

Магнитная керамика на основе наночастиц феррита кобальта и оксида кремния, полученного из поликарбосилана

**О. В. Попков, Е. А. Потапова, Г. Ю. Юрков,
Е. А. Овченков, Г. И. Щербакова, Д. В. Жигалов**

Получены наночастицы феррита кобальта в объеме поликарбосилана (ПКС). Прокаливание композита до 800°C привело к превращению ПКС в аморфный оксид кремния, в объеме которого локализируются наночастицы феррита кобальта. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) показано, что наночастицы феррита кобальта имеют кубическую кристаллическую решётку. Установлено, что средний размер наночастиц кобальта составляет 20 нм. Полученный композит обладает свойствами ферромагнетика. Динамика изменения коэрцитивной силы с ростом температуры позволяет предположить, что температура блокировки незначительно превышает комнатную температуру.

Ключевые слова: нанокompозиты, кобальт, наночастицы.

Cobalt ferrite nanoparticles in volume polycarbosilane were prepared. Calcinating of a composite to 800°C has led to transformation of polycarbosilane in amorphous silica in which volume were localized of cobalt ferrite nanoparticles. By means TEM and XRD methods, we suggest that nanoparticles represent metallic cobalt with cubic structure. The cobalt ferrite nanoparticles were found to have the average size 20 nm. Basing on the data we suggest that the composite have the properties of a weak ferromagnetic. Dynamics of change of coercivity with temperature growth allows assuming forces that the blocking temperature slightly exceeds room temperature.

Keywords: nanocomposites, cobalt, nanoparticles.

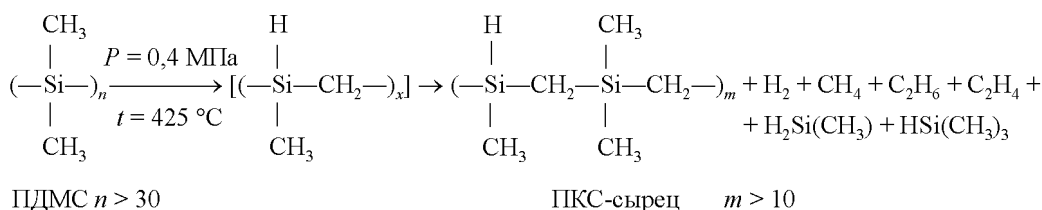
Введение

Металлоорганические олигомеры представляют собой перспективный класс химических соединений для получения нанокерамических материалов с уникальными свойствами. Олигомеры могут включать в свою структуру широкий набор элементов и металлов в различных сочетаниях и соотношениях с равномерным распределением в матрице олигомера, что обеспечивает высокие эксплуатационные свойства получаемых на их основе керамических материалов. Достижимая при металлоорганическом синтезе чистота элементоорганических олигомеров дает возможность получать высокочистые оксиды и карбиды элементов в необходимом заданном соотношении компонентов и позволяет создавать из них материалы при значительно более низких темпе-

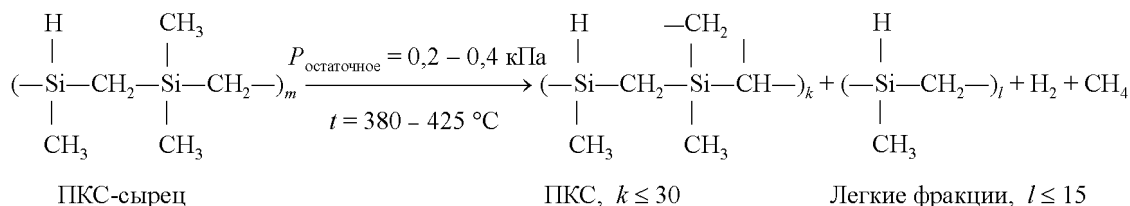
ратурах, чем при использовании технических оксидов или карбидов тех же элементов.

Развитие исследований в области создания новых классов керамообразующих полимеров и металло-керамик на их основе относится к приоритетным направлениям технологии, определяющим уровень современной техники, и активно развивается во всех промышленных странах мира.

Полимерные композиции служат основой для создания высокопрочной высокотемпературной и окислительностойкой композиционной наноструктурной керамики (керамических волокон, матриц, комплексных специальных и барьерных покрытий, порошков). Достоинствами использования полимерных прекурсоров для синтеза керамик являются: отсутствие неконтролируемых примесей, высокая совместимость на границе “волокно – матрица”,



Стадия 1.



Стадия 2.

Схема 1. Получение ПКС по методу ГНИИХТЭОС.

возможность моделирования микро и макроструктуры керамики на стадии синтеза керамообразующего полимера, возможность получения нанокерамических изделий сложной геометрии без применения сверхвысоких температур и давлений.

В последние годы приоритетными для изготовления ответственных деталей, изделий и узлов нового поколения в авиационной и ракетной технике являются бескислородные керамические композиционные материалы типа C/SiC, SiC/SiC [1]. Одной из наиболее перспективных технологий получения бескислородной карбидокремниевой керамики типа SiC/SiC с матрицей из карбида кремния и карбидокремниевыми волокнами является “полимерная” технология, основанная на пиролизе керамообразующих полимеров (поликарбосиланов — полидиметилсилиленметиленов) до керамического остатка.

В Государственном Научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС) разработан собственный вариант технологии синтеза ПКС (схема 1) [2]. Его особенностями являются режимные параметры и сырьевые материалы. Для получения ПКС используют легко доступные исходные продукты и типовое химическое оборудование. Отсутствуют процессы, проводимые под давлением выше 0,5 МПа, температуре выше 430°C и ниже –40°C.

Получение ПКС состоит из следующих стадий: сушка полидиметилсилана (ПДМС); термическое разложение и перегруппировка ПДМС с получением ПКС-сырца; растворение его в толуоле, фильтрация с целью удаления неплавких нерастворимых частиц, далее отгонка растворителя и последующая ва-

куумная поликонденсация с отгонкой низкокипящих фракций и получением готового ПКС.

Керамообразующие ПКС обладают разветвленным строением, способностью к волокнообразованию и высоким выходом ультрадисперсной керамики (кристаллиты размером 10–20 нм) после пиролиза в инертной среде или вакууме (60–65 масс. %) [2]. Керамика типа SiC/SiC с матрицей из карбида кремния и карбидокремниевыми волокнами на основе ПКС имеет предельную температуру при длительной работе на воздухе около 1400°C [1]. Пиролиз ПКС в кислородсодержащей среде, в свою очередь, является возможным вариантом получения керамики на основе SiO₂.

Важной особенностью полимерной технологии является возможность модифицировать состав керамики с целью стабилизации ее наноструктуры при повышенных температурах. В качестве стабилизаторов используют тугоплавкие металлы в форме наночастиц, способные переходить в карбиды, силициды и другие тугоплавкие соединения, распределенные в керамических структурах на молекулярном уровне.

Цель работы — разработка метода синтеза магнитной нанометаллокерамики на основе феррита кобальта и кремнийсодержащей матрицы и исследование ее магнитных характеристик.

Экспериментальная часть

ПКС, синтезированный в ГНИИХТЭОС, использовали в виде раствора в толуоле, его концентрация в растворе составляла 50 масс. %. Все остальные

реактивы были класса чистоты не ниже “х.ч.” и использовались без предварительной обработки.

Наночастицы феррита кобальта синтезировали, используя модифицированную методику, опубликованную ранее [3]. Суспензию 2,5 ммоль ацетилацетоната кобальта (II) и 5 ммоль ацетилацетоната железа (III) в 60 мл диоктилового эфира нагревали при умеренном перемешивании в токе аргона до 100°C и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин для растворения реагентов. Затем добавляли по 9 ммоль олеиламина и олеиновой кислоты, температуру реакционной массы повышали до 265°C и поддерживали ее в течение 30 мин для полного разложения ацетилацетонатов и формирования наночастиц CoFe_2O_4 , стабилизированных олеофильными лигандами. Полученный коллоидный раствор устойчив и не дает осадка, по крайней мере, в течение двух месяцев.

Для синтеза керамики на основе полученных наночастиц к остывшей реакционной массе добавляли раствор ПКС в толуоле (50 масс.%) из расчета 5 г ПКС на 1 г CoFe_2O_4 и при перемешивании отгоняли растворители при атмосферном давлении, унося их пары током аргона. Полученную твердую массу черного цвета затем с целью формирования матрицы SiO_2 и ферритизации наночастиц прокаливали на воздухе при 800°C в течение 1 ч. Образовавшийся продукт после измельчения в ступке представлял собой черный порошок, реагирующий на постоянный магнит.

Методы исследования

Синтезированные в работе композиты были исследованы методами РФА и ПЭМ. Также были проведены исследования магнитных свойств синтезированных нанокompозитов.

Рентгеновские дифракционные спектры были получены на дифрактометре ДРОН-3М с приставкой для порошковой дифракции ГП-13 и рентгеновской трубкой БСВ21-Си. Излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (1,540598 Å) выделялось из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Анализ дифрактограмм осуществляли с использованием базы данных PDF2 (ICDD) от 2004 г.

Исследования ПЭМ проводили на микроскопе JEOL JEM 1011 при ускоряющем напряжении 80 кВ; постоянная прибора — 80 см.

Магнитные измерения проводили с использованием установки для измерения намагниченности в импульсных магнитных полях, а также вибромагнитометра EG&G PARC 155. Импульсная установка позволяет получать поля величиной до 30 Тл и временем нарастания поля около 8 мс. Измерения на вибромагнитометре проводили в полях до 0,5 Тл.

Результаты и их обсуждение

Согласно ПЭМ (рис. 1), индивидуальные наночастицы имеют неправильную кубообразную форму и достаточно узкое распределение по размерам (σ (среднеквадратичное отклонение) = 2,7 нм) при среднем размере (длине ребра) 19 нм.

Рентгеновский спектральный микроанализ керамического образца указывает на присутствие в нем значительного количества кремния, железа, кобальта и кислорода, а также небольшого количества углерода.

На рентгеновской дифрактограмме наночастиц до прокаливания практически невозможно различить рефлексы на фоне базовой линии, что говорит о сильной разупорядоченности в структуре наночастиц. Дифрактограмма образца после прокаливания приведена на рис. 2. Помимо типичного для аморфного SiO_2 гало при $2\theta = 22^\circ$ (которое не может быть обусловлено наличием более плотно упакованного карбида кремния), на ней можно выделить рефлексы, характерные для ферритов со структурой шпинели, которые были идентифицированы на основании карты PDF2 №77-0426 (феррит кобальта): $18,5^\circ$ (111), $30,2^\circ$ (220), $35,45^\circ$ (311), $43,1^\circ$ (400), $53,4^\circ$ (422), 57° (511), $62,65^\circ$ (440), 74° (533). При сравнительно

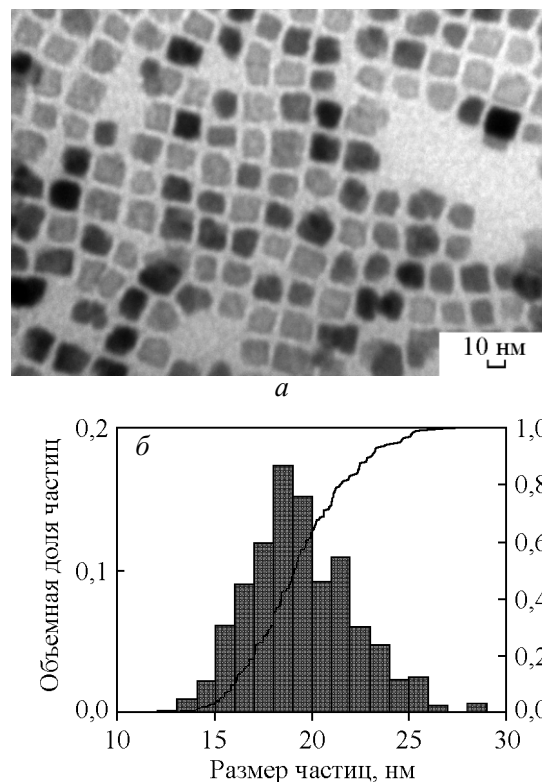


Рис. 1. ПЭМ индивидуальных наночастиц CoFe_2O_4 (а) и диаграмма их распределения по размерам (б).

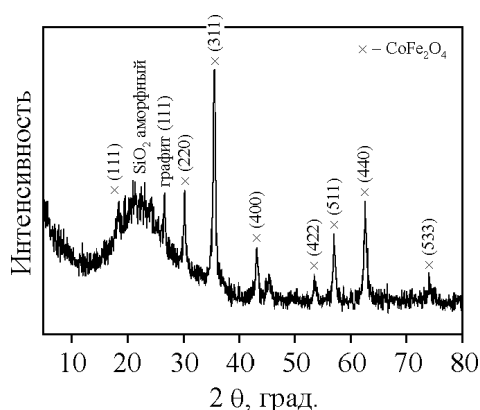


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма керамического материала после прокаливания.

небольшом уширении рефлексы не расщеплены, что говорит о наличии в образце одной фазы со структурой шпинели. Также присутствуют два рефлекса, один из которых, скорее всего, относится к графиту ($2\theta = 26,7^\circ$, (111) по карте №75-2078); идентифицировать второй рефлекс ($2\theta = 45,45^\circ$) не удалось. Таким образом, при выбранных условиях окисление происходит не до конца. Нижняя оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) для предполагаемой фазы феррита кобальта, осуществленная на основании формулы Селякова–Шеррера с гео-

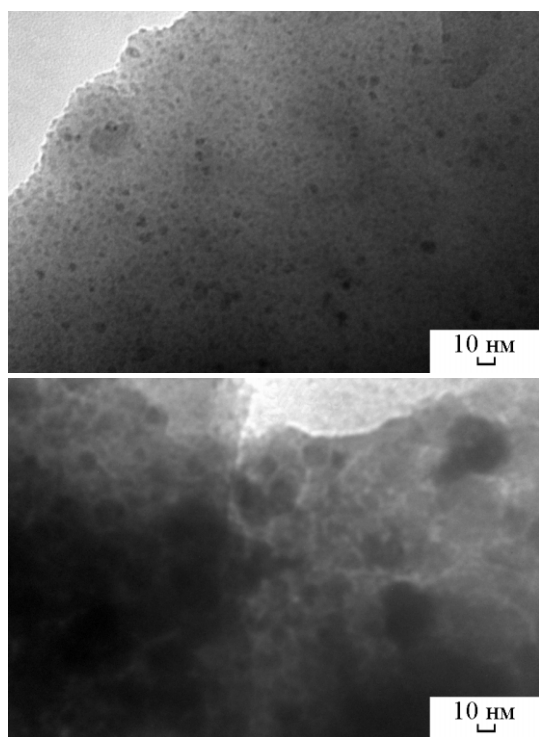


Рис. 3. ПЭМ образца после прокаливания.

метрическим коэффициентом 1 без инструментальной поправки, составила 20 нм.

Микрофотографии ПЭМ прокаленного образца (рис. 3) выявляют большое количество равномерно распределенных по объему матрицы малых (3–5 нм) контрастных элементов, а также наличие крупных (5–40 нм) контрастных фрагментов, встречающихся как в индивидуальном виде, так и в составе конгломератов (разделение весьма условно, так как разница в контрасте невелика). Исходя из оценки размеров ОКР на основании уширения рефлексов, можно предположить, что малые элементы являются проявлением особенностей матрицы на ПЭМ (по всей видимости — следствие ее возможной пористой структуры), а крупные элементы представляют собой металлосодержащие наночастицы.

На рис. 4 приведена петля гистерезиса, измеренная на установке импульсных полей при температуре 80 К. Величина коэрцитивной силы $\mu_0 H_c$ составляет 1,1 Тл. Величина остаточной намагниченности — около $8 \text{ (А·м}^2\text{)/кг}$. Последняя величина существенно ниже значения для кристаллического феррита кобальта (для которого величина магнитного момента насыщения при гелиевых температурах составляет около $94 \text{ (А·м}^2\text{)/кг}$ и убывает примерно на 5% при комнатной температуре). Линейная аппроксимация зависимости $M(1/H)$ для интервала полей от 10 до 20 Тл дает оценку значения момента насыщения при 80 К, равную $14 \text{ (А·м}^2\text{)/кг}$. Таким образом, из приведенных результатов можно оценить долю феррита кобальта в полученном композите, согласно расчетам она составила ~15 масс. %.

На рис. 4 (на вставке), приведена кривая размагничивания, измеренная при комнатной температуре. Величина коэрцитивной силы при комнатной температуре составляет 0,1 Тл. Заметное сокращение

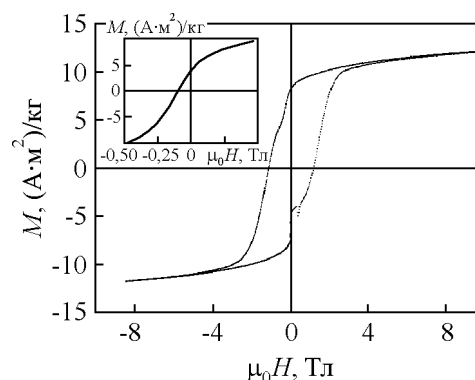


Рис. 4. Петля гистерезиса $M(H)$ при 80 К и кривая размагничивания (на вставке) при комнатной температуре.

величины коэрцитивной силы при комнатной температуре для керамического образца может свидетельствовать о близости температуры блокировки. Известно, что для наночастиц феррита кобальта температура блокировки будет близка к комнатной (320 К) при размере частиц около 12 нм [4]. Если принять размер частиц в композите равным 19 нм (то есть таким же, как и размер частиц до прокаливания), то объем частиц и температура блокировки должны быть примерно в 4 раза больше. С другой стороны, нанокристаллические порошки феррита кобальта с размерами кристаллита около 40 нм демонстрируют заметное падение величины коэрцитивной силы при комнатной температуре [5]. Интересно, что величина коэрцитивной силы полученного композита при низких температурах заметно больше коэрцитивной силы для исследованного в работе [5] состава. Исходя из этого, можно предположить, что заметное возрастание коэрцитивной силы при понижении температуры может быть связано с искажениями структуры наночастиц. Стохастическое распределение атомов железа и кобальта, которое может наблюдаться в малых частицах феррита кобальта [6], будет приводить к локальным нарушениям кубической структуры шпинели, появлению разупорядоченных центров с одноосной анизотропией и, как следствие, к увеличению энергии анизотропии частиц.

Выводы

1. Разложение ацетилацетонатов железа и кобальта в инертной среде в присутствии стабилизирующих лигандов при правильном подборе условий позволяет получать наночастицы состава CoFe_2O_4 кубообразной формы с узким распределением по размерам. Структура наночастиц сильно разупорядочена.

2. Прокаливание на воздухе при 800°C в течение 1 часа ПКС, в составе которого присутствуют наночастицы CoFe_2O_4 , позволяет получить керамический материал на основе аморфного SiO_2 , содержащий наночастицы феррита кобальта с упорядоченной структурой.

3. В процессе прокаливания первичные наночастицы частично агрегируют. При этом, по всей видимости, происходит укрупнение кристаллитов CoFe_2O_4 .

4. Полученный керамический материал ведет себя при комнатной температуре подобно ферромагнетику. Изменение коэрцитивной силы с ростом температуры позволяет предположить, что температура блокировки незначительно превышает комнатную температуру.

Литература

1. Стороженко П.А., Цирлин А.М., Щербакова Г.И., Флорина Е.К., Юрков Г.Ю. Бескислородные предкерамические нанометаллополимеры для получения компонентов высокопрочных, термостойких и окислительноустойчивых керамических композиционных материалов ракетно-космической техники. Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники. (Ред. А.А.Берлин, И.Г.Асговский). М.: Изд-во "Торус", 2007, т. 3, с. 32 – 40.
2. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Флорина Е.К., Мацкевич И.А., Чернышев А.Е., Муркина А.С., Варфоломеев М.С., Юрков Г.Ю. Алюминий- и кремнийорганические соединения — для современных нано-керамокомпозитов. Нанотехника, 2008, № 2, с. 25 – 33.
3. Oh Y.W., Liu J.P. Properties of Co-ferrite nanoparticles synthesized by thermal decomposition method. Journal of magnetism, 2006, v. 11, no. 3, p. 123 – 125.
4. Rondinone A.J., Samia A.C.S., Zhang Z.J. Superparamagnetic relaxation and magnetic anisotropy energy distribution in CoFe_2O_4 spinel ferrite nanocrystallites. Journal of Physical Chemistry B, 1999, v. 103, no. 33, p. 6876 – 6880.
5. Turtelli R.S., Duong G.V., Nunes W., Grossinger R., Knobel M. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 synthesized by modified citrate-gel method. Journal. of Magnetism and magnetic materials, 2008, v. 320, no. 14, p. e339 – e342.
6. Федотова Ю.А., Баев В.Г., Лесникович А.И., Милевич И.А., Воробьева С.А. Магнитные свойства и локальные конфигурации атомов ^{57}Fe в порошках CoFe_2O_4 и нанокомпозитах $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$. Физика твердого тела, 2011, т. 53, № 4, с. 647 – 653.

Попков Олег Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), аспирант, младший научный сотрудник. Специализируется в области создания наноматериалов. E-mail: ovr@bk.ru.

Потапова Екатерина Алексеевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), инженер-исследователь; Московский Энергетический Институт (Технический Университет), студент. E-mail: potapovaeva@gmail.com.

Юрков Глеб Юрьевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), Московский Энергетический Институт (Технический Университет), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области разработки методов создания и исследования композиционных материалов, взаимосвязи структуры и свойств нанокomпозитов, влияния свойств наноразмерных наполнителей на свойства композитов. E-mail: gy_yurkov@mail.ru

Овченков Евгений Анатольевич — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (г. Москва), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области исследования магнитных материалов, магнитных свойств наночастиц. E-mail: ovtchenkov@mail.ru

Щербакова Галина Игоревна — ГНЦ РФ Федеральное государственное унитарное предприятие “Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений” (г. Москва), доктор химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области создания элементоорганических соединений и предкерамических матриц. E-mail: galinica@rambler.ru

Жигалов Дмитрий Владимирович — ГНЦ РФ Федеральное государственное унитарное предприятие “Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений” (г. Москва), аспирант, младший научный сотрудник. Специализируется в области синтеза элементоорганических соединений. E-mail: erret@list.ru.