

Структура и магнитные свойства металл-углеродных нанокompозитов на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила и Fe

© К.А. Багдасарова, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева, Н.С. Перов*,
А.В. Максимочкина*, Э.Л. Дзидзигури**, Е.Н. Сидорова**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

** Московский государственный институт стали и сплавов,
119049 Москва, Россия

E-mail: bagdasarova@ips.ac.ru

(Поступила в Редакцию 29 мая 2007 г.)

Получены и исследованы металл-углеродные нанокompозиты — ИК-пиролизированный полиакрилонитрил/Fe (ИК-ПАН/Fe). Исследованы структура и магнитные свойства композитов в зависимости от условий получения. В структуре композитов обнаружены наноразмерные углеродные объекты (наносферы) и наночастицы карбида железа. Исследованы магнитные свойства нанокompозитов, полученных при различных температурах ИК-отжига.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 07-03-00416а.

PACS: 73.63.Bd, 74.25.Na

1. Введение

Магнитные композиты, в которых металлические наночастицы внедрены в немагнитные матрицы (например, углерод), представляют большой научный и практический интерес. В подобных материалах обнаружены необычные явления, такие как аномальное магнитосопротивление, большой магнитокалорический эффект и др. Возможность управления размерами и структурой наночастиц позволяет получать нанокompозиты с заданными магнитными свойствами. Материалы с управляемыми магнитными характеристиками могут быть использованы в системах записи и хранения информации, при создании новых постоянных магнитов, в системах постоянного охлаждения в качестве магнитных сенсоров и т.п. [1].

В настоящей работе предложен способ получения магнитных металл-углеродных нанокompозитов в процессе ИК-пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила и ферроцена.

2. Экспериментальная часть

Полиакрилонитрил (ПАН) синтезировали в присутствии окислительно-восстановительной каталитической системы по методике [2]. В качестве Fe-содержащего соединения использовали ферроцен ($\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$). Композиции-предшественники ПАН/ $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ готовили путем совместного растворения полимера и $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ (хч) в диметилформамиде (ДМФА) (99.5%). Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляет 5 wt.%. Концентрация железа в полимере 20 wt.%.

Процесс ИК-пиролиза проводили в камере установки импульсного фотонного отжига [2]. Интенсивность ИК-излучения определяли по температуре нагрева образца. Отжиг проводили в две стадии: предварительный отжиг на воздухе при температурах 150 и 200°C по 15 min, затем основной отжиг при $T = 600\text{--}1200^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Перед основным отжигом образцы композитов прогревали при повышенном давлении аргона при температурах 150 и 200°C по 15 min.

Регистрация ИК-спектров проводилась в области $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ на спектрометре IFS-66V Bruker. Образцы для регистрации спектров готовились в виде таблеток, прессованных в KBr.

Исследования зарядового и химического состояния элементов образцов композита ИК-ПАН/Fe, полученных при $T = 700, 1000$ и 1200°C , проводили с помощью рентгено-фотоэлектронной спектроскопии на установке РНИ 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Al K_α -излучение ($h\nu = 1486\text{ eV}$) мощностью 350 W. Давление статочных газов в камере анализа составляло $1 \cdot 10^{-9}$ Torr. Образцы в виде порошков были впрессованы в пластинку In сплошным слоем. Диаметр области анализа на поверхности слоев составлял 1.1 mm.

Атомные концентрации элементов определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной чувствительности, используя возможности программного обеспечения PC ACCESS ESCA V7.2c.

Спектры высокого разрешения (ВР) $\text{C}1s, \text{N}1s$ измеряли при энергии пропускания анализатора 11.75 eV и плотности сбора данных 0.1 eV/step, спектры $\text{Fe}2p$ — при энергии 29.35 eV и плотности 0.25 eV/step. Обработку спектров ВР проводили путем аппроксимации

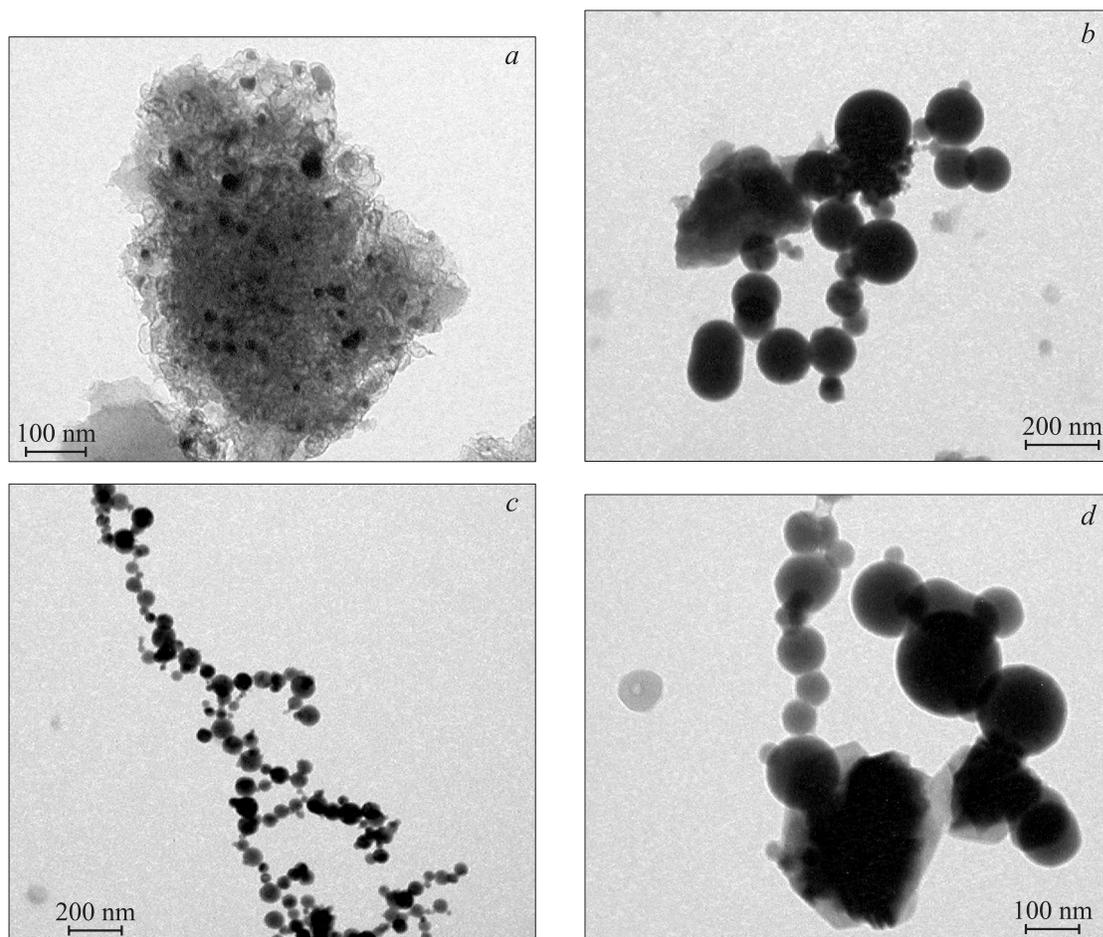


Рис. 1. Микрофотографии ИК-ПАН/Fe. T , °C: a — 900, b — 1000, c, d — 1200

нелинейным методом наименьших квадратов. Для аппроксимации использовали смесь функций Гаусса и Лоренца [3].

Микрофотографии нанокompозитов получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) EM-301 фирмы Philips с ускоряющим напряжением 60–80 kV. Построение гистограмм осуществлялось по результатам измерения размеров частиц на микрофотографиях. Для каждой температуры измерены диаметры более 1000 частиц, точность эксперимента составляла 5%. Фазовые и структурные исследования проведены при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре фирмы Rigaku с фокусировкой по Бреггу–Брентано на FeK_{α} -излучении в непрерывном режиме. Результаты экспериментов обработаны с помощью метода аппроксимации и Фурье-анализа [4]. В исследовании использован также метод Селиванова–Смыслова при расчете распределения сферических кристаллитов по диаметрам из рентгенодифракционных данных [5,6].

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнетометре при комнатной температуре в плоских капсулах. Масса порошка предварительно измерялась на аналитических весах. Контроль абсолютной величины

магнитного момента осуществлялась по никелевому эталону массой 7 mg ($0.385 \text{ G} \cdot \text{cm}^3$).

3. Результаты и их обсуждение

Известно, что в процессе ИК-пиролиза ПАН претерпевает ряд химических превращений, ведущих к образованию полисопряженной системы и, как следствие, к изменению структуры и физико-химических свойств [7]. Введение хлоридов железа и кобальта в раствор ПАН приводит к изменению характера химических превращений под действием ИК-излучения [7].

Исследование с помощью ИК-спектроскопии образцов прекурсора ПАН/ферроцен показало, что при введении в раствор ПАН-ДМФА ферроцен распадается на Fe° и циклопентадиенильные кольца. Обработка прекурсора до $T = 200^{\circ}\text{C}$ приводит к появлению полос поглощения в области $1600\text{--}1580 \text{ cm}^{-1}$, характеризующих двойные C = N-связи, координированные к железу, которые свидетельствуют об образовании комплексов нульвалентного железа с нитрильными группами полимера $C \equiv N$.

Методом РФЭС показано, что для азота и углерода, присутствующих в структуре композитов, характерны

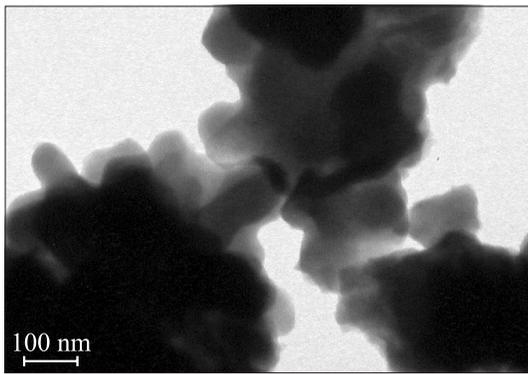


Рис. 2. Микрофотография образца ИК-ПАН, $T = 1200^\circ\text{C}$.

различные конфигурации связей, соотношение которых меняется с изменением интенсивности ИК-пиролиза. Увеличение температуры ИК-отжига с 700 до 1000°C приводит к увеличению доли азота, одинарно связанного в тригональной координации (мостиковый азот) [8,9], по сравнению с азотом, связанным с двумя атомами sp^2 -углерода в кольце (пиридиновая группа).

Изменение конфигурации связи углерода с увеличением температуры ИК-отжига подтверждает установленные ранее структурные преобразования в полиакрилонитриле в процессе ИК-пиролиза [10]. С увеличением интенсивности ИК-пиролиза от 700 до 1200°C доля углерода, связанного с азотом, уменьшается, а компонента углерода в метиленовых группах исчезает. В то же время возрастает доля графитоподобного углерода. Содержание углерода в образцах, полученных при $T = 700$ и 1200°C , соответственно увеличивается с 78 до 89.7 at.%, а содержание азота уменьшается с 15 до 2.9 at.%

Структура композита изменяется с увеличением интенсивности ИК-пиролиза и имеет характерные для каждой температуры отжига особенности. На микрофотографиях, полученных с помощью ПЭМ, композит представляет собой углеродную матрицу с неравномерно распределенными в ней более темными металлосодержащими включениями. В образцах, полученных при $T = 700^\circ\text{C}$, металлические частицы трудно различимы на фоне непрозрачной объемной матрицы. При температуре ИК-пиролиза 900°C матрица композита становится более прозрачной, имеет неоднородную — „ажурную“ структуру, содержит большое количество наноразмерных железосодержащих частиц (рис. 1, *a*). С увеличением интенсивности ИК-пиролиза до 1000°C и выше структура матрицы становится прозрачной, более однородной. Одновременно в структуре композита образуются углеродные наносферы (рис. 1, *b*). Диаметры наносфер для образцов, полученных при 1000 и 1200°C , находятся в интервалах 27 – 207 nm и 22 – 294 nm соответственно. При температуре ИК-отжига $T \geq 1100^\circ\text{C}$ наносферы образуют цепочки протяженностью до $17\ \mu\text{m}$ (рис. 1, *c*). Для образцов композита, полученных при $T = 1200^\circ\text{C}$, также характерно наличие в структуре

композитов углеродных объектов, напоминающих ограниченные полупрозрачные пластины (рис. 1, *d*).

Из рис. 2 видно, что воздействие на ПАН ИК-излучения до интенсивности, соответствующей $T = 1200^\circ\text{C}$, в отсутствие металлической фазы не приводит к образованию углеродных нанобъектов. По данным [2] при этом имеет место совершенствование графитоподобной структуры: уменьшаются межплоскостные расстояния, увеличиваются размеры областей когерентного рассеяния кристаллитов, начинаются процессы графитизации.

Анализ микрофотографий показал, что размеры и распределение металлосодержащих наночастиц зависят от интенсивности ИК-пиролиза (рис. 3). Как показано на рис. 4, средний и наиболее вероятный размеры наночастиц увеличиваются с ростом температуры ИК-отжига и находятся в пределах 14 – 24 nm и 10 – 21 nm соответственно.

По результатам рентгенофазового анализа образец композита, полученный при $T = 700^\circ\text{C}$, аморфен. Степень аморфности уменьшается с увеличением интенсивности ИК-пиролиза. При увеличении температуры отжига до $T \geq 900^\circ\text{C}$ наблюдается появление фаз карбидов железа. В процессе ИК-пиролиза композитов при 1200°C наряду с увеличением интенсивности отражений от фаз карбидов железа происходит сужение углеродного пика, характеризующее увеличение его кристалличности

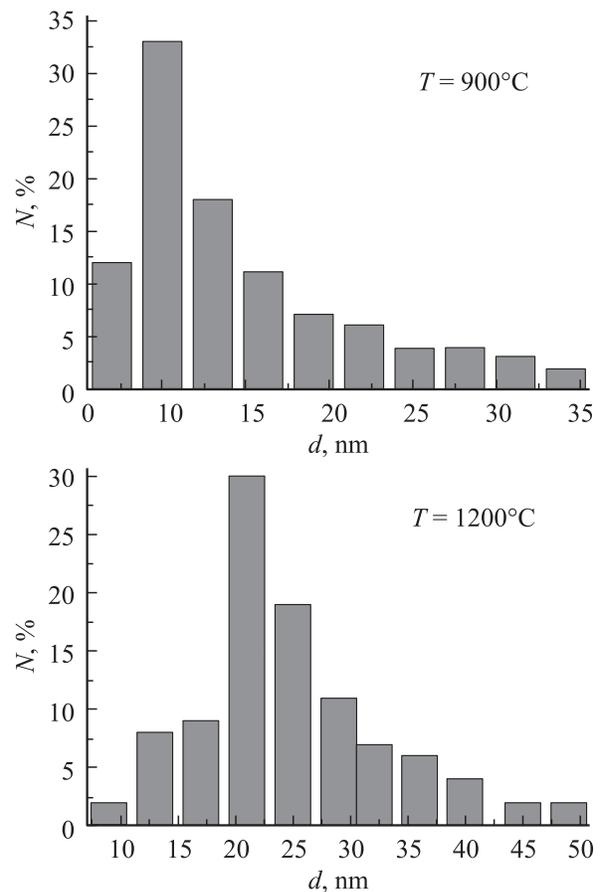


Рис. 3. Распределение металлических наночастиц по размерам в ИК-ПАН/Fe. N — доля наночастиц.

(рис. 5). Тот факт, что на дифрактограмме образца, полученного при $T = 700^\circ\text{C}$, отсутствуют железосодержащие фазы, можно объяснить состоянием частиц металла в композите, размеры которых, возможно, не превышают 8–10 нм.

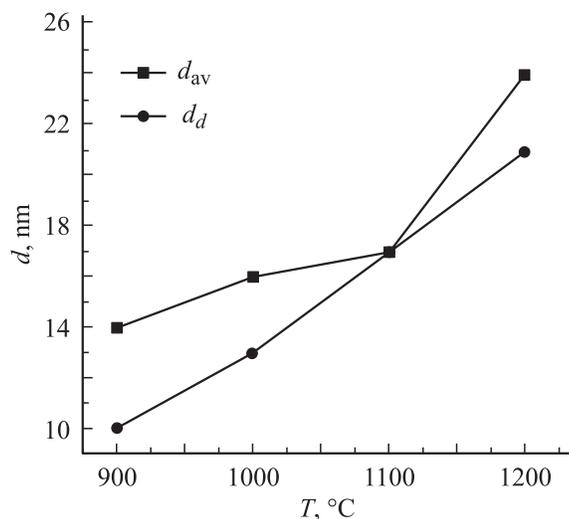


Рис. 4. Зависимость среднего d_{av} и доминирующего d_d размеров наночастиц от температуры ИК-отжига.

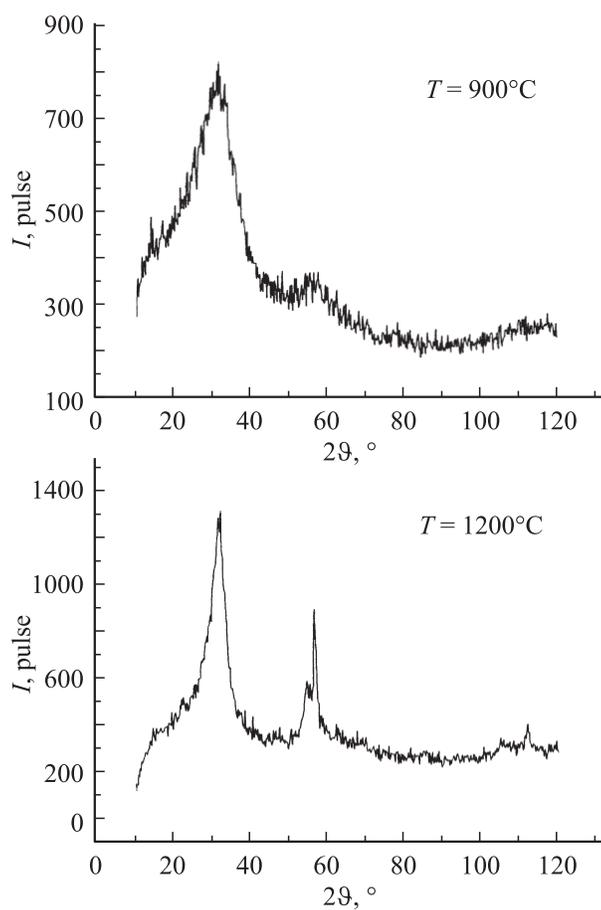


Рис. 5. Дифрактограммы образцов ИК-ПАН/Fe.

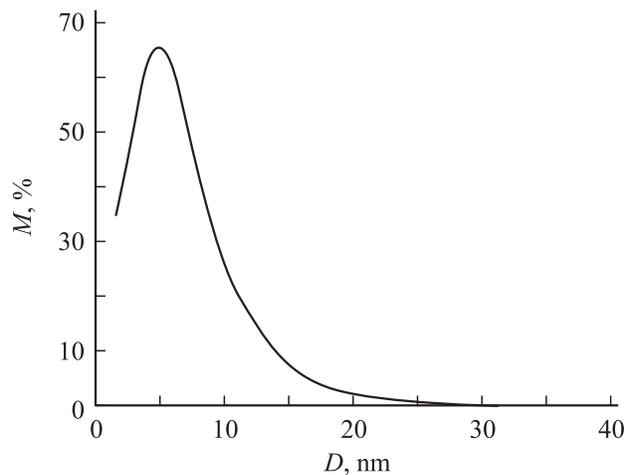


Рис. 6. Распределение по размерам ОКР железосодержащих частиц в ИК-ПАН/Fe, $T = 1200^\circ\text{C}$. M — доля кристаллитов от общего количества, D — линейный размер кристаллитов.

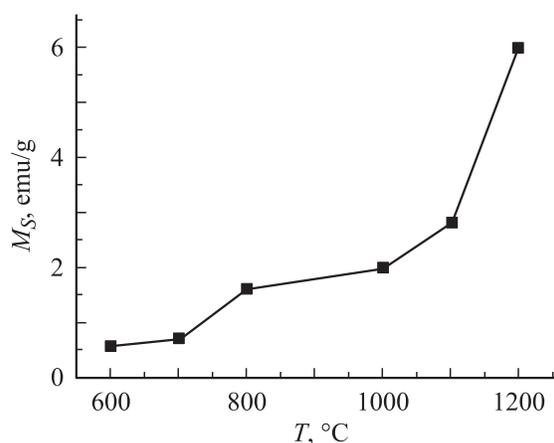


Рис. 7. Зависимость намагниченности насыщения от температуры ИК-пиролиза.

На рис. 6 представлено линейное распределение по размерам области когерентного рассеяния (ОКР) железосодержащих частиц в образце, полученном при $T = 1200^\circ\text{C}$.

Сопоставление размеров ОКР, рассчитанных по рентгеновским данным, с размерами, определенными методом электронной микроскопии, показывает, что каждая частица состоит из трех областей когерентного рассеяния.

Можно также сказать, что увеличение интенсивности ИК-пиролиза приводит к агрегированию металлосодержащих частиц.

Исследование магнитных свойств наноккомпозитов показало, что полевая зависимость намагниченности для образцов, полученных при $T = 700\text{--}1200^\circ\text{C}$, имеет ярко выраженный гистерезисный характер, указывающий на наличие ферромагнитной фазы. Увеличение интенсивности ИК-пиролиза приводит к росту намагниченности насыщения (M_s) (рис. 7) и симбатному увеличению

Магнитные характеристики ИК-ПАН/Fe

Температура ИК-пиролиза образца T , °C	H_c , Oe	M_S , $G \cdot cm^3/g$	M_R , $G \cdot cm^3/g$	M_R/M_S
600	128	0.53	0.069	0.13
700	92.5	0.68	0.12	0.16
800	532	1.6	0.50	0.31
1000	651	2.0	0.86	0.43
1100	475	2.8	1.5	0.55
1200	566	6.0	2.1	0.35

остаточной намагниченности (M_R) образцов (см. таблицу). В образцах нанокомпозитов, полученных при интенсивностях ИК-пиролиза $\geq 800^\circ\text{C}$, насыщение достигается в полях около 4–6 кОе. В то же время образцы, полученные при $T = 600$ и 700°C , не насыщаются в полях до 9 кОе, что указывает на существование в них суперпарамагнитной фазы. Обращает на себя внимание изменение коэрцитивной силы образцов при повышении температуры отжига. Максимум наблюдается при 900 – 1000°C .

Таким образом, с увеличением температуры ИК-отжига увеличивается размер металлических кластеров, что приводит к росту коэрцитивной силы до тех пор, пока частицы сохраняют однодоменное состояние. Уменьшению H_c , скорее всего, соответствует разбиение железных частиц на домены.

Содержание железа в образцах определяли по методике, описанной в [11]. В композитах, полученных при 1100 и 1200° , содержание железа составляет 3.7 и 5 wt.% соответственно. Намагниченность образцов в таком случае должна быть $M_S = 8.0$ и $11 G \cdot cm^3/g$. Эти значения более чем в 2 раза превышают экспериментально полученные значения намагниченности этих образцов. Это несоответствие, возможно, связано с образованием карбидов железа на поверхности металлических кластеров.

Вклад углеродной матрицы практически отсутствует. ИК-ПАН характеризуется очень низким магнитным моментом. Намагниченность составляет $0.0015 G \cdot cm^3/g$ при $H = 8$ кОе и полевая зависимость является линейной, что характерно для парамагнитных материалов.

Таким образом, структура нанокомпозитов изменяется в зависимости от интенсивности ИК-пиролиза. С увеличением температуры ИК-отжига растет доля графитоподобного углерода и снижается содержание азота. Присутствие металла в композите в процессе ИК-пиролиза не только ускоряет процесс формирования полисопряженной системы [7], но и катализирует образование углеродных нанобъектов, не обнаруживаемых в ИК-ПАН.

Отсутствие фазы кристаллического железа в образце, полученном при $T = 700^\circ\text{C}$, возможно, является следствием того, что размер металлических частиц мень-

ше 10 nm. Суперпарамагнитные характеристики образца подтверждают это предположение.

Увеличение намагниченности насыщения с ростом температуры ИК-отжига происходит параллельно с укрупнением металлических частиц и увеличением кристалличности фаз карбидов железа и углерода.

4. Заключение

Разработан метод получения магнитных нанокомпозитов в процессе ИК-пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила и ферроцена.

Установлено, что в результате ИК-пиролиза в интервале температур от 700 до 1200°C формируются металлуглеродные нанокомпозиты, структура которых зависит от интенсивности ИК-отжига. Наряду с совершенствованием углеродной матрицы формируются ранее не наблюдаемые в ИК-ПАН нанобъекты, такие как цепочки углеродных наносфер и ограненных пластин.

С увеличением интенсивности ИК-пиролиза происходит увеличение размеров металлосодержащих частиц.

Магнитные характеристики образцов также существенно зависят от интенсивности ИК-пиролиза. Следует отметить, что для материалов, полученных при $T \geq 800^\circ\text{C}$, коэрцитивная сила превышает 0.5 кОе, что свидетельствует о наличии большой магнитной анизотропии.

Авторы выражают благодарность Г.Н. Бондаренко за исследование ИК-спектров.

Список литературы

- [1] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Успехи химии **74**, 539 (2005).
- [2] Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева, М.Н. Ефимов, Д.Г. Муратов, К.А. Багдасарова. Высокомолекуляр. соединения А **48**, 977 (2006).
- [3] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бригса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987).
- [4] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электрооптический анализ: практическое руководство. Металлургия, М. (1970).
- [5] В.Н. Селиванов, Е.Ф. Смыслов. Материаловедение **4**, 2 (1998).
- [6] В.Н. Селиванов, Е.Ф. Смыслов. Материаловедение **5**, 11 (1998).
- [7] Л.М. Земцов, Г.П. Карпачев. Высокомолекуляр. соединения А **36**, 919 (1994).
- [8] C. Ronning, H. Feldermann, R. Merk, H. Hofsass. Phys. Rev. B **58**, 2207 (1998).
- [9] J.R. Pels, F. Kapteijn, Q. Zhu, K.M. Thomas. Carbon **33**, 1641 (1995).
- [10] В.В. Козлов, Ю.М. Королёв, Г.П. Карпачева. Высокомолекуляр. соединения А **41**, 836 (1999).
- [11] E.P. Sajitha, V. Prasad, S.V. Subramanyam, S. Eto, Takai Kazuyuki, T. Enoki. Carbon **42**, 2815 (2004).