

На правах рукописи

Васильева Екатерина Сергеевна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

Специальность: 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург-2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор Толочко Олег Викторович
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Хусаинов Михаил Андреевич кандидат технических наук, доцент Фармаковский Борис Владимирович
Ведущая организация	Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится «__» марта 2007 г. В 18-00 ч. На заседании диссертационного совета Д 212.229.14 ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Политехническая ул. 29, СПбГПУ, Химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет»

Автореферат разослан «__» _____ 2007 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Доктор технических наук, профессор

Кондратьев С. Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

В последние годы все больший интерес вызывают исследования, посвященные различным методам получения металлических наноматериалов и изучению их структуры и свойств, что является в настоящее время одной из актуальнейших проблем металловедения. Благодаря специфическим особенностям металлов в наноструктурном состоянии, таким как существенный вклад свойств поверхности, высокие внутренние напряжения, особые магнитные характеристики, возникающие благодаря однодоменности структуры, высокие каталитические свойства, наночастицы находят все большее число потенциальных применений в металлургии, электронике, биологической, химической и фармацевтической промышленности. Основными характеристиками частиц, определяющими их свойства, при одинаковом химическом составе являются средний размер, дисперсия распределения по размерам, форма и состояние поверхности - факторы, сильно зависящие от технологии их получения.

Среди известных методов получения наночастиц метод парофазного разложения летучих металлоорганических соединений является одним из наиболее многообещающих, так как позволяет получать наночастицы практически любого химического состава в широком диапазоне варьирования их среднего размера при относительно низких энергозатратах. Параметры процесса, влияющие на характеристики конечного продукта, такие как температура, состав газовой фазы и время реакции могут контролироваться непрерывно и с высокой степенью точности.

К недостаткам этого метода традиционно относятся использование вакуума, достаточно узкий интервал варьирования среднего размера частиц, относительно низкая производительность. При использовании однозонного реактора сложно варьировать фазовый состав частиц или получать нанокапсулы в оболочках заданного состава. Отметим, что такие материалы могут быть получены при взаимодействии металлических частиц с газовой фазой, термодинамика и кинетика этих процессов при газофазном синтезе наночастиц близки к процессам химико-термической обработки металлов. Поэтому совершенствование технологии газофазного синтеза с целью расширения возможностей метода и спектра получаемых материалов является актуальной задачей.

Для развития работ, направленных на создание и использование наноматериалов, Президентом РФ утверждено приоритетное направление развития науки, технологий и техники Российской Федерации «Индустрия наносистем и материалы» и соответствующая критическая технология «Нанотехнологии и наноматериалы». Реализация разработок этого направления открывает реальные перспективы создания новых видов конкурентоспособной продукции.

Работа проводилась в соответствии с темпланом Санкт-Петербургского Государственного Политехнического Университета, а также в рамках серии хозяйственных работ.

Цель и задачи работы

Разработка технологии непрерывного газофазного синтеза при атмосферном давлении нанопорошковых ферромагнитных материалов на основе железа, исследование их структуры и свойств, а также изучение возможности их использования для различных применений.

Для достижения поставленной цели потребовалось:

- Теоретическое изучение условий образования наночастиц при газофазном синтезе.
- Создание усовершенствованной модели экспериментальной установки и изучение условий для получения неагломерированных наночастиц на основе железа методом газофазного синтеза в проточном реакторе.
- Изучение влияния экспериментальных параметров процесса синтеза на структуру, морфологию, химический и фазовый состав, магнитные свойства наночастиц.
- Изучение возможности получения наночастиц сложного состава и частиц, покрытых различными оболочками.
- Оценка возможности практического использования полученных частиц для создания новых магнитных материалов.

Научная новизна

Показана возможность непрерывного получения наночастиц на основе железа среднего размера от 6 до 75 нм методом газофазного синтеза в проточном реакторе при атмосферном давлении. Синтезирована серия наночастиц на основе железа, включая частицы железа в оксидной, углеродной и органической оболочке, а также легированные кобальтом наночастицы. Установлены основные параметры процесса синтеза, выявлены механизмы роста наночастиц. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от температуры реактора, состава газовой фазы и времени. Установлено влияние параметров процесса синтеза на размер, морфологию, структуру и магнитные свойства полученных порошков.

Проведено детальное исследование структуры и фазового состава наночастиц на основе железа в зависимости от параметров процесса получения и термической обработки в окислительной, восстановительной и нейтральной атмосфере. Установлены механизмы фазовых превращений и роста наночастиц при их термической обработке.

На широком экспериментальном материале изучены и обсуждены магнитные свойства наночастиц в зависимости от размера, химического и фазового состава, а также композиционных материалов на их основе.

Показано, что Мессбауэровская спектроскопия является одним из наиболее эффективных методов для исследования фазового состава ультрамалых частиц на основе железа и дает возможность использовать полученные данные для расчета их удельной намагниченности. Полученные данные могут быть использованы при обсуждении магнитных свойств наночастиц с учетом их фазового состава.

Получены гибкие пленочные образцы нанокomпозиционного материала на основе полиимида при содержании до 20 мас.% наночастиц на основе железа и сплава железо-кобальт в оксидной оболочке в полиимидной матрице. Показана возможность в широких пределах регулировать величину коэрцитивной силы путем создания упорядоченного расположения однодоменных наночастиц в полимерной матрице с помощью магнитного поля на стадии формирования пленок ПАК.

Практическая ценность

Предложенная схема процесса газофазного синтеза может быть рекомендована для создания полностью автоматизированного высокопроизводительного промышленного оборудования для осуществления процесса получения наночастиц различного химического и фазового состава в широком диапазоне размеров.

Выявленные возможности варьирования магнитных свойств в широком интервале: от суперпарамагнитных до высококоэрцитивных, позволяет использовать наночастицы как наполнитель при создании композиционных материалов на основе жидкой или твердой матрицы, которые широко используются для создания постоянных магнитов, магнитных жидкостей, а также в устройствах магнитной записи информации.

На основе полученных данных о взаимосвязи магнитных характеристик композиционных материалов на полиимидной основе с особенностями формирования структуры наночастиц при их термической обработке, появляется возможность выбора конкретных режимов комплексной обработки, направленной на получение необходимого для практического применения сочетания физических и механических свойств таких композиционных материалов.

Объем работы Диссертация состоит из введения, пяти глав и библиографии. Содержание работы изложено на 163 страницах. Количество таблиц 10, рисунков 65.

Публикации По материалам диссертации опубликовано 24 работы, включая 7 статей в реферируемых журналах.

Апробация работы Основные положения диссертации доложены и обсуждены на следующих конференциях, совещаниях и семинарах:

1. 7-th International Workshop “High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials” (MSU-HTSC-VII), Moscow, Russia, 2004.
2. International Conference NNN-2004, Saint-Petersburg, Russia, 2004.
3. XII международная конференция «Высокие интеллектуальные технологии и генерация знаний в образовании и науке». СПб, СПбГПУ, 2005.

4. IV Конференция молодых ученых и специалистов в материаловедении посвященная 100-летию Завьялова, ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт Петербург, Россия, 2005.
5. Moscow International Symposium on Magnetism, MSU, Moscow, Russia, 2005.
6. International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME-2005), Montpellier, France, 2005.
7. XII и XIV International Baltic Conference “Engineering Materials and Tribology”, Riga, Latvia, 2004; Kaunas, Lithuania, 2005.
8. X Всероссийская конференция «Фундаментальные исследования в технических университетах», СПб, СПбСПУ, 2006.
9. 7th International Conference “Solid State Chemistry” (SSC 2006), Pardubice, Czech Republic, 2006.
10. World Congress “Powder Metallurgy 2006”, Pusan, Korea, 2006.
11. 1th and 2th International Conference European Nanosystems, Paris, France, 2005, 2006.

Содержание работы

Во введении показана актуальность работы, а также востребованность исследований по данной тематике в современном мире науки и техники, сформулированы цели исследования.

В первой главе проведен анализ современного состояния вопросов получения и исследования наноразмерных материалов, проанализированы литературные данные, посвященные описанию методов получения нанопорошков, выявлены основные преимущества и недостатки различных технологий наноструктурирования металлических и неметаллических материалов. Показано, что основными сложностями при получении нанопорошковых материалов являются: химическое загрязнение продуктов синтеза, широкое распределение частиц по размерам, невозможность контролировать размер и состав наночастиц во время синтеза, невозможность получать многокомпонентные наночастицы заданного химического и фазового состава, высокая стоимость продукта, обусловленная низкой производительностью метода.

На основе литературного обзора была выбрана модель газофазного синтеза для проектирования оборудования и реализации процесса в лабораторных условиях. Данная технология позволяет получать широкий спектр материалов, включая многокомпонентные материалы. При этом изменение геометрических параметров установки, не меняя ее принципиальной схемы, позволяет улучшить характеристики порошка и значительно расширить возможности метода.

В качестве материала для исследования были выбраны наночастицы на основе железа и его сплавов с ярко выраженными магнитными свойствами, так как этот материал функционально наиболее востребован для применения во

многих областях науки и техники, а так же отвечает требованиям процесса к исходным компонентам и конечному продукту.

Во второй главе описаны используемые в работе материалы, оборудование и экспериментальные методы исследования. В качестве исходных материалов были использованы летучие металлоорганические соединения: карбонилы железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) и кобальта ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), монооксид углерода (CO), полисульфид структуры $\text{R}_{\text{fo}}\text{-S-S-S-R}_{\text{fo}}$, где R_{fo} – перфтордиоксаалкильный радикал состава $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2$, а также инертные газы – аргон и гелий высокой чистоты. Описание стандартных методов исследования содержит указание на марку использованного оборудования или его краткое описание, а так же в некоторых случаях особенности его использования.

Более детально описаны методики синтеза нанопорошков, а так же органических и полимерных материалов, использованных при создании композиционных образцов.

Синтез нанопорошков проводился следующим образом (рис.1). Исходное металлоорганическое соединение (пентакарбонил железа - ПКЖ) - помещалось в кварцевый испаритель при температуре испарения. Далее, пары ПКЖ, захватываемые потоком несущего газа, по системе металлических трубок поддерживающих исходную температуру, попадали в вертикальный трубчатый реактор, нагретый до более высоких температур (от 250 до 1100 °С), обеспечивающих их разложение по реакции пиролиза $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe} + 5\text{CO}$. Далее, газовая смесь, содержащая наночастицы железа, попадала в охлаждаемую камеру, откуда, после полного осаждения, и производился сбор наночастиц для дальнейшего исследования.

В случае получения двухкомпонентных наночастиц использовалась система независимых испарителей нагретых до разных температур, соединенных системой трубок непосредственно перед входом в высокотемпературный реактор. Две температурные зоны реактора позволяют производить последовательное разложение паров различных веществ одновременно находящихся в потоке газа и таким образом покрывать только образовавшиеся частицы оболочкой определенного химического состава.

Также во второй главе описаны использованные в диссертационной

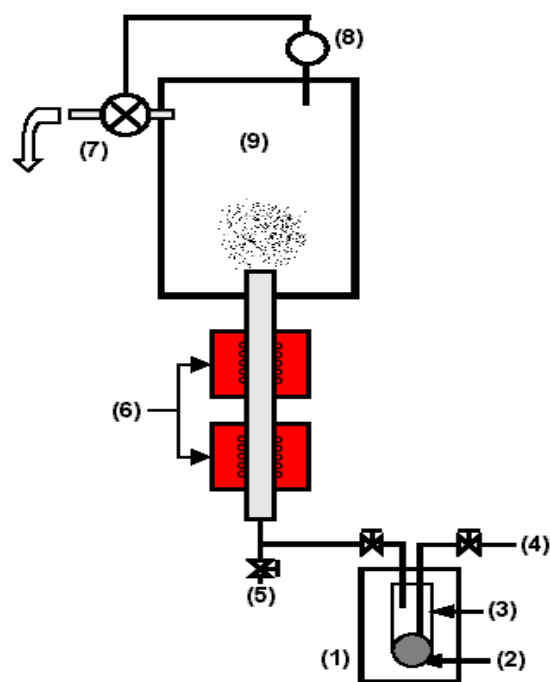


Рис.1. Схема экспериментальной установки. (1) – испаритель; (2) исходное вещество; (3) испаритель; (4) несущий газ; (5) ускоряющий газ; (6) двухзонный реактор; (7) форвакуумный насос; (8) вакуумметр; (9) охлаждаемая камера

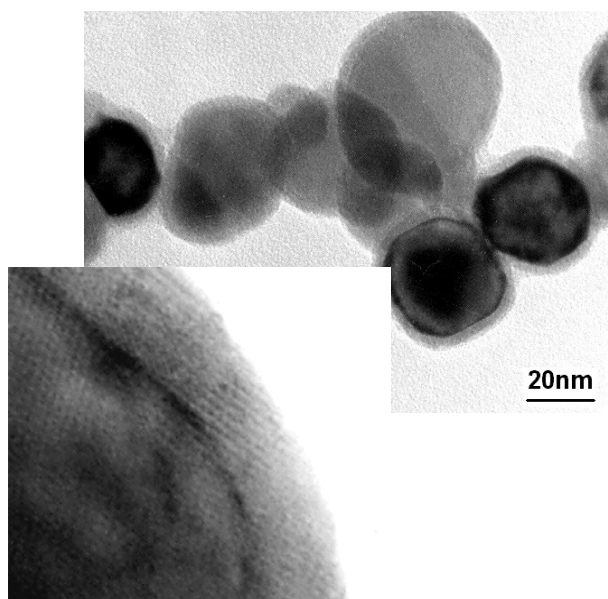
работе методики исследования структуры и свойств полученных наночастиц. К ним относятся рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, мессбауэровская спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, вибрационная магнитометрия, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

В третьей главе представлены основные экспериментальные результаты по получению наночастиц на основе железа в оксидной оболочке, а также результаты исследования структуры и свойств полученных образцов. Установлены механизмы структурообразования и роста частиц при изменении параметров процесса получения. На базе результатов детального изучения структуры и фазового состава полученных частиц изучены и объяснены их магнитные свойства.

Непосредственно после получения частицы были пирофорны, поэтому их подвергали медленному окислению (пассивации) в атмосфере инертного газа, содержащего 10^{-4} об. % кислорода в течение 2 часов в ходе которого формировалась оксидная оболочка.

Первым этапом работы было получение и исследование структуры частиц на основе железа, полученных в условиях динамического вакуума. Изучено влияние экспериментальных параметров на распределение частиц по размерам, структуру, фазовый и химический состав. По результатам проведенной экспериментальной работы были установлены основные параметры процесса синтеза нанопорошка, влияющие на размер частиц, это температура разложения карбонила и его концентрация в газовой фазе, время пребывания металлосодержащих паров в горячей зоне и тип несущего газа.

По данным электронной микроскопии (рис.2) полученные частицы имели



форму, близкую к сферической, и состояли из металлического сердечника и оксидной оболочки, полученной в результате контролируемого окисления при пассивации и состоящей преимущественно из магнетита (Fe_3O_4), эпитаксиально связанного с кристаллической решеткой сердечника. Толщина оксидной оболочки 2-3 нм. Насыпная плотность порошка не превышает $0,1 \text{ гр/см}^3$, в тоже время на микрофотографиях наблюдается объединение наночастиц в непрерывные «нити», что является обычным для ферромагнитных материалов. Средний размер частиц варьировался в зависимости от параметров процесса от 6 до 75

Рис.2. Характерная микрофотография наночастиц на основе железа и строение межфазной границы металл-оксид.

нм. Распределение частиц по размерам описывалось нормальной функцией Гаусса (обычно для частиц среднего размера менее 17 нм) или логнормальной, в зависимости от механизма их роста.

Рентгенофазовый анализ (РФА) частиц размером 9 нм и более, показал присутствие только одной фазы – твердого раствора на основе α -Fe. Установлено, что при уменьшении размеров частиц от 20 до 9 нм наблюдается существенное увеличение параметра кристаллической решетки α -железа, что может быть связано с напряжениями, возникающими из-за несоответствия межплоскостных расстояний при эпитаксиальном росте оксидной оболочки. Частицы меньшего размера не дают рефлексов от кристаллической фазы на дифрактограмме, однако наблюдается «галло», характерное для аморфного состояния. Таким образом, для ультрамалых частиц РФА не позволяет получить какую-либо информацию о фазовом составе.

Более детальное изучение фазового состава было проведено методом Мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры были получены в геометрии на пропускание для идентификации фаз, содержащих железо, в качестве источника использовался изотоп Co^{57} в родиевой матрице (рис.3). Съемка спектров производилась при 298 К. Для анализа фазового состава проводилось сравнение экспериментально определенных значений изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, относительно эталона (химически чистое α железо), с табличными и литературными данными.

Спектры частиц среднего размера 6 нм характеризуются двумя дублетными линиями. Параметры дублетов позволяют сделать вывод о том, что часть катионов Fe^{3+} формирует фазу γ -FeOОН на поверхности частиц, а оставшаяся часть образует фазу нестехиометричного магнетита в суперпарамагнитном состоянии, расположенного ближе к центру частиц. В частицах полностью отсутствует доля железа в состоянии Fe^0 . В Мессбауэровском спектре ультрамалых частиц Fe с размером 8 нм и более наблюдается магнитная составляющая: секстет с магнитным расщеплением $H_{\text{eff}}=33\text{Т}$, что свидетельствует о наличии доли ферромагнитного α -Fe в частице. Доля γ -FeOОН в оболочке («рыхлый» поверхностный слой оболочки) уменьшается с увеличением среднего размера. Сигнал от атомов железа, находящихся в магнитонеупорядоченном состоянии, может быть описан сильно уширенным синглетом. Последнее связано, вероят-

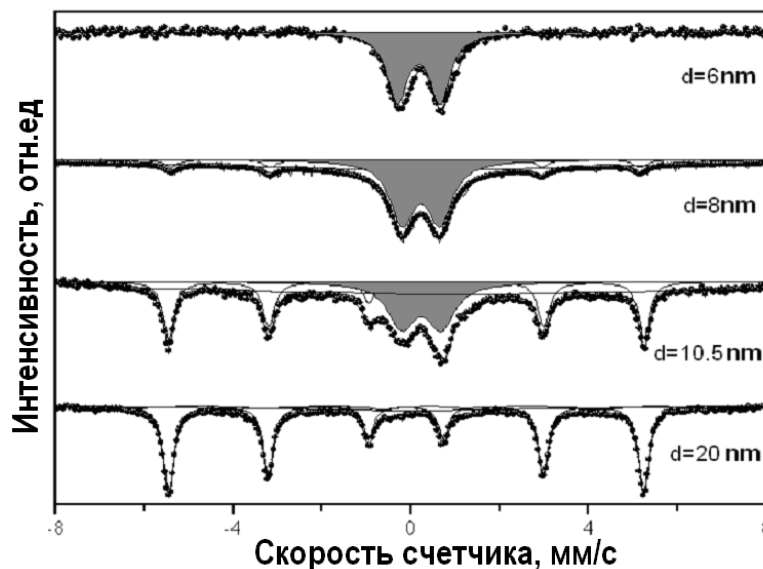


Рис.3. Мессбауэровские спектры, частиц среднего размера 6-20 нм

но, с тем, что, при окислении ультрамалых частиц, оксидная пленка представляла собой рыхлую, дефектную фазу, в которую в последствии свободно проникли азот, углекислый газ и др. газы из воздуха, а также монооксид углерода, образовавшийся при пиролизе пентакарбонила железа. При увеличении среднего размера частиц до 12 нм доля атомов Fe продолжает увеличиваться. Появление в спектре второго секстета с магнитным полем 47.0 Т подтверждает формирование в оболочке магнитной фазы нестехиометрического магнетита (Fe_3O_4). Дальнейшее увеличение размеров частиц не приводит к существенным изменениям фазового состава, однако увеличивается доля секстета $\alpha\text{-Fe}$ и относительное количество магнетита в оболочке. При размере частиц более 19 нм немагнитные состояния железа практически полностью исчезают. Содержание атомарного Fe достигает $\sim 67 \pm 2\%$. Два других секстета соответствуют ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} формирующим подрешетки магнетита, соотношение их площадей 2:1 свидетельствует о стехиометричности фазы.

Если в первом приближении рассматриваемые частицы считать сферическими, то, на базе полученных данных, можно рассчитать соотношение долей масс металлического железа и оксида и оценить толщину оболочки, образовавшейся при пассивации частиц. Толщина оксидной оболочки монотонно увеличивается от 2 до 3,5 нм с уменьшением размера частиц, что существенно лучше соответствует данным просвечивающей микроскопии, чем толщина оболочки, рассчитанная из среднего содержания кислорода (3-5 нм). Уменьшение размеров оболочки может быть объяснено лучшим теплоотводом в объём металла, что замедляет реакцию окисления железа.

Следующим этапом работы было изучение условий получения наночастиц при атмосферном давлении. При этом подача $\text{Fe}(\text{CO})_5$ осуществлялась из специального испарителя, путем регулирования температуры испарения и расхода несущего газа, а время прохождения частиц через высокотемпературную зону реактора контролировалось изменением расхода разгоняющего газа (гелия) дополнительно подаваемого в реактор по отдельному каналу.

При относительно низких температурах разложения ПКЖ (до 400°C) получены неагломерированные частицы, имеющие форму, близкую к сферической. Структура частиц очень напоминает структуру частиц, которые получены в вакууме и представляет собой металлическое ядро и оксидную оболочку, полученную после пассивации поверхности. Время нахождения частиц при температуре разложения в этом случае обычно не превышает 10^{-3} секунд. В этих условиях концентрация паров ПКЖ влияет только на размер частиц.

При повышении температуры и/или времени нахождения частиц в реакторе в точках контакта происходит объединение частиц в цепочки. Структура порошка состоит из волокон, которые могут иметь диаметр от 15 до 70 нм в зависимости от концентрации ПКЖ в газовой фазе. Процесс напоминает процесс спекания порошков и происходит при температурах не менее 350°C . При этом оксидные оболочки частиц также объединяются. Отметим, что отдельные частицы также могут присутствовать в структуре. Известно, что структура волокон (или стержней) нестабильна и они распадаются в ряд сферических образо-

ваний с интервалом между ними больше $2\pi R$, где R – радиус столбика (волокна). В исследованных случаях при увеличении температуры/времени реакции происходит также распад волокон на отдельные частицы, которые со временем приобретают сферическую форму. Размер этих новых частиц определяется размерами исходной структуры волокон и лежит в интервале 40-200 нм. Это наблюдается при температурах выше 800 °С.

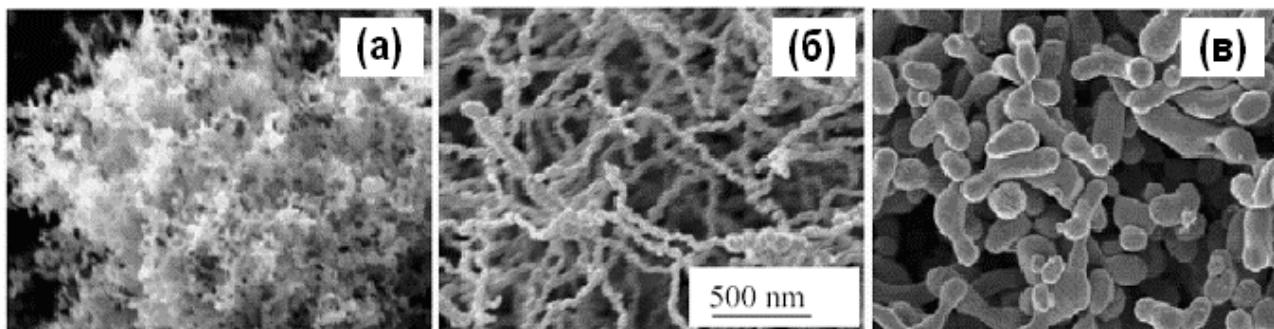


Рис.4. Микрофотографии образцов нанопорошка, синтезированных при температурах 350 (а), 500 (б) и 900 (в).

Отметим, что изменение температуры в интервале от 800 до 1100°С практически не влияет на увеличение размера этих частиц. На рис.4 представлена обобщенная схема последовательности формирования частиц.

Особое внимание было уделено сравнению структуры, состава и магнитных свойств неагломерированных частиц размером до 25 нм, полученных в условиях атмосферного давления, с частицами, полученными в вакууме. Показано, что структура и фазовый состав частиц остаются практически неизменными, при значительном сужении распределения размеров частиц.

Таким образом, одним из важнейших преимуществ процесса газофазного синтеза является то, что он позволяет получать неагломерированные наночастицы, заданного химического и фазового состава, как в условиях вакуума, так и без него, что упрощает техническое оснащение процесса и увеличивает производительность.

Изучение магнитных свойств сферических наночастиц в зависимости от размера показало, что значение удельной намагниченности растет с увеличением размеров частиц и достигает максимума на частицах со средним размером 75 нм и достигает $215 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. При уменьшении размеров частиц намагниченность насыщения уменьшается из-за увеличения доли магнетита и немагнитных фаз, а также в связи с появлением суперпарамагнитной составляющей. Значение коэрцитивной силы частиц показывает более сложную зависимость от их размеров. Известно, что карбонильное железо – магнитно-мягкий материал с коэрцитивной силой, не превышающей 1 Э (при размере частиц более 1 мкм). При уменьшении размеров частиц до 24-30 нм наблюдается рост коэрцитивной силы более, чем в 1000 раз, до 1кЭ, что связано с их однодоменностью. Дальнейшее уменьшение размера ведет к уменьшению коэрцитивной силы частиц практически до нуля, т.е., частицы размером менее 7 нм находятся в парамагнитном состоянии.

По данным мёссбауэровской спектроскопии был произведен расчет удельной намагниченности насыщения в зависимости от среднего размера наночастиц. Принимая во внимание, что намагниченность материала определяют на единицу массы образца, распределения частиц по размерам было уточнено с учетом массы частиц. Учитывая долю атомов, находящуюся в ферромагнитном и суперпарамагнитном состоянии (для более мелких частиц), можно рассчитать весовой процент и массовую долю основных соединений железа в частицах. Показано, что результаты такого расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, т.е. анализ магнитных свойств на базе данных Мёссбауэровской спектроскопии позволяет довольно точно оценить значения удельной намагниченности для ультрамалых частиц.

В четвертой главе показаны возможности получения и свойства легированных наночастиц, в системах железо-углерод и железо-кобальт, а также наночастиц железа в органической оболочке. Задача создания биосовместимых наночастиц или частиц совместимых с другой средой их использования – полимером, жидкостью, а также защита их от воздействия среды для сохранения необходимого уровня магнитных свойств в течение долгого времени или получения композиционных наночастиц в настоящее время является чрезвычайно актуальной. Это связано с тем, что часто возникает необходимость их использования в качестве наполнителей композиционных материалов, введения наночастиц в биологические объекты, улучшения их эксплуатационных характеристик. При реализации этих возможностей необходимо создание магнитных наночастиц в различных оболочках, а легирование традиционно является одной из возможностей улучшения свойств.

Нами была изучена возможность получения легированных наночастиц системы железо-кобальт. Для синтеза легированных наночастиц системы железо-кобальт в реактор дополнительно подавался пар карбонила кобальта ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) из независимого испарителя, и, затем, в реакторе происходило совместное разложение (пиролиз) паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

По данным просвечивающей электронной микроскопии структура полученных наночастиц системы железо-кобальт практически не отличается от исследованных ранее частиц на основе железа. Средний размер частиц варьировался в зависимости от параметров процесса от 8 до 30 нм. Однако, при содержании кобальта более 30 масс.% наблюдаются дефекты типа двойников, которые полностью отсутствуют в структуре частиц на основе чистого железа. На дифрактограммах образцов наблюдаются максимумы, соответствующие ОЦК кристаллической решетке – твердому раствору кобальта в α -железе и, при увеличении содержания кобальта в частицах размером 10-15 нм, следы ГЦК фазы. Следов упорядоченной фазы FeCo или гексагональной фазы на основе кобальта по результатам РФА и мёссбауэровской спектроскопии не наблюдалось.

Намагниченность частиц увеличивается при увеличении размера. Максимум намагниченности до $232 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ наблюдается при 43 масс.% кобальта, а не при 30 масс. % как сообщается в литературе для ультрамалых частиц железа,

легированных кобальтом. Отметим, что максимальное значение намагниченности насыщения превышает соответствующее значение для частиц на основе железа такого же размера более, чем в 1.3 раза, а также превышает теоретическое значение для чистого железа. Несмотря на то, что для массивных образцов легирование железа кобальтом более 30 масс.% существенно уменьшает коэрцитивную силу сплавов (до 0.68 Э для сплава состава 50% Fe + 50% Co), значение коэрцитивной силы наночастиц железо кобальт существенно выше, чем максимальная, наблюдаемая для чистого железа и достигает 1150 Э (для сплава с 32 масс. % кобальта). Для однодоменных частиц с одинаковой кристаллической решеткой и формой частиц это может быть связано с анизотропией, созданной деформациями кристаллической решетки сплава при легировании, а также с дефектами наблюдаемых в частицах сплава железо-кобальт. Максимальное значение коэрцитивной силы имеют частицы среднего размера 23-27 нм. Полностью суперпарамагнитных частиц в системе железо-кобальт получить не удалось.

В рамках данного исследования были получены и наноразмерные частицы системы железо-углерод. Такие частицы были синтезированы в проточном реакторе путем пиролиза пентакарбонила железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) в атмосфере монооксида углерода (CO), который использовался в качестве несущего газа и источника углерода. Эксперименты проводились при атмосферном давлении. Средний размер частиц увеличивается от 13 до 70 нм при увеличении температуры и/или времени реакции. Показана возможность варьирования фазового состава и размера частиц, получившихся в ходе реакции. В зависимости от условий эксперимента состав продуктов реакции изменяется в широких пределах: могут быть получены нанокapsулы на базе твердых растворов углерода в α - и γ -железе, покрытых углеродом в виде сажи или графита, цементита или этих фаз

в различных соотношениях. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от температуры реактора и расхода монооксида углерода.

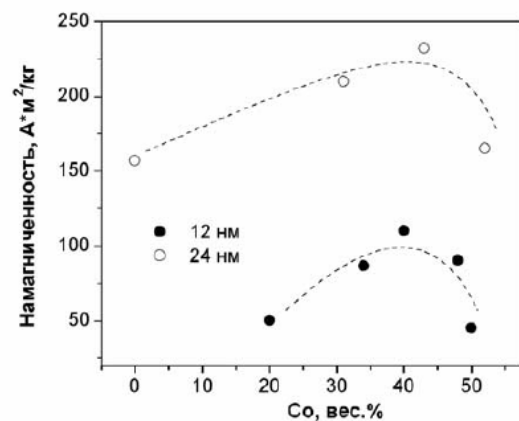


Рис.5. Зависимость намагниченности насыщения наночастиц состава железо-кобальт от содержания кобальта. Частицы среднего размера 24 нм (открытые точки) и 12 нм

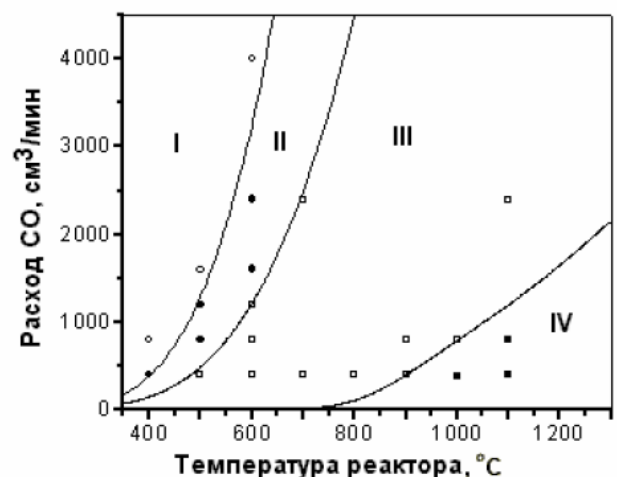


Рис.6. Фазовый состав порошка в зависимости от расхода газа и температуры реактора. Область I – OЦК Fe, II – OЦК Fe + Fe_3C , III – Fe_3C , IV – OЦК Fe + ГЦК Fe + Fe_3C)

Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет.

Исследование наночастиц в оболочке из углерода методом высокоразрешающей электронной микроскопии показало отсутствие связи между кристаллической или аморфной оболочкой и металлическим сердечником. По результатам рентгеновского анализа наночастиц в оболочке из углерода установлено, что параметр кристаллической решетки ОЦК фазы несколько уменьшается при уменьшении размеров частиц в интервале 30 – 14 нм, в то время как параметр частиц в оксидной оболочке увеличивается.

На основе теоретического и экспериментального анализа возможных механизмов образования продуктов реакции предложена полуэмпирическая модель, которая хорошо описывает экспериментально наблюдаемые закономерности процесса образования конечных продуктов и позволяющая прогнозировать фазовый состав полученных частиц. Установлено, что образование цемента может происходить за счет поверхностной реакции между сконденсированным железом и монооксидом углерода.

Для получения частиц в органической оболочке было использовано специально синтезированное в научно-исследовательском институте синтетического каучука (ВНИИСК, Санкт-Петербург) органическое вещество состава $R_{fo}\text{-S-S-S-R}_{fo}$, где R_{fo} – органический радикал состава $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2$. При температуре 100°C происходило испарение этого вещества, пары которого подавались во вторую зону реактора, нагретую до температуры 250°C. При этой температуре органическое вещество разлагается с образованием свободной серной связи. При этом происходило образование сульфида железа на поверхности частиц, образовавшихся в первой зоне реактора, с образованием плотной оболочки $Fe\text{-S-R}_{fo}$. Разложение органического вещества и пентокарбонила железа происходило последовательно, поэтому капсулировались только что образующиеся частицы железа, что позволило значительно сузить функцию распределения по размерам. Структура и свойства полученных частиц были исследованы методами высокоразрешающей электронной микроскопии, РФА, мессбауэровской спектроскопии, магнитометрии.

В пятой главе методами электронной микроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического изучены основные закономерности фазовых превращений и роста наночастиц железа в оксидной оболочке при их термической обработке в окислительной атмосфере, а также показана возможность использования полученных частиц в качестве наполнителей композиционных материалов на основе полиимида. Изучены структура, механические и магнитные свойства полученных образцов.

Окислительная термообработка частиц среднего размера от 12 до 25 нм проводилась при нагревании в атмосфере воздуха. Методом термогравиметрического анализа было исследовано влияние температуры на их размер, форму и фазовый состав. Термогравиметрический анализ показал, что на начальных стадиях нагрева при температурах до 120 °С происходит некоторая потеря веса образцов, сопровождаемая эндотермической реакцией, что обусловлено испарением влаги. Последующий нагрев ведет к увеличению веса образцов, кото-

рое связано с последовательным окислением частиц. Увеличение веса образцов происходит в 2 стадии как для больших, так и для маленьких частиц. Для больших частиц (размером 25 нм) увеличение массы достигает 37%, в то время как для частиц размером 11,6 нм оно гораздо меньше. Зная исходных состав и количество железа в частицах в зависимости от состава, был проведен оценочный расчет изменения веса частиц разного размера при их окислении с учетом того, что конечной стадией является полное окисление как сердечника (Fe) так и оболочки (Fe_3O_4) до Fe_2O_3 . Получено хорошее соответствие расчетных данных экспериментально наблюдаемому увеличению массы частиц.

При дальнейшем нагреве для всех частиц наблюдается некоторое уменьшение массы, величина которого увеличивается с уменьшением размера частиц. Это может происходить при существенном уменьшении площади свободной поверхности частиц, происходящем в результате их коагуляции, из-за десорбции газов с поверхности.

Скорость процесса окисления выше для частиц с наименьшим размером при низких температурах, тогда как с увеличением температуры обработки она резко увеличивается для более крупных частиц. Установлено, что при термической обработке в окислительной атмосфере происходит последовательное формирование оксидных фаз, включая обязательное формирование маггемита (γFe_2O_3). Скорость и температурный интервал окисления, а также температура начала процессов коагуляции существенно зависят от среднего размера частиц.

Изучение закономерностей окисления частиц методами электронной микроскопии (рис.7) и фазового анализа показало, что при нагреве до температур порядка 300°C существенных структурных изменений не происходит, некоторый рост размеров частиц происходит только за счет увеличения оксидной оболочки. При повышении температуры в структуре частиц начинают формироваться внутренние полости, рентгеновские рефлексы от металлической фазы исчезают. Формирование фазы γFe_2O_3 , обладающей высокой поверхностной энергией, происходит при температурах до 400°C. Это сопровождается коагуляцией наночастиц с образованием непрерывной структуры в виде волокон, которые при повышении температуры распадаются с образованием новых частиц, состоящих из αFe_2O_3 , большего размера (30...50 нм) стабильных до температур 1000°C. Было установлено, что размер частиц αFe_2O_3 тем больше, чем больше размер исходных наночастиц.

Для более детального изучения начальных стадий процесса окисления наночастиц и термической стабильности нами была проведена низкотемпературная термическая обработка частиц среднего размера 19 нм в атмосфере очищенного аргона. При этом скорость окисления частиц, определенная по результатам ТГА, значительно, приблизительно на порядок ниже. При температурах до 350°C наблюдается только слабый рост оксидной оболочки, однако сопровождающийся существенным уменьшением параметра кристаллической решетки альфа железа в температурном интервале 250-350°C. Это связано со срывом когерентности на межфазной границе металл-оксид при росте оксидной оболочки

и с релаксацией внутренних напряжений. Коагуляция начинается при температурах выше 400°C, а полное окисление не достигается при нагреве до 1000°C.

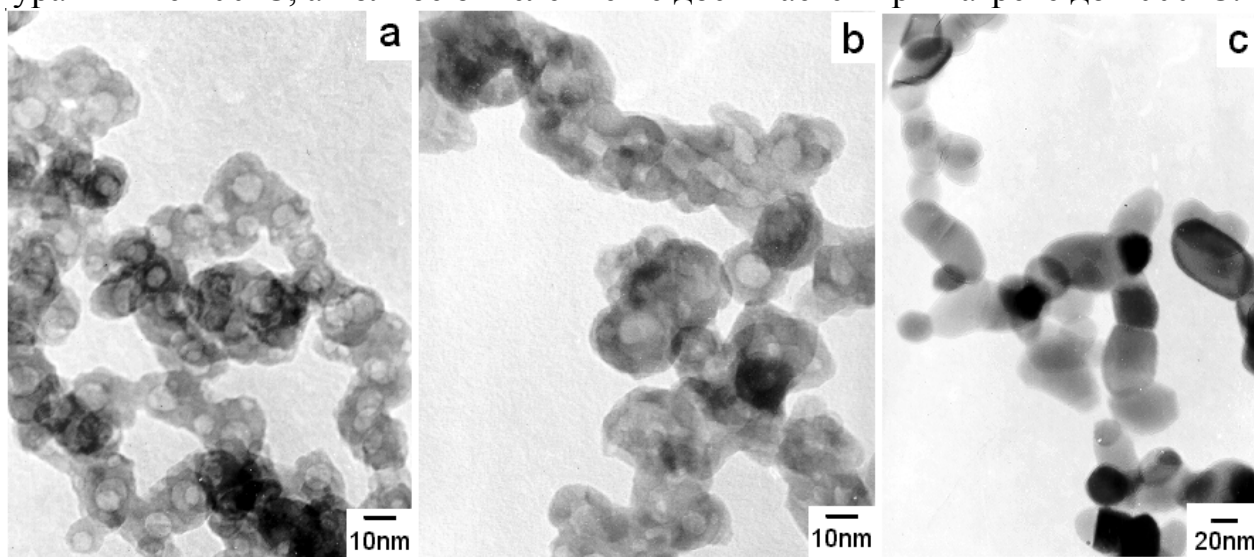


Рис.7. Электронно-микроскопические фотографии наночастиц среднего размера 12 нм после термической обработки в окислительной атмосфере при 400, 500 и 700°C

Для создания композиционных материалов в качестве полимерной матрицы композиционного материала был использован полиимид – поли[4,4'-бис(4''-N-фенокси)-дифенилсульфон]имид 1,3-бис(3',4'-дикарбоксифенокси)бензола (ПИ Р-СОД). Частицы были диспергированы с помощью ультразвука в растворителе (N-метил-2-пирролидон) в течение 2 часов после чего в растворитель вносили последовательно ингредиенты, необходимые для получения раствора форполимера – полиамидокислоты (ПАК). Раствор ПАК тонким слоем наносили на стеклянные пластинки. После испарения растворителя при 60°C в течение 24 часов получали пленки ПАК толщиной около $40 \cdot 10^{-6}$ м. Термическая циклизация амидокислотных звеньев (имидизация) проводилась по ступенчатому режиму: 100°C, 1 час; 200°C, 1 час и 250°C, 1 час в атмосфере аргона.

Исследование полученных образцов нанокомпозита с помощью оптического микроскопа показало, что при увеличениях до $\times 500$ раз не наблюдается видимых включений или скоплений металлического порошка при содержании наполнителя до 20 вес.%. При увеличении концентрации наночастиц до 30 вес.%, гомогенного распределения частиц внутри полимерной матрицы получить не удалось. Полученный материал оптически прозрачен при содержании частиц наполнителя от 0 до 10 вес.%.

При увеличении концентрации наполнителя прочность материала (σ) остается практически неизменной в пределах погрешности эксперимента и составляет 105 ± 2 МПа, и, хотя, с ростом концентрации наночастиц наблюдалось некоторое снижение деформации до разрыва полиимидной пленки (от 11 до 6%), она продолжала оставаться достаточно эластичной, т.е. не разрушалась при изгибе. Важно, что при сохранении гибкости наблюдался рост модуля Юнга пле-

ночных образцов от 2.4 ГПа до 3 ГПа с ростом концентрации наночастиц от 0 до 20 вес. %.

Максимальная удельная намагниченность материала возрастает линейно при увеличении концентрации ферромагнитных частиц в полиимидной матрице. Коэрцитивная сила композиционного материала существенно меньше коэрцитивной силы исходного порошка и не показывает четкой зависимости от концентрации частиц. Это можно связать с тем, что при случайной ориентировке однодоменных частиц и при их фиксированном положении в полимерной матрице коэрцитивная сила будет зависеть от ориентировки частиц (оси легкого намагничивания) к направлению измерительного поля, тогда при преимущественной ориентировки вдоль поля будет наблюдаться её максимум. В данном эксперименте частицы были ориентированы случайным образом, поэтому коэрцитивная сила имеет практически случайные значения, которые, однако, существенно меньше коэрцитивной силы порошкового материала.

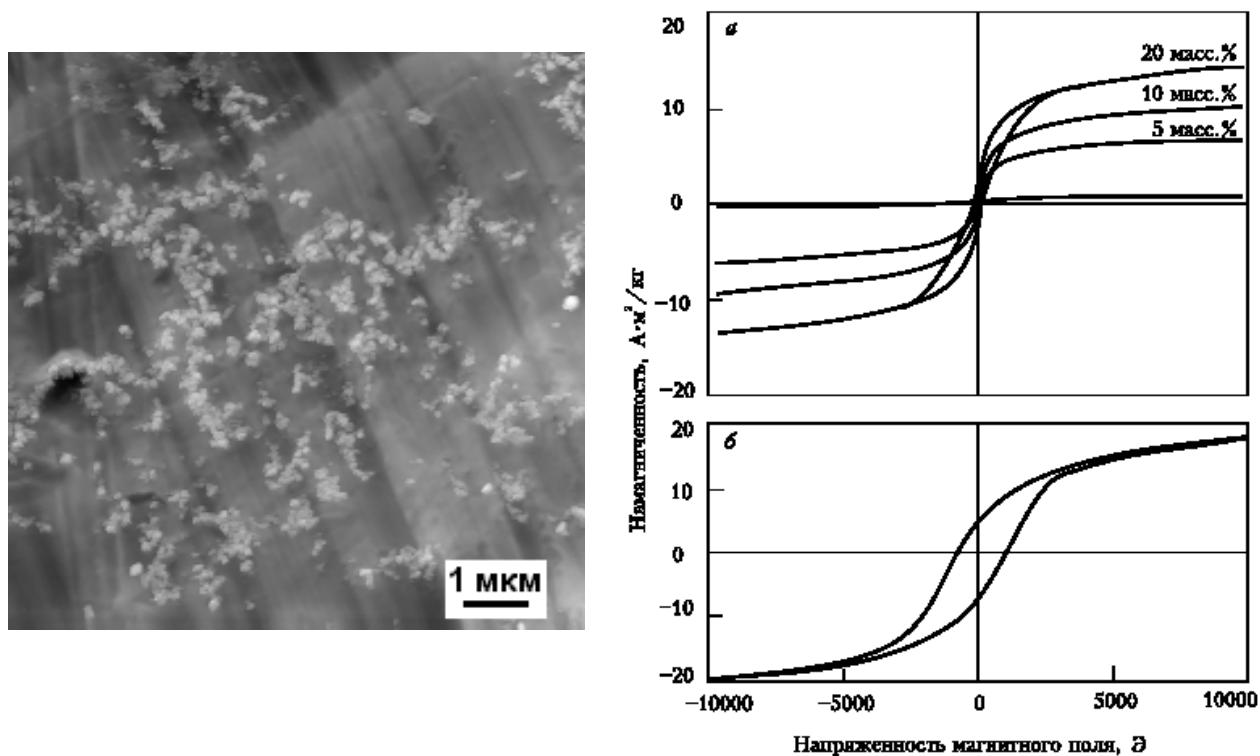


Рис. 8. Микрофотография поверхности композиционной пленки (слева). Характерные петли магнитного гистерезиса для композита полиимид- наночастицы на основе железа (содержание частиц 5, 10, и 20 масс. %), синтезированного без приложения магнитного поля(а) и для композита полиимид- 10% наночастиц на основе сплава железо-кобальт (Fe-43%Co) (б), синтезированного с применением магнитного поля при затвердевании пленки. (справа)

Низкие значения коэрцитивной силы при затвердевании ПАК без внешнего поля может быть связано со случайной ориентацией направлений легкого намагничивания однодоменных частиц, а следовательно, и разнонаправленностью магнитных моментов при фиксации частиц в полимерной матрице. Для создания высококоэрцитивного материала необходимо создавать направленную ориентацию частиц в матрице, например, путем первичного затвердевания полимера в магнитном поле.

С целью увеличения коэрцитивной силы и получения магнитотвердого полимерного материала, имеющего повышенные значения коэрцитивной силы, на стадии сушки пленок ПАК прикладывалось внешнее поперечное магнитное поле напряженностью 0,01 Тл для ориентировки магнитных моментов фиксируемых в матрице ферромагнитных наночастиц. Наблюдается в пленочных образцах, полученных при затвердевании пленок ПАК в поперечном магнитном поле. В результате измерения коэрцитивной силы и намагниченности на композиционных материалах, полученных при 5 и 10 % -ном наполнении полиимида наночастицами состава Fe- 43%Co были получены следующие значения: максимальная намагниченность равна 10 и 19.5 А·м²/кг, а коэрцитивная сила – 930 и 970 Э соответственно, т.е. наблюдалось существенное увеличение коэрцитивной силы образцов. Это хорошо соответствует значениям этих параметров для исходных частиц железо-кобальт (235 А·м²/кг и 1170 Э). Таким образом, внешнее магнитное поле позволило некоторым образом упорядочить расположение однодоменных частиц, создав преимущественную ориентацию магнитных моментов вдоль направления внешнего поля, т.е. перпендикулярно поверхности. Незначительное снижение коэрцитивной силы по сравнению со значениями для исходного нанопорошка может быть обусловлено некоторой агломерированностью частиц при их фиксации в полимерной матрице, а также с их неидеальной формой.

Заключение В заключении проведено обобщение основных теоретических и экспериментальных результатов, полученных в диссертационной работе.

Выводы

1. Создана экспериментальная установка для получения наночастиц на основе железа путем парофазного разложения пентакарбонила железа в потоке инертного газа, дающая возможность получения металлических наночастиц, включая многокомпонентные. Метод, реализованный в проточном реакторе, позволяет получить один непрерывный процесс, включающий ввод реагентов, синтез и сбор продуктов, при низких энергозатратах. а так же позволяет в процессе синтеза стабилизировать поверхность наночастиц различными материалами, получая, таким образом, нанокапсулы различного функционального назначения. Методом газофазного синтеза при атмосферном давлении получены неагломерированные наночастицы на основе железа в оксидной, углеродной и органической оболочке, а также частицы системы железо-углерод и железо-кобальт среднего размера 6-75 нм с достаточно узким распределением по размерам. Предложенный в работе метод может быть использован для их промышленного получения различных нанопорошковых материалов на основе железа, обладающих уникальными магнитными свойствами.

2. Формирование структуры частиц при газофазном методе получения происходит в несколько стадий. На первой стадии образуются неагломерированные частицы, имеющие форму, приближенную к сферической, среднего размера от

6 до 75 нм. Температура синтеза таких частиц не превышает 400°C, размер может регулироваться путем изменения концентрации карбонила железа в газовой фазе. При увеличении температуры/времени синтеза происходит коагуляция частиц с образованием нановолокон, их последующим распадом и образованием новых частиц размером до 300 нм.

3. Частицы на основе железа в оксидной оболочке могут быть получены путем контролируемого окисления исходных частиц в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода. Такие частицы размером более 19 нм состоят из железного сердечника в оболочке из стехиометричного магнетита толщиной до 2 нм, эпитаксиально связанной с материалом сердечника. Уменьшение диаметра частиц ведет к понижению стехиометричности продуктов окисления железа в оболочке и к увеличению её толщины. При уменьшении размера частиц до 6 нм и менее наблюдается практически полное окисление частиц и преобладание фазы γ -FeOОН, однако в глубине частиц подтверждается существование доли магнетита.

4. Исследование характеристик петли магнитного гистерезиса наночастиц на основе железа среднего размера 5-75 нм в оболочке из магнетита показало монотонное увеличение намагниченности насыщения при увеличении размера частиц практически до значения максимальной намагниченности для чистого железа в компактном состоянии ($225 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$). Коэрцитивная сила имеет максимум до 1000 Э при размере частиц 20-25 нм. Полностью парамагнитные частицы получены при среднем размере частиц менее 7 нм. При этом максимальный размер частиц по распределению их масс не превышает 10 нм, т.е. для суперпарамагнитных частиц размер железного сердечника должен быть менее 6 нм. Полученные частицы могут быть использованы для создания постоянных магнитов, магнитных жидкостей, а также в качестве магнитных носителей информации.

5. Методом парофазного разложения пентакарбонил железа в потоке монооксида углерода синтезированы наночастицы системы железо-углерод. Средний размер частиц увеличивается от 13 до 70 нм при увеличении температуры и уменьшении времени реакции. В зависимости от условий эксперимента состав продуктов реакции изменяется в широких пределах: могут быть получены нанокапсулы на базе твердых растворов углерода в ОЦК и ГЦК решетке железа, покрытых углеродом в виде сажи или графита, цементита или этих фаз в различных соотношениях. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от температуры реактора и расхода монооксида углерода. Образование цементита происходит за счет поверхностной реакции между сконденсированным железом и монооксидом углерода.

6. Намагниченность насыщения наночастиц сплавов железо-кобальт достигает максимума при содержании кобальта около 40 вес.%, а затем резко падает.

Максимальное значение коэрцитивной силы (до 1150 Э) имеют частицы среднего размера 23-27 нм, содержащие более 30 вес.% кобальта при намагниченности насыщения до 240 А·м²/кг.

7. Гибкие ($\varepsilon \leq 10\%$) пленочные образцы нанокompозита могут получены при содержании до 20 вес.% наночастиц на основе железа в полиимидной матрице. Механические свойства этих образцов практически не ухудшаются по сравнению с исходным полимерным материалом: прочность остается на том же уровне, деформация до разрыва снижается незначительно, не нарушая при этом эластичности образцов. При этом происходит существенный рост модуля Юнга пленочных образцов нанокompозитов. Намагниченность образцов растет линейно при увеличении концентрации частиц. Величина коэрцитивной силы может регулироваться путем создания упорядоченного расположения частиц в полимерной матрице с помощью магнитного поля на стадии формирования пленок ПАК.

Основные публикации по теме диссертации

1. Thermal Behavior of Iron-Based Magnetic Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation / Tolochko O.V., Choi C.-J., Nasibulin A.G., Vasilieva K.S., Lee D.-W., Kim D. // 7-th International Workshop "High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials" (MSU-HTSC-VII) June 20-25 2004: Book of Abstracts.- Moscow: MSU, 2004.- P. 53.
2. Aerosol Synthesis and Oxidation behavior of Magnetic Iron-Based Nanoparticles / Tolochko O.V., Choi C.J., Lee D.W., Vasilieva E.S., Kim D., and Gonchukova N.O. // International Conference NNN-2004 July 5-7, 2004: Book of Abstracts. -Saint-Petersburg: ICS RAS, 2004.- P.75.
3. Особенности формирования и роста наночастиц на основе железа при окислении / Васильева Е.С., Толочко О.В., Мохаммад Ариф, Столярова Н.А., Блинов Л.Н. // «Высокие интеллектуальные технологии и генерация знаний в образовании и науке»: Материалы XII международной конференции.- СПб.: СПбГПУ.- 2005.- Т.1.- С.308-311.
4. Технология получения наноразмерных частиц на основе железа методом аэрозольного синтеза / Васильева Е.С., Толочко О.В. Цеменко В.Н. // «XXXIII неделя науки СПбГПУ»: Материалы межвузовской научно-технической конференции.- СПб: СПбГПУ.- 2005.- Часть III.- С.192-194.
5. Васильева Е.С., Толочко О.В. Получение магнитных наночастиц на основе железа методом аэрозольного синтеза // Сб. тезисов IV конференции молодых ученых и специалистов материаловедов.- СПб: ЦНИИ КМ Прометей.- 2005.- С. 30.

6. Mossbauer Study of Oxide and Carbon Coated Iron Nanoparticles / Vasilieva E.S., Panchuk V.V., Kim D. // Moscow International Symposium on Magnetism: Book of Abstracts.- Moscow: MSU, 2005.- P. 90-91.
7. Mössbauer Study of Iron nanoparticles phase composition / Semenov V.G., Vasilieva E.S., Panchuk V.V., Kim D., Tolochko O.V. // of International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME-2005) Sept.5-9, 2005: Book of Abstracts. France, Montpellier.-2005. -Vol.1- P61.
8. Magnetic Properties of Oxide Coated Iron Nanopowders / Tolochko O., Lee D.-W., Vasilieva E., Kim D., Novikov E. // XIV International Conference Materials Engineering 2005: Book of Abstracts.- Kaunas: Technologija, 2005.- P.44-45.
9. Получение и свойства наночастиц дисульфида вольфрама / Кайдаш Е.А., Васильева Е.С., Толочко О.В. // «Фундаментальные исследования в технических университетах»: Материалы X Всероссийской конференции.- СПб: СПбСПУ, 2006.- С.353-354.
10. Gas Phase Synthesis of Fe-Co alloyed magnetic nanoparticles / Kim D., Yu G.H., Kim B.K., Vasilieva E.S., Kaidash E.A., Tolochko O.V. // Topical meeting of European Ceramic society “Structural Chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites”: Book of abstract.- SPb: Institute of Silicate Chemistry, 2006.- P. 57.
11. The structure and magnetic properties of oxide coated iron nanoparticles / Tolochko O.V., Vasilieva E.S., Semenov V.G., Panchuk V.V., Lee D.W., Kim D., Choi C.J., Kim B.K. // Third Moscow International Symposium on Magnetism: Proceedings.- Moscow. MSU, 2005.- P. 145-148.
12. Production and Application of Metal-Based Nanoparticles / Vasilieva E.S., Tolochko O.V., Yudin V.E., Kim D., Lee D.W. // European Nano System 2006 (ENS'06) conference: Collection of papers. Paris, France: TIMA editions, 2006.- P. 73-78.
13. Phase Composition and Growth Mechanisms of Iron-based Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation / Vasilieva E.S., Tolochko O.V., Kaidash E.A., Lee D.-W., Kim D. // 7th International Conference “Solid State Chemistry 2006”. 24 - 29 September, 2006: Book of abstracts. Czech Republic, Pardubice. – 2006.-P.122-123.
14. Попова Е.Н., Диденко А.Л., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кайдаш Е.А., Васильева Е.С., Толочко О.В., Lee D.W., Kim D. Синтез и свойства пленок нанокompозитов на основе полиимида с ферромагнитными наночастицами // Журнал прикладной химии.- 2006.- Т. 79, №8.- С.1334-1336.
15. Васильева Е.С., Насибулин А.Г., Толочко О.В., Kauppinen Esko I. Синтез наночастиц на основе железа методом парофазного разложения пентакарбонила железа в атмосфере монооксида углерода // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. -2006.-Т.-4.- 9 с.
16. Васильева Е.С., Спешилова А.Б. Получение, структура и свойства магнитных наночастиц и их применения для создания композиционных ма-

- териалов // Научно-технические ведомости.- 2006. -№4.- С.109-113.
17. Васильева Е.С., Диденко А.Л., Кайдаш Е.А. Синтез магнитоупорядоченного нанокomпозиционного материала на основе полиимида // Вопросы материаловедения. -2006.- №4 (48)- С. 28-34
18. Васильева Е.С., Толочко О.В., Семенов В.М., Володин В.С., Ким Д. Применение метода Мессбауэровской спектроскопии для анализа фазового состава наночастиц на основе железа // Письма в журнал технической физики.- 2007.- Т.33. Вып.1. - С.81-87.
19. Kim D., Vasilieva E.S., Nasibulin A.G., Lee D.W., Tolochko O.V., Kim B.K. Aerosol Synthesis and Growth Mechanism of Magnetic Iron Nanoparticles / Material Science Forum.– 2007- Vol. 534-536. P. 9-12.