

Композиционные материалы

УДК 546.73:546.733'732—31:544.778.4:546.161

Магнитные композиционные материалы на основе ультрадисперсного политетрафторэтилена и кобальтсодержащих наночастиц

Г.Ю. Юрков^{1,2}, д-р техн. наук, В.М. Бузник^{1,2}, академик РАН, С.В. Кондрашов¹, канд. физ.-мат. наук, М.И. Бирюкова², М.Г. Михеев³, канд. физ.-мат. наук, В.А. Богатов¹, канд. техн. наук, Л.В. Чурсова¹, канд. техн. наук

¹ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

³Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

E-mail: chursoval@mail.ru

Композиционные материалы на основе ультрадисперсного политетрафторэтилена и кобальтсодержащих наночастиц были синтезированы методом высокоскоростного термического разложения формиата кобальта в псевдокипящем слое гранул ультрадисперсного политетрафторэтилена. Установлено, что ультрадисперсный политетрафторэтилен представляет собой композиционный материал, состоящий из ядра — политетрафторэтилена и оболочки — фторпарафинов. При образовании кобальтовых наночастиц происходит взаимодействие между ними и оболочкой ультрадисперсного политетрафторэтилена — фторпарафинами. Результатом взаимодействия является образование фторида кобальта, который вносит существенный вклад в магнитные характеристики композиционных материалов. При комнатной температуре для материалов характерно ферромагнитное поведение, коэрцитивная сила при 300 К — 700 Э, а при 77 К достигает значения 900 Э.

Ключевые слова: композиционные материалы, кобальт, политетрафторэтилен, магнитные свойства.

Изучению структурных и физических свойств наноразмерных объектов посвящено значительное количество работ [1, 2]. Наночастицы демонстрируют ряд специфических свойств, не характерных для компактных материалов [3], причиной чему является значительное отличие в количестве атомов на поверхности и в объеме частицы.

Магнитные свойства материалов могут быть изменены путем химической модификации поверхности магнитных наночастиц, в том числе в результате взаимодействия матрицы с наполнителем.

Две основные проблемы при создании магнитных наноматериалов заключаются: 1) в синтезе наночастиц, характеризую-

щихся воспроизводимой формой, размером и стехиометрией (для гетерогенных частиц); 2) в эффективной стабилизации наночастиц с сохранением характерных свойств наноразмерного состояния.

Стабилизация наночастиц на поверхности различных микроносителей является одним из универсальных методов, в этом случае частицы как связаны со стабилизирующей матрицей, так и свободны для контакта с внешней средой. Известно, что наночастицы кобальта и железа склонны к быстрому окислению, результатом чего является потеря их специфических магнитных характеристик. С другой стороны, направленное окисление поверхностных слоев частиц с сохранением металлического ядра частицы приводит к повышению магнитных характеристик материала из-за обменных процессов внутри частицы [4]. При этом направленное окисление позволяет создавать магнитные материалы, стабильные к дальнейшему воздействию окислительной среды.

Использование полимерных материалов как матрицы для стабилизации наночастиц позволяет создавать легкие функциональные материалы, обладающие перспективами применения в качестве сенсоров и защитных покрытий. Политетрафторэтилен характеризуется высокой химической и термической стабильностью, что позволяет его использовать при работе в агрессивных средах и температурах до 300 °С. Композитам на основе наночастиц кобальта и политетрафторэтилена свойственны неспецифические магнито-резистивные и эксплуатационные характеристики. Представленная работа посвящена созданию нанокompозитов, в которых кобальтсодержащие наночастицы локализованы на поверхности гранул ультрадисперсного политетрафторэтилена, выступающего в роли матрицы-стабилизатора.

Получение магнитных композиционных материалов осуществлялось терморазложением раствора формиата кобальта на поверхности микрогранул ультрадисперсного политетрафторэтилена. Детальная методика

синтеза ранее описана в работах авторов настоящей работы [5–7]. Основная идея заключается в термолизе металлсодержащих соединений в кипящем слое ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) над поверхностью разогретого минерального масла. В результате термораспада образуются металлические наночастицы, которые взаимодействуют с поверхностью микрогранул УПТФЭ, в результате этого осуществляется их стабилизация.

Синтез осуществляется в несколько этапов:

1) нагрев реакционной смеси, содержащей минеральное масло и УПТФЭ, до температуры ~300 °С;

2) при достижении температуры синтеза в реакционную смесь по каплям вводят водный раствор формиата кобальта;

3) по завершению термораспада кобальтсодержащей соли реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры;

4) экстракция масла от образовавшегося металл-полимерного композита осуществляется органическим растворителем.

Синтезированный композит помещается в эксикатор, где осуществляется его дальнейшее осушение от остатков растворителя. Этапы 1–3 проводятся в атмосфере аргона, что позволяет предотвратить неконтролируемое окисление наночастиц кобальта.

Средний размер образовавшихся наночастиц и равномерность их распределения в композиционном материале определялись при помощи просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM-1011. Для исследования образца приготавливалась его дисперсия, которая наносилась на медную сетку, последовательно покрытую формваром и углеродом.

Определение фазового состава композиций осуществлялось с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

Магнитные характеристики композиции изучались с помощью вибрационного магни-

тометра PARC-155 с гелиевым криостатом, чувствительность магнетометра $5 \cdot 10^{-5}$ ед. Магнитные измерения проводились в интервале температур от 77 до 300 К в магнитном поле до 5 кЭ.

Электронный магнитный резонанс изучался при помощи спектрометра Varian E-4 (X-band $\sim 9,2$ ГГц) при комнатной температуре в магнитном поле до 7,5 кЭ.

Исследования ультрадисперсного политетрафторэтилена показали, что гранулы исходной матрицы имеют форму, близкую к сферической [8], их размеры не превышают нескольких микрон (рис. 1). Гранулы по своему составу и структуре могут быть описаны моделью ядро—оболочка, ядром является политетрафторэтилен, а верхние слои — фторпарафины (фторолигомеры). Детальные исследования этой матрицы представлены в работах [9, 10].

По данным РФА и ИК-спектроскопии в состав фракций УПТФЭ входят низкомолекулярные фторсодержащие олигомеры [11]. Использование метода ^{13}C ЯМР-спектроскопии обнаружило присутствие разветвленных фторолигомеров, а также позволило оценить среднюю длину такого олигомера, которая составила порядка 10 мономерных звеньев.

Присутствие в составе матрицы фторпарафинов позволяет эффективно стабилизировать образующиеся на их поверхности частицы металлов, что предотвращает агрегацию наночастиц, но при этом происходит химическое взаимодействие металлических частиц с матрицей с образованием фторидной фазы, что было ранее продемонстрировано в работе [12].

Используя описанный выше метод термозлаживания металлосодержащих соединений, были созданы композиционные материалы на основе ультрадисперсного политетрафторэтилена и кобальтсодержащих наночастиц. Концентрация кобальта в композите, определенная с помощью элементного анализа, составила 5,53% (мас.).

Размер кобальтсодержащих наночастиц был определен с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и установлено, что средний размер наночастиц составляет 3 нм. На рис. 2 показаны микрофотографии ПЭМ синтезированных металл-полимерных наноконпозиций и представлена диаграмма распределения наночастиц по размерам. Средний размер микрогранул УПТФЭ составляет $\approx 100,0$ нм, с узким распределением по размерам. Наночастицы достаточно равномерно распределены по поверхности микрогранул УПТФЭ, при этом все микрогранулы покрыты кобальтсодержащими наночастицами.

Типичная рентгеновская дифрактограмма синтезированной композиции представлена на рис. 3. Согласно полученным данным можно идентифицировать следующие кобальтсодержащие компоненты, находящиеся в образце: Co (101), Co (002), CoO (111) и CoO (200).

С помощью рентгенофазового анализа не удалось обнаружить наличие фазы фторида кобальта, аналогичная ситуация наблюдалась и в ранее опубликованной работе [12].

Для установления взаимодействия наночастиц кобальта с политетрафторэтиленом была использована рентгеноэмиссионная спектроскопия (РЭС). На спектрах РЭС $\text{CoK}\beta_5$ наблюдаются несколько компонент, которые подтверждают взаимодействие валентных p -электронов металла с валентными орбиталями O(2s) и F(2s), а также металл-металл взаимодействие в частицах.

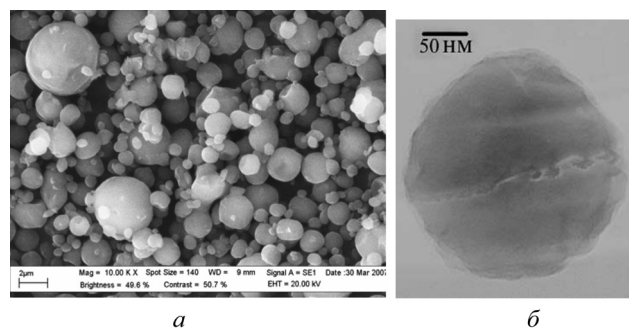


Рис. 1. СЭМ (а) и ПЭМ (б) микрофотографии гранул ультрадисперсного политетрафторэтилена

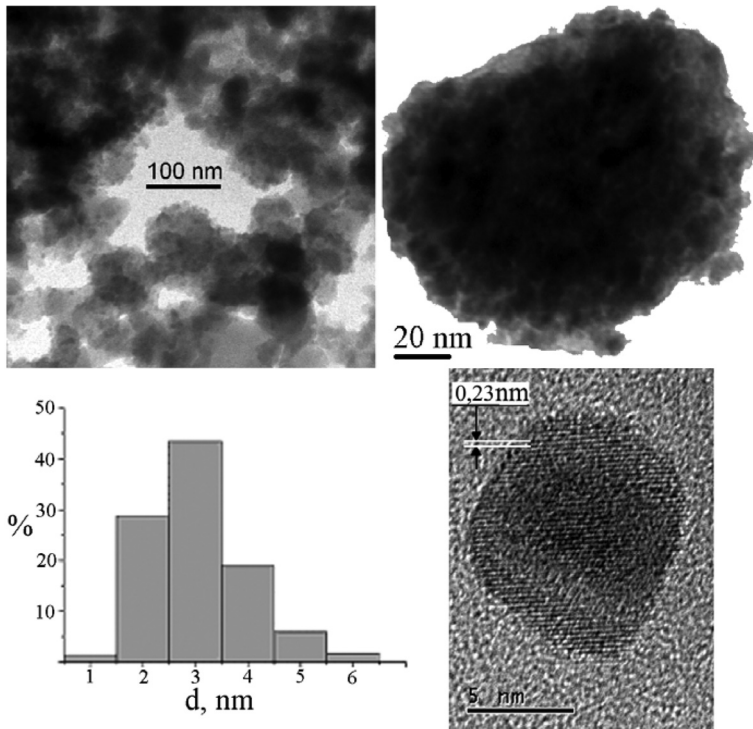


Рис. 2. ПЭМ микрофотографии композиций, состоящих из кобальтсодержащих наночастиц и ультрадисперсного политетрафторэтилена, и диаграмма распределения кобальтсодержащих наночастиц по размерам

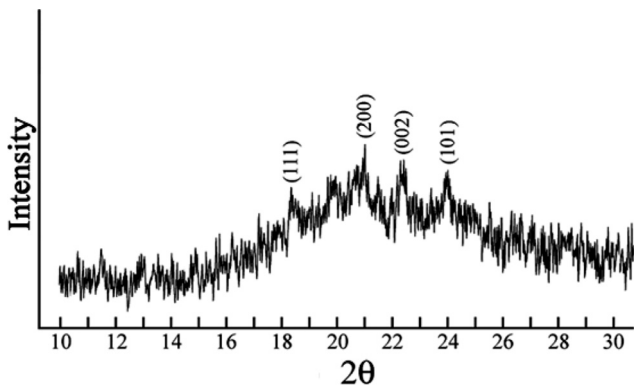


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма кобальтсодержащих наночастиц на поверхности микрогранул ультрадисперсного политетрафторэтилена. Типичные рефлексы политетрафторэтилена с дифрактограммы удалены

Низкоэнергетические компоненты спектров свидетельствуют о присутствии фторида металла в образце, что согласуется с результатами, представленными ранее в работах [13, 14].

Дополнительное подтверждение присутствия металлического кобальта в образце

было получено с привлечением ЯМР широких линий. На спектре ЯМР наблюдается одиночный сигнал с максимумом на частоте 227 МГц, что типично для кобальта в наноразмерном состоянии, имеющем hcp структуру.

Для полученных кобальтсодержащих композиций были характерны неспецифические магнитные свойства. Температура блокировки (T_B) для наноразмерных систем может быть рассчитана по формуле $25kT_B = KV$, где k — константа Больцмана, K — константа анизотропии, V — средний диаметр частиц. Расчет по этой формуле показал, что T_B для наночастиц кобальта с размером 3 нм должна находиться в интервале температур 10–20 К, выше этой температуры не должно наблюдаться ферромагнитного поведения наночастиц. Описанные в работах [14–35] результаты показывают, что экспериментальная температура блокировки всегда выше

теоретической, поскольку химическая модификация поверхности частиц, в том числе и в результате их взаимодействия с матрицей, всегда приводит к изменению их основных магнитных характеристик. В таблице представлены некоторые литературные данные по магнитным свойствам наночастиц кобальта, опубликованные в работах [14–36].

Зависимости намагниченности от величины магнитного поля для образца с концентрацией кобальтсодержащих наночастиц 5,53% (мас.) представлены на рис. 4. При температуре 300 К образец имеет магнитный момент $M \approx 1,43$ мВ/атом Со (при 5 кЭ), среднее значение коэрцитивной силы 700 Э. При температуре 77 К — $M \approx 1,37$ мВ/атом Со (при 5 кЭ) и среднее значение коэрцитивной силы 900 Э. Поскольку металл-полимерные композиционные материалы являются комплексными объектами, то полностью исключить образование наночастиц большего размера, которые могут вносить вклад в маг-

Коэрцитивная сила наночастиц кобальта

Образец	Температура синтеза, T_{syn} , °С	Средний размер частиц, нм	Коэрцитивная сила, H_c , Э	Температура исследования, К	Источник
Co/ПЭВД	300	4	680	4,2	[16]
Co/Fe монослой	150	15	11/100	300/2	[17]
Co/ZnO	350	3,5	<300	5	[18]
Co/TiO ₂	720	4,4	300/700	300/10	[19]
Co/C	900	10	430	300	[20]
Co/C	110	18,5–36,1	416	300	[21]
Co/перфторированная сульфокатионная мембрана (MF-4СК)	25	3,8	300	10	[22]
Co/акриламид	600	12–15	100	300	[23]
Co ядро/Au оболочка	182	18–20	322	300	[24]
Co/олеиновая и лауриновая кислоты	300	5	2071	5	[25]
ϵ -Co/триалкилфосфин + олеиновая кислота	200	6–9	1450	5	[26]
ϵ -Co/C	360	3–8	53	10	[27]
Co/блоксополимер норборнена	25	5	200	300	[28]
fcc-Co/газовая фаза (Ar)	350–450	2,5–6,5 и 10–35	280/800	300/3	[29]
fcc-Co + hcp Co/минеральное масло	180	2,0–6,0 и 10–25	600/1100	300/3	[29]
Co/олеиновая кислота + поливиниловый спирт	185–188	400–900	493	300	[30]
Co/олеиновая кислота + поливинилпирролидон	185–188	700–1200	411	300	[30]
Co/ориентированный пиролитический графит	220	7	790	10	[31]
Co/SiO ₂	80 (450)	50	57	300	[32]
ϵ -Co/олеиновая кислота и трифенилфосфин	200	9,8	838	5	[33]
hcp-Co/Si(100)	Напыление в инертном газе	50	1400	300	[34]
Co–CoO/Si(111)	Напыление в Ar:O ₂	2,2 и 6,1	2500 и 4500	6	[35]
Co–CoO	Напыление в Ar:O ₂	5	7600	5	[36]
Co + ПТФЭ	300	3,6	400/600	300/4,2	[14]

нитные свойства композиции в целом, проблематично. С другой стороны, аналогичные зависимости, заключающиеся в повышении коэрцитивной силы, наблюдались и для наночастиц ферромагнитных материалов, синтезированных в полиэтиленовой матрице

[37, 38]. Направленное окисление таких образцов, при их прокаливании на воздухе, приводило к образованию металлсодержащей фазы с высоким значением коэрцитивной силы при низких температурах. В этом случае наблюдаемый эффект был объяснен

увеличением антиферромагнитной оболочки частицы.

В кобальтсодержащих наночастицах, локализованных на поверхности ультрадисперсного политетрафторэтилена, поверхностные слои химически изменены за счет взаимодействия наночастиц с материалом матрицы и кислородом воздуха. Модифицированная поверхность приобретает свойства антиферромагнетика, что сказывается на коэрцитивной силе композиции за счет магнитных обменных процессов между ферромагнитным ядром и антиферромагнитной поверхностью.

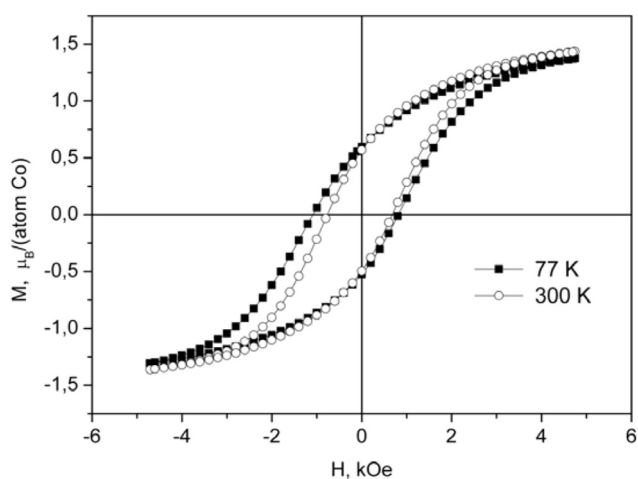


Рис. 4. Зависимость намагниченности образца от величины магнитного поля

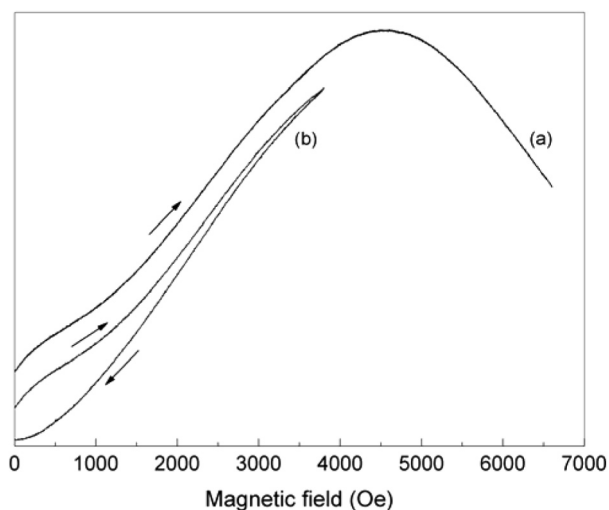


Рис. 5. Типичный спектр композиции на основе наночастиц кобальта и ультрадисперсного политетрафторэтилена (a) и гистерезис ЭМР сигнала, записанный согласно работе [41] (b)

Экспериментальный ЭМР-спектр представлен на рис. 5. Ход линии ЭМР-спектра типичен для кобальтсодержащих наночастиц в полимерной матрице [15, 39]. Ширина спектральной линии отражает комплексную структуру и магнитный состав наночастиц. Поскольку увеличение коэрцитивной происходит без значительного уменьшения намагниченности частиц и видимого смещения линии за счет обменных процессов при 77 К, то этот эффект можно отнести к присутствию в образце фторида и оксида кобальта. Форма наночастиц также оказывает влияние для увеличения коэрцитивной силы образца [40].

Магнитные кобальтсодержащие материалы, полученные в данной работе, имеют коэрцитивную силу $\approx 0,9$ кЭ, это значение является одним из наивысших для монометаллических кобальтовых наночастиц, согласно данным, представленным в работе [42], и таблице.

Заключение

Созданы кобальтсодержащие композиционные материалы на основе ультрадисперсного политетрафторэтилена и кобальтсодержащих наночастиц. Согласно полученным при помощи $\text{CoK}\beta_5$ спектров результатам можно констатировать, что наночастицы кобальта имеют сложный состав и структуру, в составе наночастицы атомы кобальта взаимодействуют как с атомами кислорода, так и фтора, т.е. наночастицы имеют структуру ядро—оболочка, где ядром является металлический кобальт, а поверхностные слои представлены оксидом и фторидом кобальта. Проведенные исследования показали, что синтезированные композиции обладают интересными магнитными характеристиками.

Во-первых, полученные значения магнитного момента композиций превосходят значения, характерные для металлического кобальта. Во-вторых, температура блокировки композиции находится выше комнатной температуры, что позволяет использовать такие композиции в качестве магнитомягких материалов. Установлено, что высокие значения

коэрцитивной силы и константы магнитной анизотропии обусловлены взаимодействием ферромагнитного ядра и антиферромагнитной оболочки наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта программы фундаментальных исследований РАН—8П и проектов РФФИ 11-08-00015, 11-08-12085-офи-м-2011 и 11-03-12068-офи-м-2011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu A.-H., Salabas E.L., Schuth F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. 46. P. 1222—1244.
2. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. // *Russian Chemical Reviewer.* 2005. 74. No. 6. P. 539—574.
3. Fiorani D. (Ed.) *Surface effects in magnetic nanoparticles.* Springer, 2005.
4. Nogués J., Sort J. et al. // *Phys. Rep.* 2005. 422. P. 65—117.
5. Korobov M.S., Yurkov G.Yu. et al. // *Inorganic Materials.* 2004. 40. No. 1. P. 26—34.
6. Gubin S.P., Yurkov G.Yu. et al. // *Acta Materialia.* 2005. 53. № 5. P. 1407—1413.
7. Gubin S.P., Korobov M.S. et al. // *Doklady Chemistry.* 2003. 388. № 4. P. 44—47.
8. Бузник В.М., Цветников А.К. и др. // *Перспективные материалы.* 2002. № 2. С. 89—72.
9. Вопилов Ю.Е., Никитин Л.Н. и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2012. 54. № 6. С. 842—850.
10. Vopilov Yu.E., Nikitin L.N. et al. // *J. of Supercritical Fluids.* (2012). 62. 204—210.
11. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. // *Российский химический журнал.* 2008. ЛП. № 3. С. 139—146.
12. Юрков Г.Ю., Бузник В.М., Шиншилов О.Н. и др. Синтез и структура композитов на основе политетрафторэтилена и и кобальтсодержащих наночастиц с «core-shell» структурой. // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* 2011. № 11. С. 7—14.
13. Kozinkin A.V., Sever O.V. et al. // *Inorg. Mater.* 1994. 30. No. 5. P. 634—640.
14. Юрков Г.Ю., Баранов Д.А. и др. // *Неорганические материалы.* 2006. 42. № 9. С. 1112—119.
15. Richardson W.H. // *J. of the Optical Soc. of Am.* 1972. 62. P. 55—59.
16. Gubin S.P., Spichkin Yu.I. et al. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials.* 2003. 265. № 2. P. 234—242.
17. Desvaux C., Amiens C. et al. // *Nature materials.* 2005. 4. P. 750—753.
18. Norton D.P., Overberg M.E. et al. // *Applied Physics Letters.* 2003. 83. No. 26. P. 5488—5490.
19. Xin Y., Lu J. et al. // *Applied Physics Letters.* 2006. 88. P. 112512—112514.
20. Bashmakov I., Dorosinez V. et al. // *J. Mater. Res.* 2001. 16. No. 10. P. 2832—2835.
21. Zalich M.A., Baranauskas V.V. et al. // *Chem. Mater.* 2006. 18. P. 2648—2655.
22. Yoon M., Park I.-W. et al. // *Solid State Communications.* 2003. 44. P. 385—389.
23. Sowka E., Leonowicz M. et al. // *Materials Science-Poland.* 2006. 24. No. 2 / 1. P. 311—317.
24. Mandal S., Krishnan K.M. // *J. Mater. Chem.* 2007. 17. P. 372—376.
25. Luna C., Morales M.P. et al. // *Materials Science and Engineering C.* 2003. 23. P. 1129—1132.
26. Sun S., Murray C.B. // *J. of Applied Physics.* 1999. 85. No. 8. P. 4325—4330.
27. Nie X., Jiang J.C. et al. // *J. of Applied Physics.* 2003. 93. No. 8. P. 4750—4755.
28. Ahmed S.R., Kofinas P. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials.* 2005. 288. P. 219—223.
29. Lee G.H., Huh S.H. et al. // *J. of the Korean Physical Society.* 2004. 44. No. 6. P. 1499—1503.
30. Chiriac H., Moga A. et al. *Analele stiintifice ale universitatii «AL. I. CUZA» din iasi.* (2003—2004). XLIX—L, Fizica Striiei Condensate, 5—10.
31. Yang H.T., Shen C.M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. 82. No. 26. P. 4729—4731.
32. Tang N.J., Zhong W. et al. // *Materials Letters.* 2005. 59. P. 1723—1726.
33. Yang H.T., Su Y.K. et al. // *Surf. Interface Anal.* 2004. 36. P. 155—160.
34. Sato H., Kitakami O. et al. // *J. Appl. Phys.* 1997. 81. P. 1858—1862.
35. Morel R., Brenac A., Portemont C. // *J. Appl. Phys.* 2004. 95. P. 3757—3760.
36. Nogués J., Sort J. et al. // *Int.J. Nanotechnology.* 2005. V. 2, Nos.S. P. 23—42.
37. Yurkov G.Yu., Gubin S.P., Ovchenkov E.A. / *In Magnetic nanoparticles.* (Ed. S.P. Gubin). Weinheim: Wiley-VCH, Germany, 2009. P. 87—115.
38. Yurkov G.Yu., Fionov A.S. et al. / *Ed. B. Attaf. Rijeka, Croatia: IN-TECH Education and Publishing.* 2011. P. 343—364.
39. Morgunov R.B., Dmitriev A.I. et al. // *Physics of the Solid State.* 2007. V. 49. No. 8. P. 1507—1513.
40. Sun Z.G., Akinaga H. // *Appl. Phys. Lett.* (2005). 86. 181904—181906.
41. Koksharov Yu.A., Blumenfeld L.A. et al. // *Russ.J. Phys. Chem.* 1999. 73. No. 10. P. 1856—1860.
42. Scomski R. // *Nanomagnetics. J. of Physics: Condensed Matter.* 2003. 15. R841—R896.