцитивная сила порядка 60 кА/м. Коэффициент прямоугольности M_r/M_s при этом достигал значения, близкого к максимально возможному для произвольно ориентированных частиц – 0,45.

Сводный график зависимости коэрцитивной силы от среднего объемного диаметра образцов металлического кобальта (рисунок 8), полученных различными методами подтверждает, что вне зависимости от метода получения наноструктурных частиц кобальта существует связь между размером частиц и коэрцитивной силой.



нДж/м, $\mu_0=1,25$ мкН/м. В этом случае критический радиус однодоменности для ГЦК кобальта равен 10 нм, а диаметр, соответственно – 20 нм. Полученные значения коэрцитивной силы (рисунок 8) для изучаемых образцов хорошо согласуются с проведенными расчетами R_c . Значение критического радиуса однодоменности свидетельствует о том, что частицы, полученные методами УРП, ХО и ПХС находятся в многодоменном состоянии, где зависимость коэрцитивной силы от диаметра описывается как $1/d$.

В результате проведенных исследований установлено, что во всех исследованных порошках форма наночастиц близка к сферической; показано, что дисперсные характеристики, фазовый состав и магнитные свойства нанопорошков обусловлены методом и условиями получения; взаимозаменяемость изученных нанопорошков в технологических цепочках невозможна.

Анализ результатов измерений радиопоглощающей способности микросфер Co показал, что микросферы кобальта способны поглощать электромагнитное излучение в заданном диапазоне частот (рисунок 9).

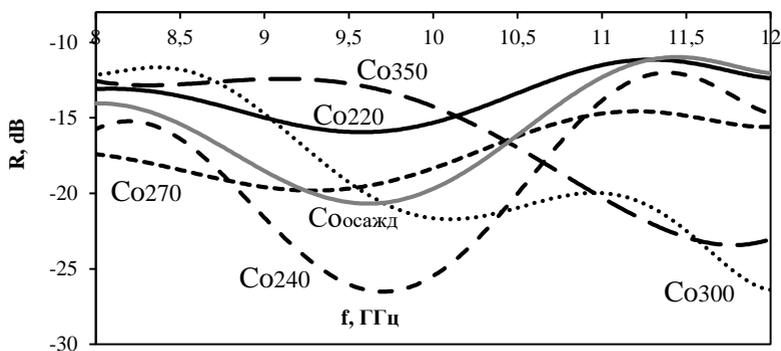


Рисунок 9 – Частотная зависимость коэффициента поглощения микросфер кобальта, полученных при разных температурах восстановления

Для микросфер, полученных при различных температурах восстановления, максимальное поглощение наблюдается при разных частотах. Например, для образцов Co_{220} и Co_{240} максимум поглощения наблюдался при 9,7 ГГц и составил -16 и -27 dB, соответственно, для образца Co_{350} максимум поглощения наблюдался при 11,3 ГГц и составил -24 dB, а образец Co_{300} имеет два минимума поглощения – при 10 и 11,7 ГГц, -22 и -27 dB, соответственно. Возникновение второго пика обуславливается появлением более крупных частиц (100 – 130 нм). По-видимому, в образце одновременно существуют две фракции, что особенно хорошо видно для образца Co_{300} , тогда, согласно уравнению для определения резонансной частоты, вклад от последнего множителя уменьшается, и резонансная частота, соответственно, растет: $\omega_0 = \gamma(H_0 + \frac{K_1}{2M_s} - 4\pi M_s \varphi_{NP})$, (ω_0 – резонансная

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

Коэффициент поглощения растет вследствие магнитных потерь, возникающих за счет ряда факторов, включающих потери на перемагничивание, резонансные явления и превращение электромагнитной энергии в тепло. Полученные результаты можно объяснить различным размером частиц, образующих стенки микросфер, различным числом ОКР и доменов в частице, а также различным фазовым составом образцов и магнитными свойствами образцов и как следствие различным взаимодействием образцов с электромагнитным излучением.

Таким образом, кобальтовые микросферы являются перспективным материалом для разработки радиопоглощающих материалов и покрытий: благодаря различным частотным характеристикам образцов, которые можно регулировать путем изменения температурных условий их получения, также при комбинации микросфер, восстановленных при различных температурах, можно получить материал с широким диапазоном поглощения, например, для использования в беззубых камерах.

В пятой главе исследовали биобезопасность полученных кобальтсодержащих порошков. Было изучено влияние наноструктурного кобальта на показатели всхожести и развития проростков пшеницы озимой (*Triticum aestivum*), а также оценены токсические эффекты наноструктурного кобальта и его влияние на показатели крови лабораторных мышей линии BALB/c.

Для исследования влияния кобальтсодержащих наночастиц на пшеницу были отобраны образцы микросфер кобальта, полученные методом УРП при температуре 1000 °С с последующим восстановлением при 220, 270 и 350 °С (образцы Co_{220} , Co_{270} и Co_{350} соответственно). Для сравнения использовали наноструктурные образцы кобальта: Co_3O_4 , полученный методом УРП при температуре 1000 °С (Co_3O_4) и образец, полученный методом осаждения (Co осажденный). Помимо этого, для оценки влияния других форм кобальта, использовались гидроксид кобальта $Co(OH)_2$, хлорид кобальта $CoCl_2$ и образец кобальта в виде порошка микронных размеров (макроформа).

В таблице 6 показаны результаты исследования влияния наночастиц кобальта, оксида кобальта, гидроксида кобальта и хлорида кобальта на показатели всхожести семян пшеницы.

Добавление кобальта в культивационную среду оказывало различное влияние на всхожесть семян пшеницы в зависимости от типа образцов. Максимальный положительный эффект отмечался при внесении наноструктурного кобальта – варианты Co_{220} , Co_{270} , Co_{350} и Co осажденный. Так в группе Co_{220} зафиксировано увеличение всхожести на 4% при 0,01 г/л; в группе Co_{270} показатель был выше контрольного на 3,8 % при 0,1 г/л; добавление Co_{350} в той же концентрации (0,1 г/л) повлекло увеличение всхожести на 5%. В варианте с Co , полученным методом осаждения – показатель увеличился почти на 3% при 0,1 г/л.

Таблица 6 – Результаты определения всхожести семян пшеницы

Концентрация, г/л	Всхожесть, %		
	0,01	0,1	1
<i>Контроль</i>	86,0 ± 2,8	86,0 ± 2,8	86,0 ± 2,8
Co(OH) ₂	64,2 ± 1,9	78,4 ± 2,1	87,7 ± 1,15
Co (макроформа)	76,5 ± 1,6	63,3 ± 1,15	83,4 ± 2,3
CoCl ₂	65,1 ± 2,5	83,4 ± 1,9	65,5 ± 2,0
Co ₂₂₀	90,4 ± 1,8	81,6 ± 1,9	78,4 ± 2,8
Co ₂₇₀	83,7 ± 2,7	89,8 ± 2,3	72,1 ± 1,5
Co ₃₅₀	85,1 ± 1,2	91,1 ± 1,4	76,3 ± 1,8
Co ₃ O ₄	74,9 ± 2,4	78,4 ± 2,6	70,1 ± 1,2
Co осажденный	81,9 ± 1,1	88,6 ± 3,0	81,1 ± 2,6

Концентрация кобальта 1 г/л во всех случаях кроме Co(OH)₂ подавляла всхожесть семян. Кроме того, необходимо отметить, что наноструктурный оксид кобальта при всех исследуемых концентрациях оказал небольшое ингибирующее действие на исследуемый показатель.

Морфологические данные проростков являются одними из основных показателей, определяющих жизнеспособность семян. В таблице 7 представлены результаты определения длины проростков и корней пшеницы.

Показано, что при концентрации 0,01 г/л у всех образцов наноструктурного кобальта наблюдалось существенное увеличение длины стебля по сравнению с контрольным образцом.

Таблица 7 – Длина стеблей и корней у исследуемых образцов

Концентрация, г/л	Длина стеблей, см			Длина корней, см		
	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1
<i>Контроль</i>	8,2 ± 0,5	8,2 ± 0,5	8,2 ± 0,5	6,0 ± 0,5	6,0 ± 0,5	6,0 ± 0,5
Co(OH) ₂	9,0 ± 0,4	10,0 ± 0,9	8,2 ± 0,2	4,2 ± 1,0	4,9 ± 0,95	2,3 ± 0,3
Co (макроформа)	13,1 ± 0,5	4,4 ± 1,5	4,5 ± 0,6	5,7 ± 0,25	5,6 ± 0,35	4,3 ± 0,1
CoCl ₂	9,5 ± 0,4	9,0 ± 0,2	2,3 ± 0,1	5,3 ± 0,3	4,3 ± 0,15	1,2 ± 0,1
Co ₂₂₀	10,3 ± 0,1	10,6 ± 0,1	5,8 ± 0,5	6,1 ± 0,04	6,6 ± 0,1	2,4 ± 0,2
Co ₂₇₀	12,7 ± 1,7	8,6 ± 0,1	2,0 ± 0,1	5,9 ± 0,3	4,9 ± 0,7	2,4 ± 0,07
Co ₃₅₀	9,7 ± 0,5	8,6 ± 0,1	5,5 ± 0,6	5,4 ± 0,15	5,5 ± 0,2	2,3 ± 0,4
Co ₃ O ₄	6,1 ± 1,4	5,0 ± 0,8	5,5 ± 0,6	5,3 ± 0,5	4,9 ± 0,2	2,0 ± 0,3
Co осажденный	10,5 ± 0,25	10,0 ± 1,1	4,1 ± 0,5	4,7 ± 0,4	4,9 ± 0,1	2,2 ± 0,3

При концентрации 0,1 г/л у всех образцов кроме Co в макроформе и Co₃O₄ так же отмечалось увеличение значения длины стебля. Однако, при концентрации 1 г/л у всех образцов кроме Co(OH)₂ наблюдалось существенное уменьшение длины

стебля по сравнению с контрольным образцом. Таким образом, концентрации кобальта выше 1 г/л обладают токсическим эффектом, в то время как концентрации ниже 1 г/л стимулируют рост стеблей пшеницы.

Из таблицы 7 видно, что при всех концентрациях кобальта у всех образцов, кроме Co₂₂₀ при дозах 0,01 и 0,1 г/л наблюдалось уменьшение значения длины корня по сравнению с контролем. При концентрации кобальта 1 г/л во всех случаях отмечено существенное ингибирование роста корневой системе, минимальные показатели отмечены в группе кобальта в макроформе – уменьшение относительно контроля в 5 раз, что может быть связано с тем, что кобальт влияет на водный потенциал и интенсивность транспирации.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что все образцы наноструктурных микросфер кобальта, полученных методом УРП, и образец кобальта, полученный методом осаждения в концентрациях 0,01 и 0,1 г/л в большинстве случаев, оказали стимулирующее действие на всхожесть и прирост стеблей. В случае с длиной корней, для этих образцов не зафиксировано существенного подавления в тех же концентрациях.

В то же время, при концентрации кобальта 1 г/л для показателей отмечалось токсическое действие на показатели всхожести, длины корней и стеблей.

Что касается других образцов, используемых для сравнения, то в целом для них не зафиксировано таких значимых положительных эффектов как в низкой и средней концентрации, так и в высокой. Похожие результаты были получены при предпосевной обработке семян пшеницы яровой наночастицами кобальта, полученных методом осаждения (Куцкир, 2014).

Кобальт считается необходимым микроэлементом для высших растений, несмотря на отсутствие доказательств прямой роли в их метаболизме. Кобальт взаимодействует с другими элементами в растениях, вызывая как конкурентное поглощение и ингибирование функций, так и взаимную активацию, что в итоге оказывает влияние на развитие различных частей растений. Кроме того, кобальт входит в состав ферментов (декарбоксилаза, супероксидсмутаза), принимающих непосредственное участие в биосинтезе углеводов.

Отмеченные в данной работе эффекты могут быть связаны с тем, что кобальт тесно связан с различными процессами роста и развития растений. Одним из таких процессов является процесс, при котором стебель растения растёт, а колеоптиле (первый после семядоли лист злаков) удлиняется. Эти две функции способствуют как общему росту растения, так и доступности для абсорбции растением CO₂. Кобальт накапливается в корнях высших растений намного больше, чем в побегах, что может объяснить тот факт, что в данной работе при более высоких концентрациях кобальта наблюдалось значительное ингибирование корней пшеницы вследствие окислительного стресса.

При оценке токсического действия на мышей линии BALB/c использовали наночастицы кобальта, полученные ультразвуковым распылительным пиролизом (УРП) с последующим восстановлением при температурах: 220 °С, 270, 300 и 350

°С. В каждой экспериментальной группе животных было по 10 мышей. Взвеси образцов кобальта вводили животным внутрижелудочно через зонд натошак в объеме 0,5 мл. Каждый образец вводили в дозах 5 мкг/кг и 50 мг/кг в виде суспензии в реополиглокине (2 мкг на 20 мл и 20 мг на 20 мл, соответственно). Доза 5 мкг/кг выбрана согласно суточной потребности кобальта в пересчете на 14 суток, доза 50 мг/кг согласно классификации ГОСТ 12.1.007–76 и DL₅₀.

Контрольной группе животных вводили аналогичную дозу реополиглокина аналогичным способом. На 14-е сутки эксперимента мышей подвергали эвтаназии с использованием хлороформа. В таблице 9 приведены результаты исследования основных показателей крови.

Таблица 9 – Влияние наноструктурных микросфер кобальта на организм белых мышей, зависимо от температуры восстановления Co.

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

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

В начале эксперимента масса всех животных составляла 20 г. В конце эксперимента масса тела мышей, в группах 1, 2 и 4 не уступала этому показателю контроля, а у животных, которым вводили препараты в дозе 50 мг/кг – для групп 1, 2 и 4 была даже выше. Максимальный набор массы для обеих доз кобальта наблюдался в группе 2 – 23 и 24 г для доз 5 мкг/кг и 50 мг/кг соответственно.

Наилучшие показатели крови белых мышей были отмечены при введении наноструктурных микросфер Co₂₇₀ и Co₃₅₀ °С в дозе 50 мг/кг массы тела. Количество красных кровяных телец в крови мышей, получивших эти образцы, после эксперимента было, соответственно, на 7 % (p<0,001; p<0,001), а концентрация гемоглобина – на 15 и 11 % выше (p<0,001; p<0,001), чем в контроле.

Увеличение среднего объёма эритроцитов крови по сравнению с контролем указывало на поступление в кровеносное русло молодых красных клеток крови. Это свидетельствует о эритроцитостимулирующем эффекте вышеуказанных наноматериалов.

Кроме того, количество гемиглобина (метгемоглобина), в крови животных, получивших наноструктурированный кобальт, было существенно меньше контроля

в группах 2 и 4 ($p < 0,01$; $p < 0,05$), что указывало на отсутствие какого-либо токсического влияния образцов Co_{270} и Co_{350} на организм белых мышей.

Показатели среднего объема эритроцитов $СОЕ'$ и содержание гемоглобина в эритроците $СГЭ''$ свидетельствовало о стимуляции эритроцитопоэза, вследствие чего в кровь из костного мозга поступали молодые формы эритроцитов, имеющие больший объем, чем зрелые и старые клетки.

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

Подобные положительные результаты исследования крови скорее всего связаны с тем, что кобальт входит не только в состав незаменимого витамина B12, но и является необходимым микроэлементом, стимулирующим выработку ферментов, поэтому дополнительное введение кобальта в биодоступной форме в организм мышей простимулировало эритроцитопоэз, в том числе вследствие активации индуцируемого гипоксией фактора (Моргулис, 2012).

Таким образом, исследования дозы наноструктурного кобальта 50 мг/кг, превышающей в 100 000 раз дневную потребность животных, составляющую, в свою очередь до 0,5 мг/кг, показали, что кобальт, полученный методом УРП не вызывает патологических изменений в организме мышей, не является токсичным в заданной дозе. Кроме того, кобальт оказал стимулирующий эффект на прирост массы тела и эритроцитопоэз белых мышей, что подтверждает данные о необходимости этого элемента в определенных дозах в питании животных и его кровяных свойствах, а также возможности использования малых доз наноструктурного кобальта для кормления сельскохозяйственных животных.

ВЫВОДЫ

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

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

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

4. Исследовано влияние способа получения на морфологию, дисперсность, фазовый состав и магнитные характеристики металлического кобальта. Проведено

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

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

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

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

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ

1. Shatrova, N., Yudin, A., Levina, V., Dzidziguri, E., Kuznetsov, D., Perov, N., & Issi, J. Elaboration, characterization and magnetic properties of cobalt nanoparticles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis followed by hydrogen reduction / N. Shatrova, A. Yudin, V. Levina, E. Dzidziguri, D. Kuznetsov, N. Perov, J. Issi // *Materials Research Bulletin*. – 2017 86. – pp.80-87.

2. Shatrova, N., Yudin, A., Levina V., A. Novakova, V., Dzidziguri, E., Kuznetsov, D., Perov, N., & Issi, J. Characteristics of Co_3O_4 and cobalt nanostructured microspheres: Morphology, structure, reduction process, and magnetic properties / N. Shatrova, A. Yudin, A. Levina, V. Novakova, E. Dzidziguri, D. Kuznetsov, N. Perov, J. Issi // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – 99. – pp.189–195.

3. Новакова, А., Должикова, А.В., Шатрова, Н.В., Левина, В.В. Структура частиц металлического кобальта, формирующихся при восстановлении микросфер Co_3O_4 , полученных методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей / А. Новакова, А. В. Должикова, Н.В. Шатрова, В.В.Левина // *Вестник Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, серия 3: Физика, астрономия*. — 2017. — № 4. — С. 22–26.

4. Дзидзигури, Э.Л., Карпачёва, Г.П., Перов, Н.С., Самохин, А.В., Шатрова, Н.В. Влияние способа получения на свойства нанопорошков кобальта / Э.Л. Дзидзигури, Г.П. Карпачёва, Н.С. Перов, А.В. Самохин, Н.В. Шатрова // *Известия Томского политехнического университета*. – 2014. – Т. 324. № 3. – с. 7-15