

Айдемир Т.¹, Кыдралиева К.А.¹, Джардималиева Г.И.²

¹ Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) «МАИ»,
125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д.4

² Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская область, г. Черноголовка,
проспект академика Семенова, 1

E-mail: rumit@live.ru

АННОТАЦИЯ

Изучены строение и свойства металлосодержащих нанокомпозитов, получаемых в ходе термических превращений Fe(III)Co(II)-акрилатных комплексов. Показано, что термические превращения исследуемых комплексов включают стадии дегидратации, твердофазной полимеризации и декарбонизации формирующегося металлополимера. Твердофазным продуктом термического превращения комплексов являются металлосодержащие наночастицы, стабилизированные карбонизованной полимерной матрицей. Кристаллическими наноструктурированными фазами являются Fe₃O₄, CoFe₂O₄ и CoO. Средний размер кристаллитов 10 нм. Изучены магнитные свойства полученных нанокомпозитов. Гистерезисные петли, измеренные при температурах ниже 200 К являются открытыми и сдвинуты в отрицательное поле. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность равны 0.18 Т и 15.5 мТ, соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные материалы на основе наноразмерных частиц находят широкое применение в прецизионных системах различных областей химии, физики, медицины и авиакосмической отрасли, что также стимулирует дальнейшие исследования целого ряда теоретических и практически значимых проблем в этой области. Разработан оригинальный подход, заключающийся в совмещении синтеза наноразмерных частиц металла и стабилизирующей их полимерной оболочки *in situ*, основанный на реакциях гомо- и сополимеризации МСМ в твердой фазе и последующем контролируемом термолизе формирующихся металлополимеров.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Исследовано термическое разложение (метод полимер-опосредованного синтеза) сокристаллизатного комплекса [Fe₃O(CH₂CHCOO)₆OH][Co(CH₂CHCOO)₂]_{1,5}·3H₂O с атомным соотношением Fe :Co= 2:1. Состав, структура и магнитные свойства проанализированы для продуктов, полученных при разных температурах.

Анализ показал, что железо- и кобальт-содержащие частицы характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы и магнитной восприимчивости, например, для магнетита Fe₃O₄ намагниченность насыщения (σ_s, M_s) составляет 92 эме·г⁻¹, а для γ-Fe₂O₃ — 74 эме·г⁻¹, величина коэрцитивной силы для анизотропных наночастиц последнего составляет от 200 до 400 Э [1]. Анализ микроструктуры образцов проводился на трансмиссионном электронном микроскопе (ПЭМ), фазовый состав анализировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), магнитные свойства исследовали с помощью осциллографа и электромагнитной установки (ЭМУ)

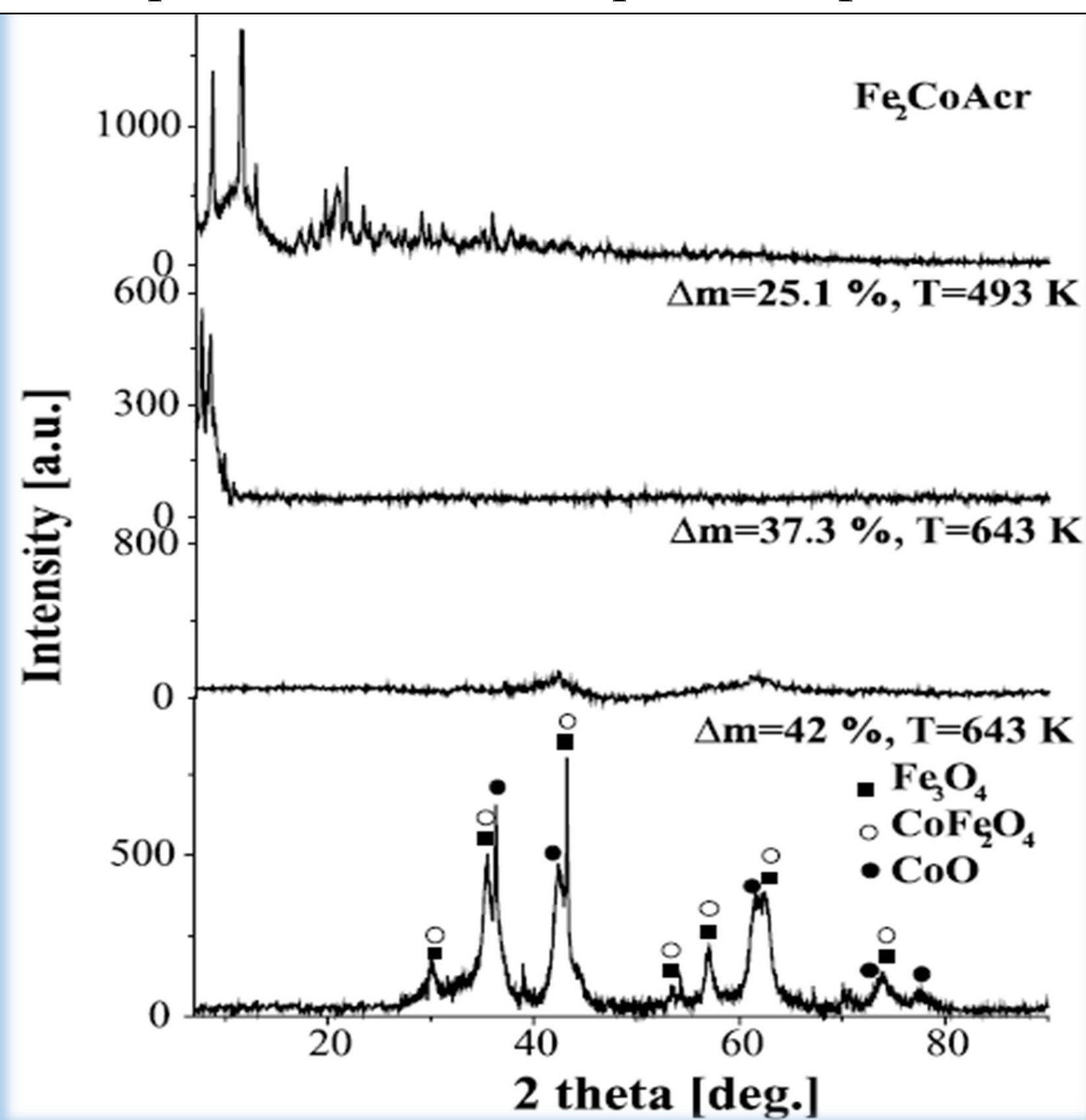


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма акрилатного сокристаллизата Fe₂CoAcr и продуктов термолиза

Фазовый состав полученных продуктов проанализирован с помощью данных РФА. Для нанокомпозита Fe₂CoAcr, полученного при 493 К при конверсии Δm = 25.1% рентгенограмма свидетельствует об отсутствии кристаллической фазы, имеются лишь отдельные неидентифицируемые рефлексы [3]. Продукт термолиза при 643 К, Δm = 37.3% содержит кристаллическую фазу Fe₃O₄, при этой же температуре синтеза, но при большей конверсии (Δm = 42%) в составе продукта обнаружены кристаллические фазы CoO, Fe₃O₄ и CoFe₂O₄ (рис. 1).

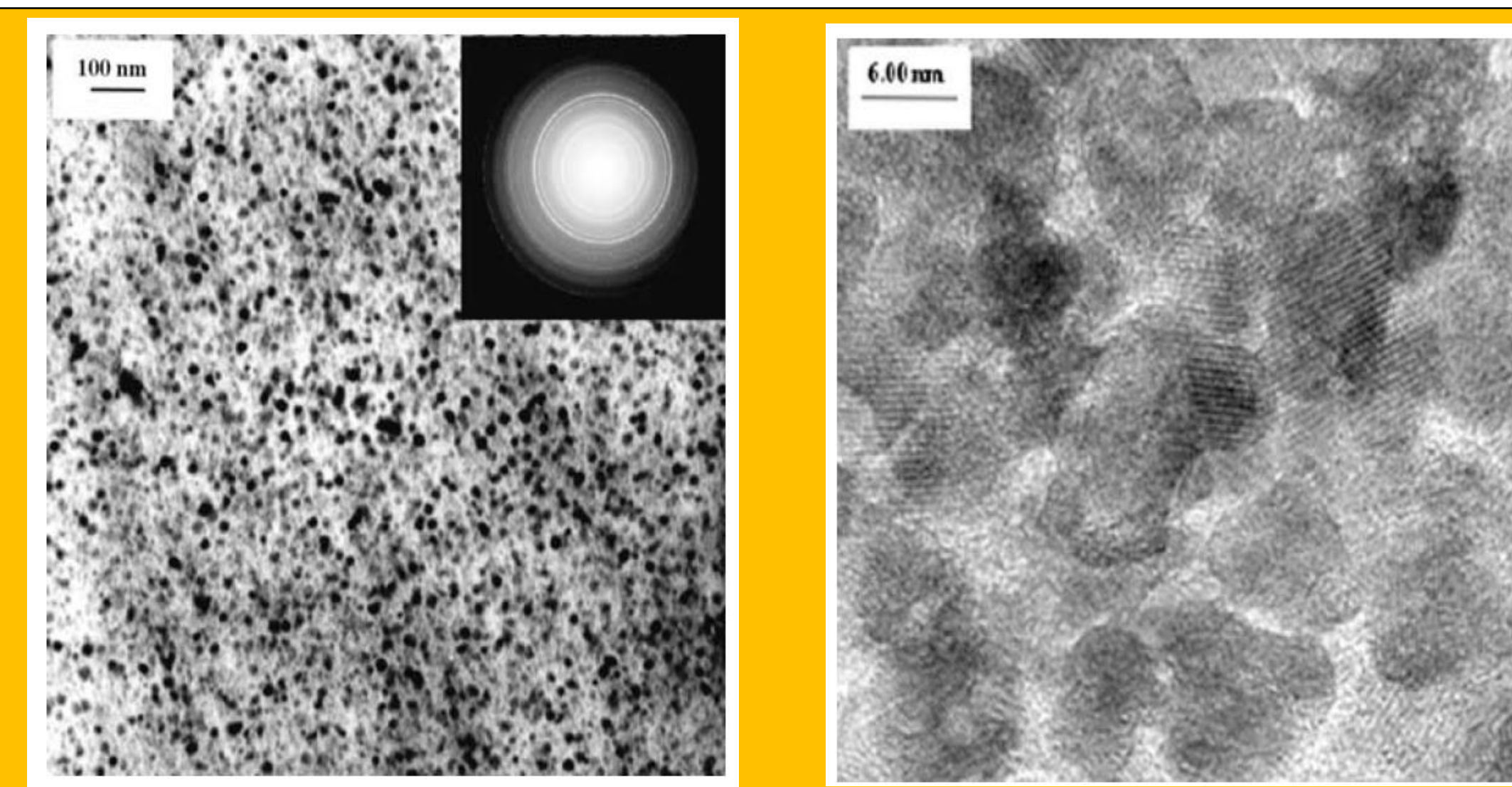


Рис. 2. Микроструктура продукта термолиза Fe₂CoAcr (643 К, Δm = 42%) по данным ПЭМ (а) и ПЭМ высокого разрешения (б)

Электронно-микроскопические исследования указывают на формирование металлических наночастиц, которые равномерно распределены в полимерной матрице (рис. 2). Средний размер частиц 30 нм. По данным электронной микроскопии высокого разрешения следует, что эти наночастицы представляют собой агломераты нанокристаллитов с размерами ~10 нм.

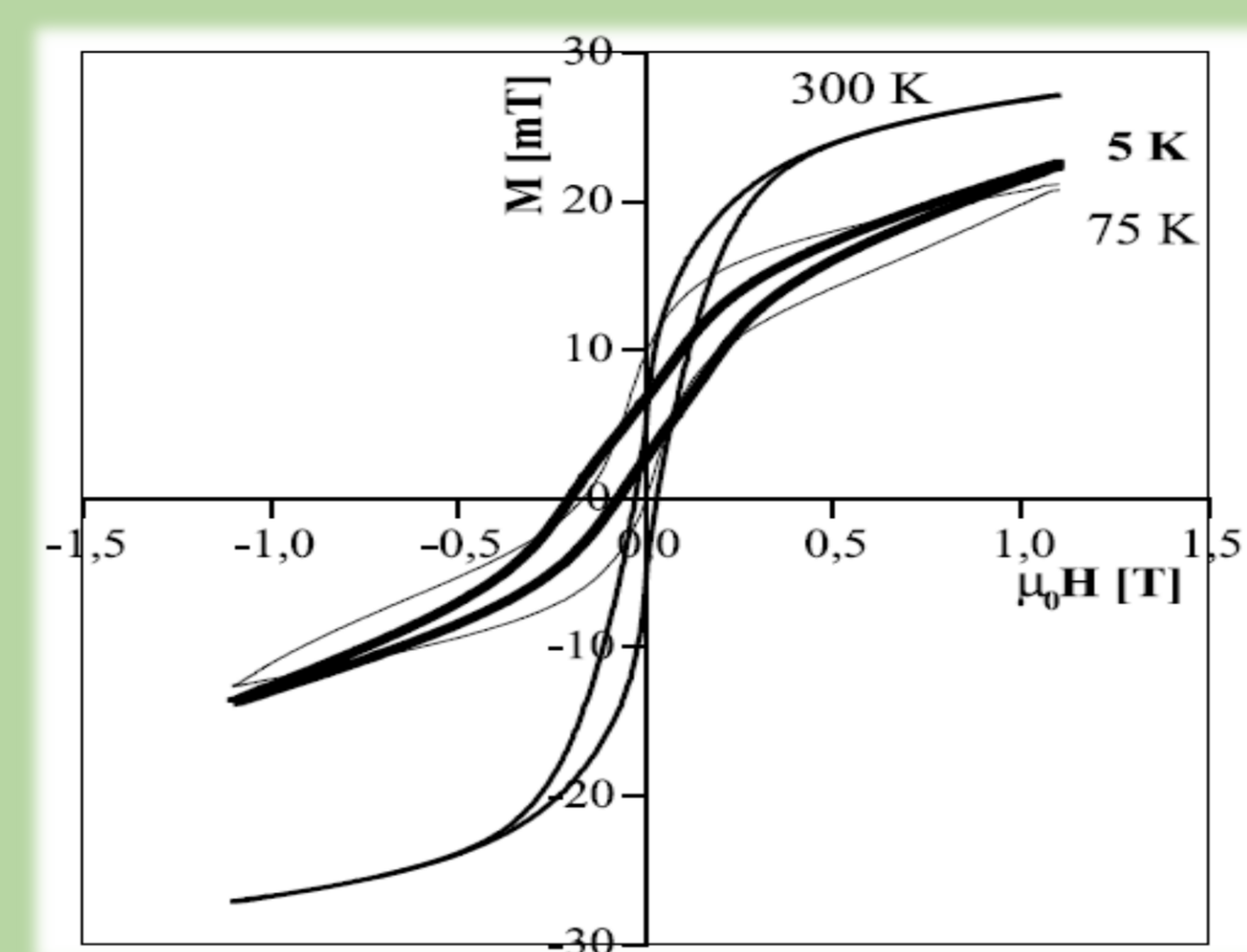


Рис. 3. Петли гистерезиса для нанокомпозита Fe₂CoAcr (643 К, Δm = 42%), измеренные при 5, 75 и 300 К в магнитном поле 1.1 Т.

При комнатной температуре продукты термолиза Fe₂CoAcr обнаруживают умеренные свойства твердых магнитных материалов с коэрцитивной силой 0.18 Т и остаточной намагниченностью 15.5 мТ. Намагниченность последовательно увеличивается с ростом напряженности магнитного поля, но при этом материал не достигает насыщения намагниченности до высоких полей (9 Т). Петли гистерезиса были измерены в интервале температур 5-300 К. Ниже температуры 200 К петли гистерезиса являются открытыми и сдвигаются в сторону отрицательного магнитного поля (рис. 3). Сдвиг заметнее с уменьшением температуры. Характер такого поведения вытекает из сложной магнитной структуры материала, вклад в которую вносят как ферро- так и антиферромагнитные взаимодействия и неколлинеарная спиновая структура, нельзя также исключить эффекты, связанные с «замораживанием» разупорядоченных поверхностных спинов, как это наблюдали в случае ферромагнитных никельферритных наночастиц [2,4].

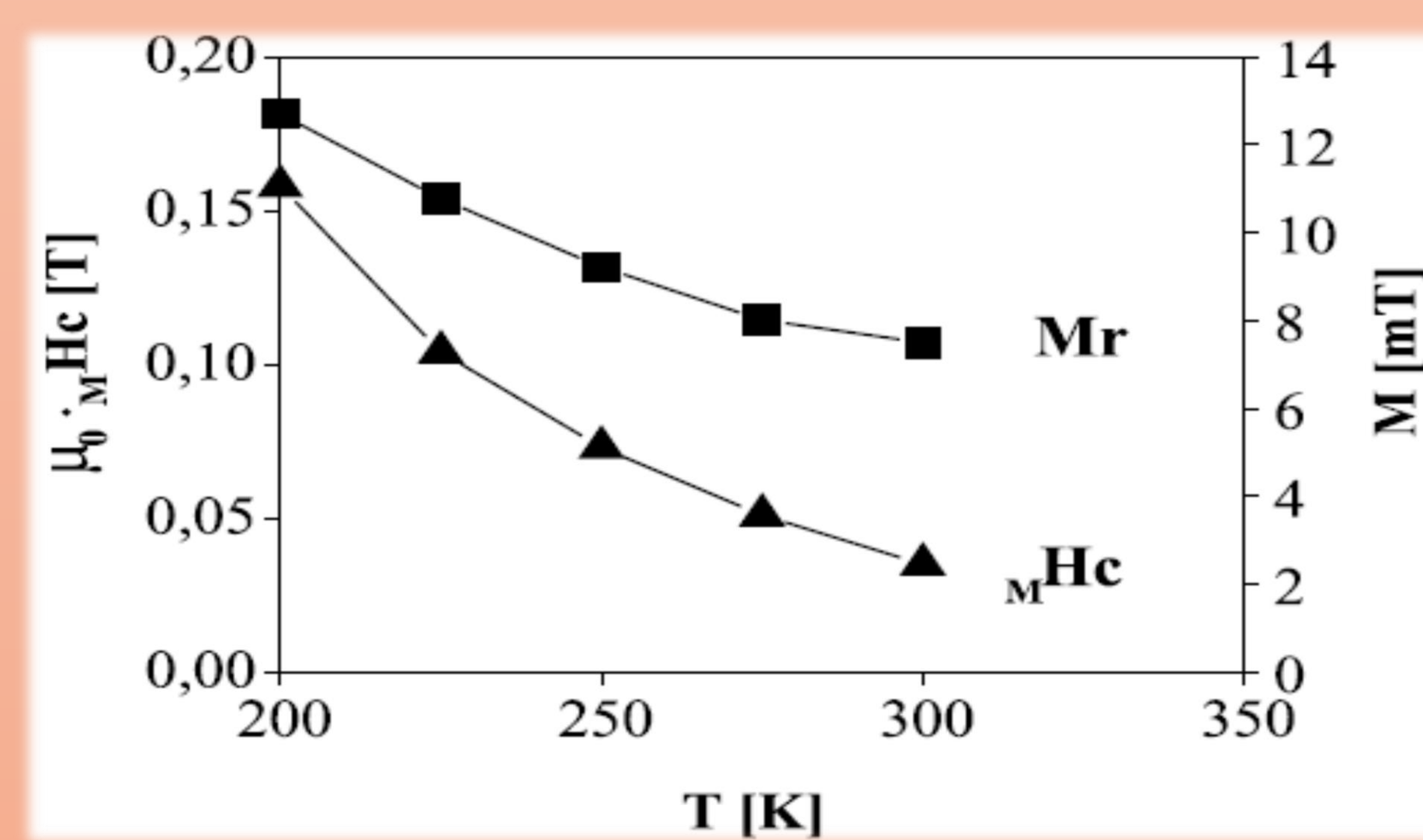


Рис. 4. Температурные зависимости коэрцитивной силы M_{Hc} и остаточной намагниченности M_r для нанокомпозита, полученного при 643 К (Δm = 42%).

На рис. 4 представлены температурные зависимости коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. В области температур свыше 200 К материал демонстрирует характерные зависимости ферромагнитного поведения.

ВЫВОДЫ

Методом полимер-опосредованного синтеза получены матрично-стабилизированные наночастицы оксидов металлов. В нанокомпозите, полученного при 643 К и конверсии Δm = 42%, кристаллическая фаза содержит наночастицы ферромагнитных оксидов Fe₃O₄ и CoFe₂O₄, и антиферромагнитные наночастицы CoO. Микроструктура нанокомпозита включает поликристаллические агломераты с размерами 30 нм, состоящие из индивидуальных нанокристаллитов со средним размером 10 нм. Магнитные свойства полученных продуктов зависят от природы составляющих компонентов, температуры и величины приложенного магнитного поля. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность при комнатной температуре равны 0.18 Т и 15.5 мТ, соответственно. Сильная зависимость магнитных характеристик от фазового состава, температуры и магнитного поля свидетельствуют о том, что нанокомпозиты такого типа представляют интерес для получения сенсорных материалов для высокоточных систем биомедицинского и аэрокосмического назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Jakubovics, *Magnetism and Magnetic Materials*, 2nd ed., The Institute of Materials, Cambridge, 1994;
2. Berkowitz A.E., R.H. Kodama, E.J. McNiff & S. Foner, Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, P. 394–397;
3. A.S. Rozenberg, G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo. Polymer Composites of Nano-sized Particles Isolated in Matrix // *Polym. Adv. Technol.* 1998. Vol. 9. P. 527-535;
4. Семенов С.А., Дробот Д.В., Мусатова В.Ю., Пронин А.С., Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Попенко В.И., Синтез и термические превращения ненасыщенных дикарбоксилатов кобальта(II) – прекурсоров металлополимерных нанокомпозитов // *Журнал неорганической химии.* 2015. Т. 60. № 8. С. 991.