

Синтез и структура композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц состава $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$

**Г. Ю. Юрков, М. И. Бирюкова, Ю. А. Кокшаров, Д. А. Панкратов,
А. В. Козинкин, В. Г. Власенко, Е. А. Овченков, Л. В. Чурсова, В. М. Бузник**

Разработан метод синтеза изолированных наночастиц имеющих структуру ядро-оболочка. Метод заключается в совместном термическом разложении пентакарбонила железа и платино-хлористоводородной кислоты в раствор-расплаве полиэтилена высокого давления в минеральном масле. Продemonстрировано, что полиэтилен выступает в роли стабилизатора наночастиц. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), EXAFS, электронного магнитного резонанса (ЭМР), рентгенофазового анализа (РФА), Мессбауэровской спектроскопии и локального энергодисперсионного анализа исследованы синтезированные наноконкомпозиты. Установлено, что средний размер частиц наноконкомпозита составляет 4,2 нм. Показано, что структура ближайшего окружения атомов железа в поверхностном слое наночастиц аналогична структуре $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а ядро представлено металлической платиной, промежуточный слой по своему составу и структуре близок к сплаву FePt. По данным мессбауэровской спектроскопии, материал содержит оксид железа(III) в суперпарамагнитном и ферромагнитном состояниях с параметрами, близкими к $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Результаты EXAFS и Мессбауэровской спектроскопии согласуются с данными рентгенофазового анализа. Магнитное поведение характерно для суперпарамагнитных частиц со сложной магнитной структурой.

Ключевые слова: наночастицы, наноконкомпозиты, полиэтилен высокого давления, магнитные характеристики, железо, платина, структура ядро-оболочка.

A method for synthesis of separated $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanoparticles has been developed. The method is based on simultaneous thermal decomposition of iron pentacarbonyl and chloroplatinic acid in a solution-melt of low density polyethylene in mineral oil. Polyethylene was shown to stabilize the embedded nanoparticles. The nanocomposites produced were studied using TEM, EXAFS, EMR, XRD, Mossbauer spectrometry, and EDX microanalysis. The average size of the synthesized nanoparticles is 4.2 nm. The local atomic structure of Fe atoms in the surface layer of the nanoparticles corresponds to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, the core is comprised by metallic platinum, and the intermediate layer resembles the FePt alloy. According to Mossbauer spectra, the material contains iron (III) oxide in the superparamagnetic and ferromagnetic states with the parameters close to those of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. EXAFS and Mossbauer spectrometry results comply with XRD data. Sample magnetization as a function of magnetic field strength was measured and is typical for superparamagnetic nanoparticles with complex magnetic structure.

Keywords: nanoparticles, nanocomposites, low density polyethylene, magnetic properties, iron, platinum, core-shell.

Введение

Наночастицы благородных металлов привлекают повышенное внимание благодаря их уникальным

оптическим, электрическим, магнитным, физико-химическим и химическими свойствам [1 – 6]. Значительное внимание уделяется созданию сплавов содержащих благородные металлы, в частности, наночастицам состава FePt, как потенциальным материалам для магнитной записи информации [7 – 15]. Известно, что биметаллические наночастицы могут иметь различные типы структур: от твёрдых растворов

*Работа отмечена дипломом оргкомитета IV международной конференции с элементами научной школы для молодежи “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества” (г. Суздаль, 1 – 5 октября 2012 г.)

одного металла в другом до более сложных образований типа “кластер в кластере”, слоистых структур и частиц со структурой ядро-оболочка [16 – 19]. В последнее время биметаллические наночастицы являются предметом детального изучения исследователями из-за их возможного применения в качестве биосенсоров, в электронике, оптоэлектронике, катализе и т.п. [16 – 17, 20 – 23]. Наличие оболочки (чаще всего оксидной) на поверхности наночастиц способствует увеличению их стабильности в экстремальных условиях [24], меняет их оптические и каталитические свойства [25]. Капсулирование металлических наночастиц тонкой оболочкой различного состава в последнее время часто используется не только для стабилизации наночастиц, но и во многих случаях позволяет реализовать на их поверхности функциональные группы (или поляризацию зарядов), необходимые для направленного создания наноструктур [26]. Для этих целей чаще всего используют оксиды и полимеры различного состава.

Для получения наночастиц благородных металлов преимущественно используют так называемые “химические” методы получения. Легкость восстановления ионов большинства благородных металлов с одной стороны и трудность испарения этих металлов с другой, обусловили незаинтересованность большинства исследователей в применении “физических” методов получения наночастиц благородных металлов. По тем же причинам такие наночастицы редко получают непосредственно из соответствующих металлов путём диспергирования тем или иным методом. Специфические методы получения и свойства наночастиц платины описаны в [27].

Цель работы — синтез композиции состава $Pt@Fe_2O_3$ методом термического разложения металлсодержащих соединений в раствор-расплаве полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в масле, подробно описанного в [28 – 30]. Исследование структуры наночастиц комплексом физико-химических методов.

Экспериментальная часть

Для получения наночастиц состава $Pt@Fe_2O_3$ был использован метод термического разложения пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ и платинохлористоводородной кислоты $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в раствор-расплаве полимер-масло при $260^\circ C$.

В коническую колбу помещали 1,8 мл пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ и 10 мл диметилового эфира диэтиленгликоля $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$. Далее при быстром перемешивании в реакционную колбу по

каплям добавляли раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в диглиме. Восстановителем для платины служил диметиловый эфир диэтиленгликоля. Дальнейшая термообработка приводила к образованию на поверхности каждой частицы защитной пленки из продуктов терморазложения сурфактантов, не меняя при этом существенно размеры наночастиц. Полученный раствор отфильтровали и по каплям добавили в раствор-расплавы полимера, который предварительно готовили растворив навеску ($m = 10$ г) ПЭВД в 100 мл углеводородного масла при интенсивном перемешивании в токе аргона и нагреве до температуры $260^\circ C$. При достижении необходимой температуры в реактор по каплям вводили расчетное количество полученного раствора композита $Pt@Fe_2O_3$. Полученную смесь выдерживали в токе аргона при перемешивании, поддерживая постоянную температуру. После охлаждения реактора до комнатной температуры продукт синтеза очищали от масла промывкой бензолом в аппарате Сокслетта. Образцы после экстракции представляли собой высокодисперсные порошки чёрного цвета.

Взаимодействие наночастиц $FePt$ и Fe_2O_3 друг с другом привело к получению нанокompозита состава $Pt@Fe_2O_3$, обладающего необычными магнитными характеристиками.

Размер металлических частиц определяли с помощью ПЭМ на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-1011, ускоряющее напряжение 80 кВ и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения совмещенной с локальным энергодисперсионным анализом на микроскопе Philips Tecnai F30 U-Twin (300 кВ, катод FEG) с приставкой для анализа EDAX.

Состав наночастиц изучали с помощью рентгенофазового анализа. Дифрактограммы порошкообразных образцов получали на дифрактометре ДРОН-3 (CoK_α -излучение, скорость сканирования $2^\circ/мин.$) Положение линий определяли с точностью до $\pm 0,05^\circ$ град.

Рентгеновские спектры К-края поглощения получены на лабораторном EXAFS-спектрометре с фокусирующим кварцевым кристаллом-анализатором. В качестве источника рентгеновского излучения использовали острофокусные рентгеновские трубки Mo-BCB21 и Ag-BCB21, рабочий режим которых: $U = 20$ В и $I = 30$ мА. Поглотители представляли собой смесь тщательно растертого вещества образца с апиезоном, помещенную между двумя лавсановыми пленками. Толщину поглотителей подбирали таким образом, чтобы соотношение падающего и поглощенного образцом рентгеновского излучения равнялась трем. Спектры коэффициента по-

глощения $\mu(E)$ обрабатывали по стандартной процедуре. Фурье-анализ EXAFS-функций, $k^2\chi(k)$, для исследованных образцов и эталона из Pt фольги проводили в интервале волновых чисел $k = 2 - 14,8 \text{ \AA}^{-1}$. Необходимые для процедуры подгонки амплитуды рассеяния и фазовые сдвиги были рассчитаны по структурным данным для соответствующих веществ (программой FEFF7). При фитинге координационное число N и значения интервалов перекрытия S_0^2 фиксировали.

Рентгеновские эмиссионные $\text{Fe } K\beta_1\beta'$ - и $\text{Fe } K\beta_5$ -спектры получены на аппаратуре и по методике описанной в [31].

Абсорбционные мессбауэровские спектры получали на экспрессном мессбауэровском спектрометре МС1101Э (производства "MosTec", г. Ростов-на-Дону). В качестве источников γ -излучения использовали стандартные источники ^{57}Co в матрице металлического хрома активностью до 30 мКи производства ЗАО "Циклотрон" (г. Обнинск). Химические сдвиги представлены относительно α -железа. Спектры были получены при комнатной температуре. Экспериментальные данные обрабатывали "подгонкой" предложенной модели методом наименьших квадратов с помощью программного комплекса Univem MS 9.08.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) наночастиц $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$ в полиэтилене получали на спектрометре ЭПР X-диапазона Varian E-4 в интервале температур от 120 – 290 К, точность измерения температуры $\pm 2 \text{ К}$ (платиновое термосопротивление 50 Ом).

Полевые и температурные зависимости намагниченности измеряли на вибрационном магни-

тометре Princeton Applied Research (PARC-155) в диапазоне температур 4,2 – 380 К и магнитных полей — до 360 кА/м.

Обсуждение результатов

В ходе выполнения экспериментальной части работы были получены композиционные наноматериалы состоящие из ПЭВД и наночастиц. Методом ПЭМ были установлены размеры синтезированных наночастиц в полиэтиленовой матрице. Средний размер синтезированных наночастиц составил $d \approx 4,2 \text{ нм}$ (рис. 1).

Полученные результаты показали, что распределение наночастиц в объеме ПЭВД по размерам, не является бимодальным, то есть в матрице полиэтилена присутствуют наночастицы практически одного размера (рис. 1б).

На рис. 2 представлена ПЭМ высокого разрешения наночастиц состава $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$. Локальный элементный анализ позволил установить, что в каждой наночастице содержится железо- и платиносодержащие компоненты.

Согласно полученным результатам можно констатировать, что частицы по своему составу неоднородные и имеют поверхностную оболочку по своей структуре отличную от ядра частицы (рис. 2). Методом локального энергодисперсионного анализа в STEM режиме установлен элементный состав нанокompозитов (рис. 3), экспериментально доказано, что в исследуемом материале присутствуют частицы металлической платины. Кроме того, элементный анализ произвольно выбранных наночастиц показал

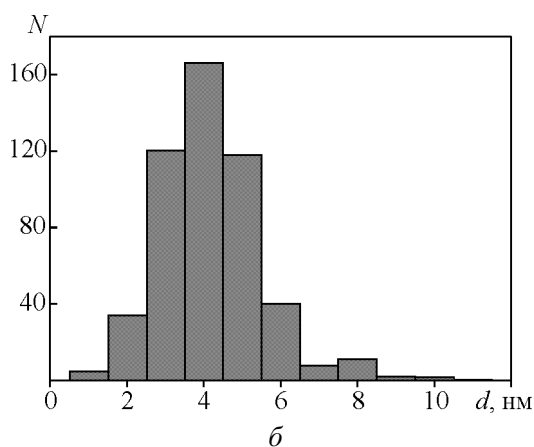
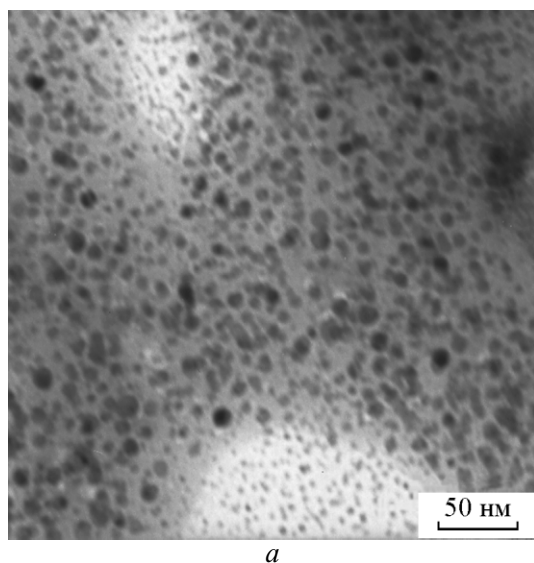


Рис. 1. *a* — ПЭМ наночастиц, стабилизированных в полиэтиленовой матрице, *б* — диаграмма распределения частиц по размерам, средний размер $d \approx 4,2 \text{ нм}$.

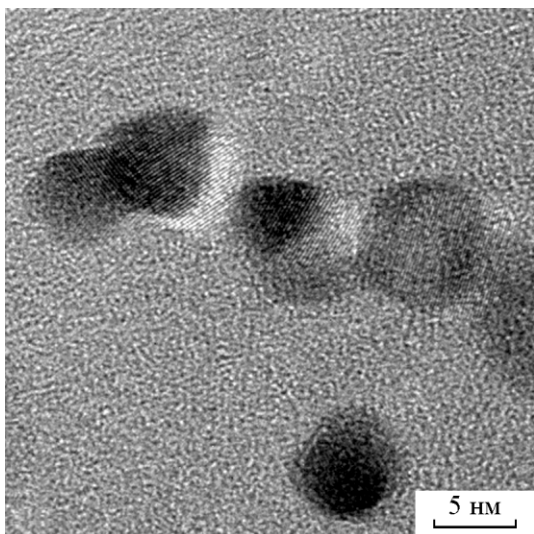
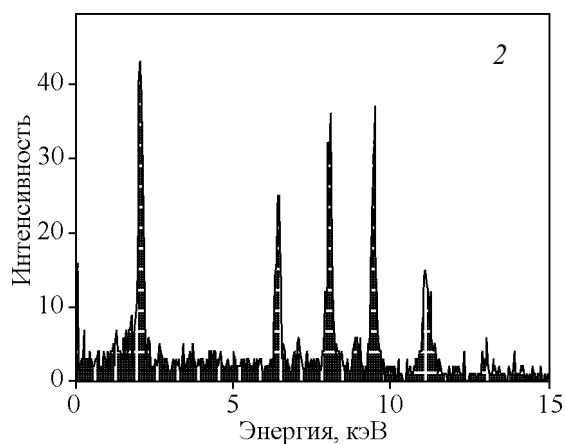
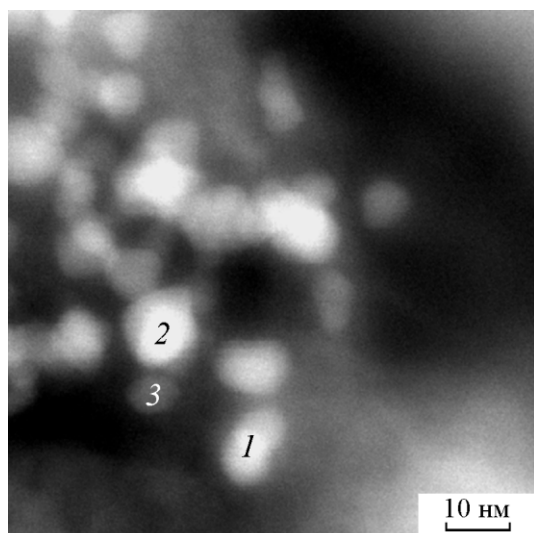


Рис. 2. ПЭМ высокого разрешения наночастиц состава $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$, стабилизированных в полиэтиленовой матрице.



наличие в наночастицах как атомов платины, так и атомов железа (рис. 3). Последнее указывает на тот факт, что исследуемые наночастицы являются биметаллическими.

На рис. 4 приведена рентгеновская дифрактограмма композитов, содержащих наночастицы состава $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$. Как видно из рис. 4 экспериментальная дифрактограмма хорошо соответствует теоретической дифрактограмме металлической платины. Элементарная ячейка платины — кубическая с параметром $a = 3,915 \text{ \AA}$, пространственная группа Fm-3m (225). Такой же параметр соответствует металлической платине $a = 3,92 \text{ \AA}$ (JSPDC 04-802). Смещение линий, обусловленных уменьшением параметра элементарной ячейки до значений, характерных для соединений, представляющих твердый раствор (или сплав) Fe-Pt $a = 3,81 - 3,85 \text{ \AA}$ не наблюдается. Поскольку не обнаружено рефлексов, соответствующих другим фазам, кроме,

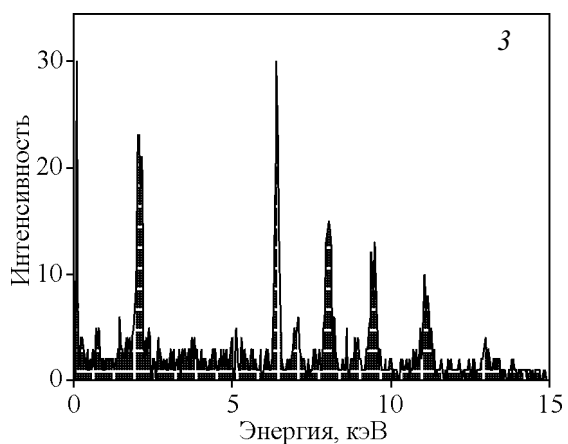
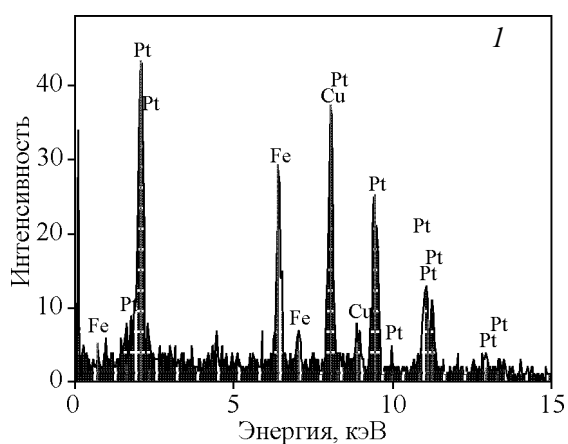


Рис. 3. ПЭМ высокого разрешения наночастиц состава $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$, стабилизированных в полиэтиленовой матрице и локальный анализ их состава выполненный STEM режиме.

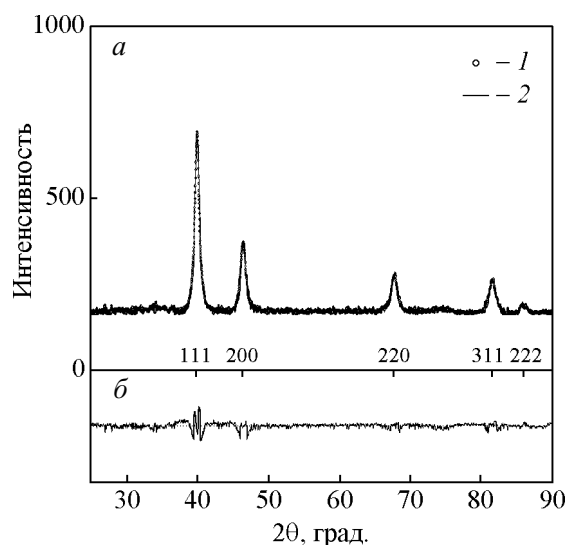


Рис. 4. *a* — Рентгеновская дифрактограмма композитана на основе полиэтилена и наночастиц Pt@Fe₂O₃ (1), расчет (2) и их разность (*б*). $R_p = 4,03$, $R_{wp} = 5,6$.

дифракционных максимумов полимера при малых углах до 25 град., то можно утверждать, что в исследуемых наночастицах упорядоченная структура реализуется только для платины. Этот результат указывает на образование наночастиц типа ядро-оболочка, ядром которых является металлическая платина.

Поэтому, по причине образования структуры наночастиц типа ядро-оболочка, и присутствия атомов платины в ядре наночастиц, на дифрактограмме не видны рефлексы оксида железа, поскольку при таких размерах наночастиц на поверхности платинового ядра не может реализоваться упорядоченная структура оксида железа. Отсутствие рефлексов оксида железа на дифрактограмме, также является подтверждением модели ядро-оболочка, так как, если бы существовали отдельные наночастицы оксида железа, их структура тоже была бы частично упорядочена и соответствующие максимумы проявились бы на дифрактограмме. По той же причине не наблюдается и переходный слой между платиной и оксидом железа.

Исследование электронной плотности неспаренных 3d-электронов в наночастицах проводили по эмиссионным FeK $\beta_1\beta'$ -спектрам (рис. 5). Основные характеристики спектров приведены в табл. 1. FeK $\beta_1\beta'$ -спектры состоят из высокоинтенсивного коротковолнового K β_1 -максимума и длинноволнового K β' -наплыва. Они возникают в результате переходов не принимающих участия в химической связи 3p-электронов железа на 1s-вакансию, и по энергетическому положению K β_1 -максимума и

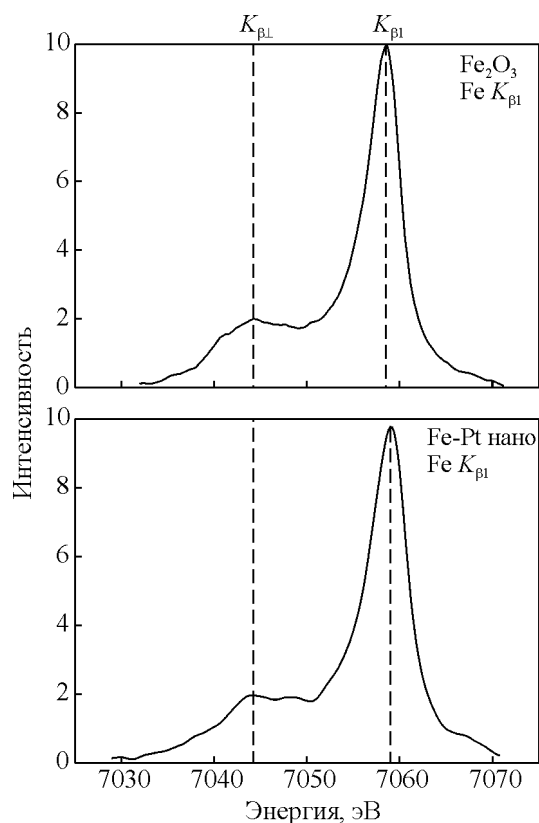


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные FeK $\beta_1\beta'$ -спектры.

Таблица 1

Основные характеристики FeK $\beta_1\beta'$ -спектров: $E_{\max}$ — энергетическое положение максимумов спектров, ΔE — сдвиг максимумов спектров относительно $E_{\max}$ в металлическом железе, γ — ширина, a — индекс асимметрии на половине высоты спектров, n_e — число неспаренных 3d-электронов, локализованных на атоме железа

Соединение	FeK $\beta_1\beta'$ -спектры				
	$E_{\max}$, эВ	ΔE , эВ	γ , эВ	a	n_e
α -Fe	7058,0	0,0	4,0	1,2	2,2
Fe ₂ O ₃	7058,7	0,7	4,45	1,5	4,0
Fe — Pt nano	7059,1	1,1	4,9	1,7	4,2

интенсивности K β' -наплыва можно оценить число неспаренных 3d-электронов (n_e), локализованных на атоме железа.

Как видно из рис. 5 в FeK $\beta_1\beta'$ -спектре исследуемого образца отчетливо проявляется и разрешается β' -компонента, FeK β_1 -максимум имеет сдвиг относительно максимума спектра α -Fe на величину порядка более чем на 1 эВ и совпадает по положению с максимумом спектра Fe₂O₃.

Методика оценки числа неспаренных 3d-электронов (n_e) для различных соединений железа подробно изложена в [31].

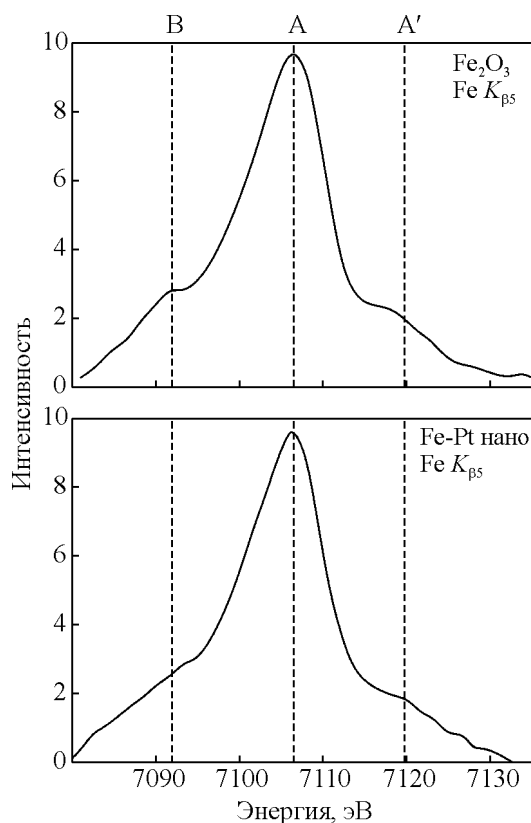


Рис. 6. Рентгеновские эмиссионные $\text{FeK}\beta_5$ -спектры наночастиц $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$.

Учитывая особенности образования мультиплетной структуры $\text{FeK}\beta_1\beta'$ -спектров, нами была применена следующая методика оценки числа неспаренных 3d-электронов (n_e) для различных соединений железа. Было доказано, что если центр тяжести мультиплета не сдвигается, то наиболее точную оценку числа неспаренных 3d-электронов можно проводить по сдвигу $\Delta E \text{ K}\beta_1$ -максимума. Была получена зависимость для соединений с известным числом n_e , используя которую были определены значения n_e для исследованных наноматериалов.

Таким образом, по $\text{FeK}\beta_1\beta'$ -спектрам исследованных наночастиц железо-платина, установлено, что атомы железа находятся в высокоспиновом состоянии и n_e равно 4.2.

Взаимодействие атомов железа с атомами окружения в наночастицах было исследовано по рентгеновским эмиссионным $\text{FeK}\beta_5$ -спектрам (рис. 6).

Как видно из рис. 6, $\text{FeK}\beta_5$ -спектр наночастиц, состоящих из платины и оксида железа, имеет разрешенную структуру, в которой можно выделить три компоненты A, B и A', что существенно отличает его от спектра α -железа. Этот результат доказывает, что железо в наночастицах не является металли-

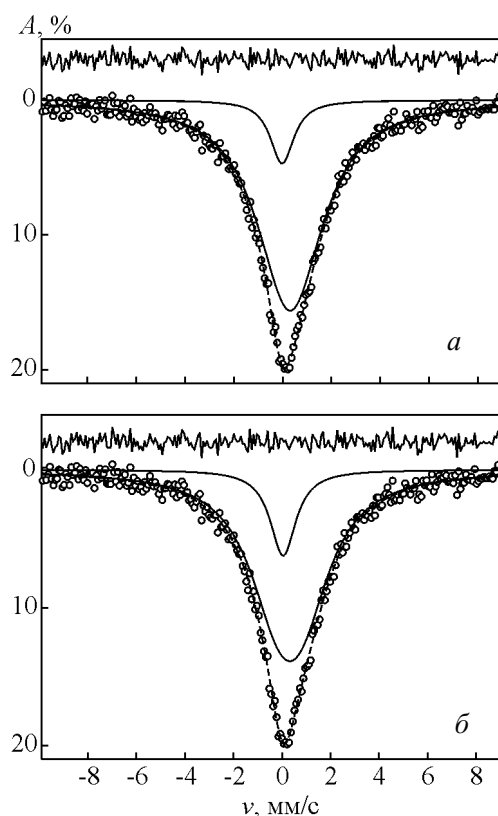


Рис. 7. Мессбауэровский спектр образца и возможные модели его описания: а — суперпозиция двух синглетов; б — суперпозиция синглета и дублета.

ческим. Такая структура спектра и энергетическое положение его максимума характерны для оксида железа. Энергетическое расстояние между компонентами A и B равно 15 эВ и соответствует разности потенциалов 2p- и 2s-орбиталей кислорода, поэтому компоненты A и B указывают на взаимодействие валентных p-орбиталей железа с 2p- и 2s-орбиталями кислорода, соответственно. О взаимодействии атомов железа с кислородом так же свидетельствует проявляющаяся в $\text{FeK}\beta_5$ -спектре наночастиц спутник A'. Таким образом, рентгеновские характеристики образца Fe – Pt указывают на то, что железо в исследуемых наночастицах представляет собой оксидные образования.

Мессбауэровский спектр образца при комнатной температуре представляет собой очень широкую и немного асимметричную линию с “центром тяжести” при 0,22 мм/с. Однако, добиться ее удовлетворительного описания моделью одиночного синглета или симметричного дублета не представляется возможным. Мессбауэровский спектр может быть удовлетворительно интерпретирован с помощью двух моделей. Первая предполагает описание спектра широкими синглетными линиями с изомерными

сдвигами 0,00 и 0,32 мм/с (рис. 7а), ширина линий — 1,24 и 3,29 мм/с, соответственно, а площади — 12 и 88%. Вторая модель предполагает описание спектра одним синглетом ($\delta = 0,04$ мм/с, $\Gamma_{\text{exp}} = 1,25$ мм/с, $S = 15\%$) и дублетом ($\delta = 0,32$ мм/с, $\Delta = 0,94$ мм/с, $\Gamma_{\text{exp}} = 2,97$ мм/с, $S = 85\%$) (рис. 7б). Учитывая высокое значение ширин резонансных линий обе модели можно считать равнозначными. Однако, вторая модель, предполагающая наличие на атоме железа градиента электрического поля, очевидно, имеет больший физический смысл, и согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии для оксидов железа(III) [32]. В любом случае, из каждой модели следует, что атомы железа в образце находятся в двух, кардинально различающихся, окружениях: металлическом (для синглета с низким значением изомерного сдвига) и кислородном октаэдрическом (для резонанса со сдвигом 0,32 мм/с). Высокая ширина резонансных линий может быть обусловлена как большой толщиной образца, так и релаксационными процессами для наноразмерных частиц. Последние очевидны, если предположить, что металлическое железо образует раствор с диамагнитной платиной, а оксид железа(III) представляет собой тонкий слой на поверхности металлических частиц.

Данные о структуре ближайшего окружения атомов платины в наночастицах образцов можно получить из модулей Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS-спектров. EXAFS функции $\chi(k)k^3$ L_{III}-края Pt фольги и наночастиц Pt@Fe₂O₃ и соответствующие им МФТ представлены на рис. 8. Как следует из рисунка, в области до 6 Å на МФТ наночастиц проявляются все особенности, характерные для МФТ фольги. Однако амплитуды пиков МФТ наночастиц Pt@Fe₂O₃ меньше, чем эти же величины для фольги, что связано с размерными эффектами (уменьшением координационных чисел (КЧ)) и увеличением амплитуд относительных среднеквадратичных смещений атомов в наночастицах. Многосферный фитинг функций $\chi(k)k^3$ L_{III}-края Pt наночастиц Pt@Fe₂O₃ и фольги выполнен в интервале волновых чисел фотоэлектронов $k = 2 - 14,8 \text{ Å}^{-1}$ и $r = 1,6 - 6,3 \text{ Å}$.

В процессе подгонки уточняли следующие параметры: КЧ, межатомные расстояния (R) и амплитуды относительных среднеквадратичных смещений (σ^2) атомов. Значения интегралов перекрытия S_0^2 и поправки к потенциалу ионизации ΔE_0 были зафиксированы в процессе подгонки. Известно, что в процессе подгонки возникает корреляция между параметрами σ^2 и S_0^2 , поскольку эти величины влияют на амплитуду EXAFS осцилляций. Чтобы исключить указанную корреляцию, значение интегралов перекрытия S_0^2 определяли из подгонки EXAFS данных фольги с использованием модели Дебая. Корректность найденного значения S_0^2 может быть оценена путем сопоставления величины температуры Дебая, полученной из подгонки и значения этой же величины, приведенного в литературе.

Найденное значение температуры Дебая 228 К хорошо согласуется со значением 230 К, что подтверждает надежность выбранного параметра S_0^2 . В результате подгонки установлено, что КЧ₁ для первой координационной сферы составляет 10,6 в то время, как в металле КЧ₁ = 12. Оценка эффективного КЧ₁ для частиц сферической формы с размером 49 Å также дает значение 10,6. Радиус первой координационной сферы в наночастицах по сравнению с фольгой уменьшается на 0,01 Å, что характерно для наночастиц таких размеров. Результаты подгонки представлены в табл. 2. Таким образом, как следует из анализа EXAFS-спектров L_{III}-края Pt, атомы платины в наночастицах формируют гранецентрированную кубическую решетку, что находится в полном согласии с полученными рентгеноструктурными данными.

МФТ EXAFS функции $\chi(k)k^3$ K-края Fe наночастиц Pt@Fe₂O₃ представлен на рис. 9. Многосферный фитинг функций $\chi(k)k^2$ K-края Fe наночастиц Pt@Fe₂O₃ выполнен в интервале волновых чисел фотоэлектронов $k = 2,56 - 12,9 \text{ Å}^{-1}$ и $r = 0,8 - 3,32 \text{ Å}$. В процессе подгонки уточняли следующие параметры: КЧ, межатомные расстояния (R) и амплитуды относительных среднеквадратичных смещений (σ^2) атомов, значения интегралов перекрытия (S_0^2),

Таблица 2

Координационные числа (КЧ), межатомные расстояния (R) и амплитуды относительных среднеквадратичных смещений (σ^2) атомов платины в металле и наночастицах FePt

Pt фольга R-фактор 0,4%			Наночастицы FePt R-фактор 1,5 %		
КЧ	$R, \text{ Å}$	$\sigma^2, \text{ Å}^2$	КЧ	$R, \text{ Å}$	$\sigma^2, \text{ Å}^2$
12,6(2)	2,78(04)	0,0052(3)	10,6(2)	2,77(08)	0,0058(4)
5,8(5)	3,93(1)	0,0069(6)	4,6(4)	3,92(1)	0,0075(5)
23,7(9)	4,82(2)	0,0072(7)	15,0(8)	4,81(2)	0,0077(9)
12,0(4)	5,56(3)	0,0089(10)	8,0(6)	5,55(2)	0,0110(18)
15,1(2,9)	6,22(4)	0,0091(14)	10,0(2,0)	6,21(4)	0,0110(18)

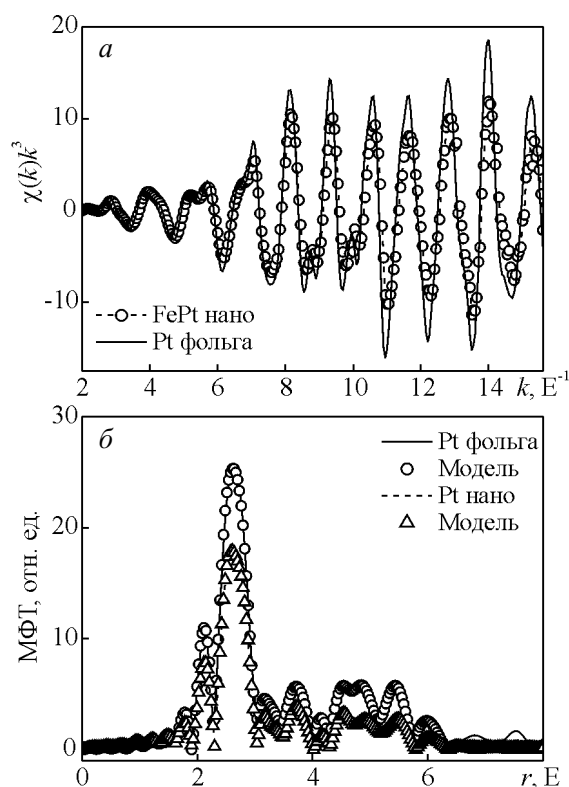


Рис. 8. EXAFS-функции $\chi(k)k^3$ L_{III} -края Pt фольги и наночастиц FePt (а) и сопоставление МФТ экспериментальных и модельных EXAFS-функций (б).

поправки к потенциалу ионизации (ΔE_0). Наличие интенсивного пика при малых значениях r указывает на присутствие в ближайшем окружении Fe легких атомов. Из анализа эмиссионных $K\beta_5$ -спектров установлено, что в наночастицах образуется оксид железа. Для определения структуры ближайшего окружения Fe использованы амплитуды и фазы рассеяния, рассчитанные для Fe_2O_3 (гематит). Также, в рамках предложенной модели строения наночастиц ядро-оболочка, было сделано предположение о том, что в наночастицах возможно образование связей Fe – Pt. Для проверки такого предположения в модельной структуре Fe_2O_3 один атом железа был заменен на один атом платины, а затем рассчитаны амплитуды и фазы рассеяния для пары Fe – Pt. Учет связи Fe – Pt в процессе подгонки приводит к уменьшению функции невязки от 1 до 0,6 %. Качество подгонки спектров показано на рисунке, а результаты приведены в табл. 3.

Подводя итог полученными при помощи EXAFS результатам, можно констатировать, что полученные наночастицы имеют сложную структуру и состоят из ядра Pt, промежуточного слоя Fe – Pt и поверхностного – оксида железа (III).

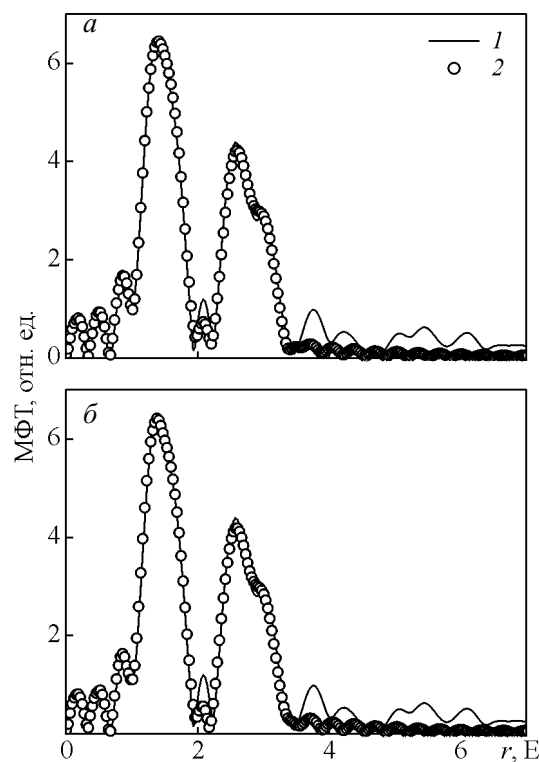


Рис. 9. МФТ экспериментального (1) и модельного (2) EXAFS-спектра К-края Fe наночастиц FePt: а – модельный спектр получен на основе модели Fe_2O_3 с заменой одного атома Fe на атом Pt в окружении железа, б – модельный спектр получен на основе модели Fe_2O_3 .

Таблица 3

Координационные числа (КЧ), межатомные расстояния (R) и амплитуды относительных среднеквадратичных смещений (σ^2) атомов в наночастицах FePt, полученные из анализа EXAFS спектров К-края Fe

КЧ	Модель Fe_2O_3 R-фактор 1%		Модель Fe_2O_3 с замещением R-фактор 0,6 %	
	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$
3 O	1,96(1)	0,0065(6)	1,96(1)	0,0065(6)
3 O	2,11(1)	0,0069(7)	2,11(1)	0,0068(7)
1 Pt	—	—	3,03(3)	0,0127(12)
3 Fe	3,02(2)	0,0105(12)	3,02(3)	0,0105(11)
2 Fe	3,31(5)	0,0095(11)	3,31(5)	0,0095(11)

Таким образом, можно сделать вывод, что большинство из исследованных образцов, представляют собой композиционные материалы, состоящие из полимерной матрицы, в объеме которых располагаются наночастицы, схематически частица может быть представлена, как состоящая из ядра (образованного атомами платины) и поверхностного структурно-нескомпенсированного слоя (состоящего из оксида железа) (рис. 10).

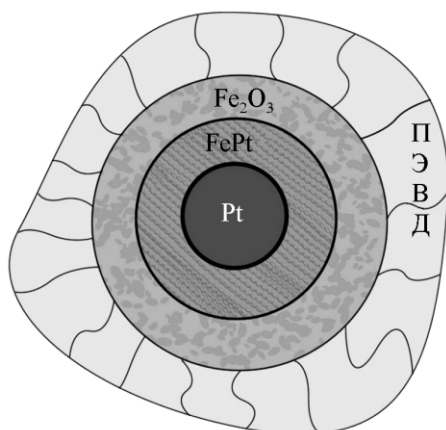


Рис. 10. Модель строения наночастицы $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$ в полимерной матрице.

Такая модель свойственна для наночастиц стабилизированных полимерными матрицами [33, 34].

Согласно ходу кривой зависимости намагниченности от поля образец характеризуется незначительной величиной намагниченности ($0,3 \mu_B/\text{атом}$ в поле $4,5 \text{ кЭ}$), и ему свойственно суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре, что характерно для наночастиц оксида железа (III) в полиэтиленовой матрице [35].

На рис. 11 представлены спектры ЭМР для созданных композиционных материалов, содержащих наночастицы состава $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$ записанные при разной температуре. При комнатной температуре спектр состоит из нескольких компонент. Слабая узкая линия, характеризующаяся значением резонансного поля $\approx 3,3 \text{ кЭ}$ (g -фактор $2,0$), практически полностью исчезает при понижении температуры (рис. 11). Широкие ($\Delta H_{\text{pp}} > 500 \text{ Э}$) компоненты доминируют в спектре ЭМР (особенно при низких температурах) и смещены в область более низких полей (рис. 11).

Для более детального анализа полученных спектров, они были разложены на два лорентциана (рис. 12). Процедура разложения спектра подробно описана в [36].

Температурные зависимости параметров этих лорентцианов (резонансного поля, ширины линии и интенсивности) представлены на рис. 13. При комнатной температуре интенсивность (рис. 13а) и ширина (рис. 13б) обоих лорентцианов практически одинаковы, однако значения их резонансных полей существенно отличаются (рис. 13а). Далее мы будем называть лорентцианы “высокополевым” и “низкополевым”, соответственно.

С понижением температуры от 290 до 120 К интенсивность высокополевого лорентциана значи-

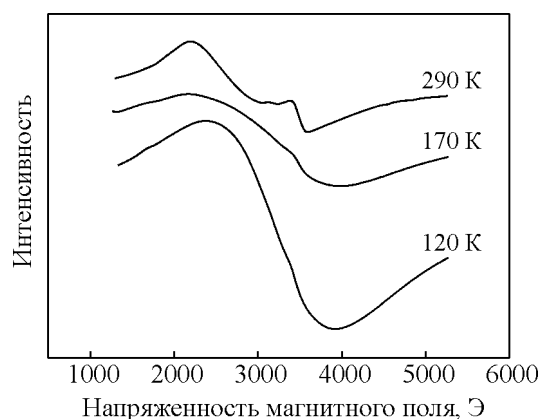


Рис. 11. Спектры ЭМР при разных температурах, К: 1 — 120 , 2 — 170 , 3 — 290 .

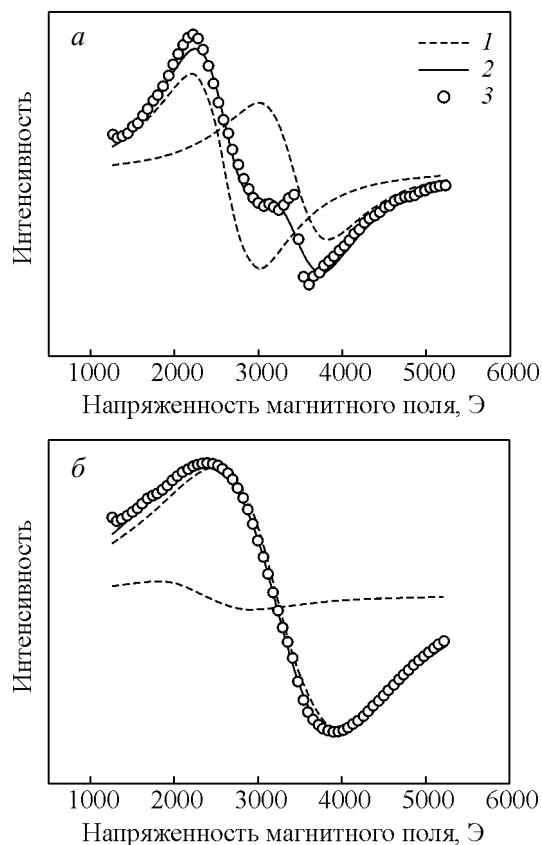


Рис. 12. Результат разделения резонансного сигнала на два лорентцевских при температурах, К: а — 290 , б — 120 . 1 — расчетные лорентцианы, 2 — их сумма, 3 — экспериментальные спектры.

тельно возрастает (рис. 13в). Интенсивность низкополевого лорентциана изменяется с понижением температуры менее заметно, по сравнению с высокополевым лорентцианом, и, в отличие от него, монотонно. Максимум интенсивности низкополевого

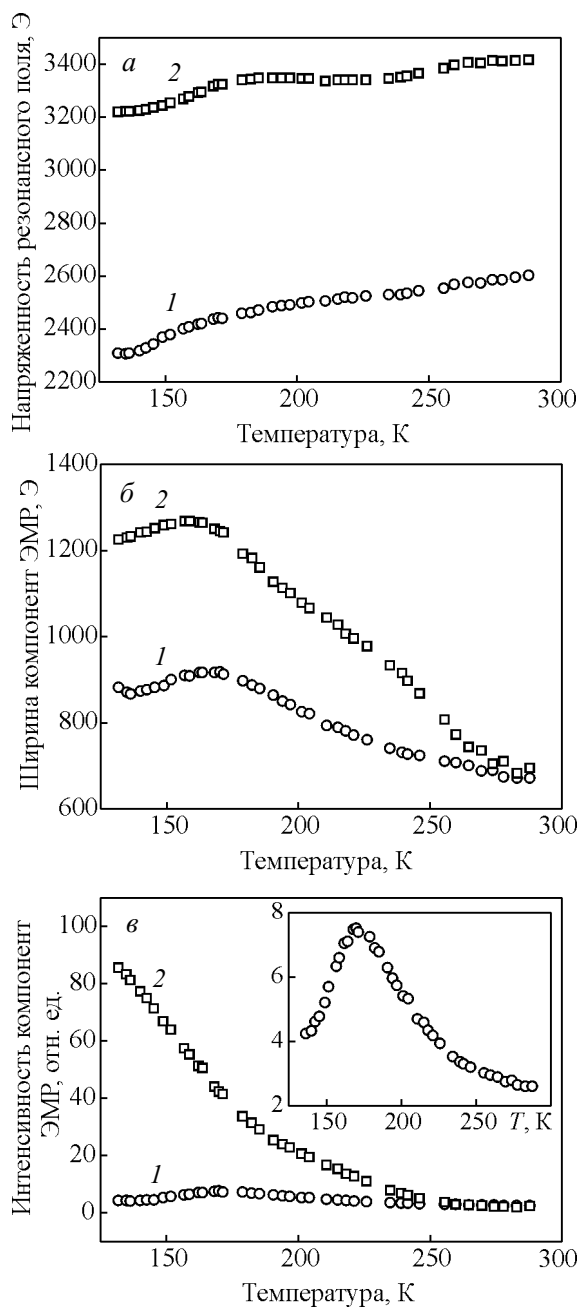


Рис. 13. Температурные зависимости: *a* — резонансного поля компонент разложения спектра ЭМР, *б* — ширины компонент, *в* — интенсивности компонент ЭМР. На вставке показана интенсивность высокополевого лорентциана в большем масштабе, *1* — низкополевого лорентциан, *2* — высокополевого лорентциан.

лорентциана расположен при ≈ 175 К (вставка на рис. 13в). Интересно, что ширина для обоих лорентцианов, также имеет максимальное значение при температуре около 175 К (рис. 13б).

Резонансные поля для обоих лорентцианов монотонно уменьшаются примерно на 200 Э при понижении температуры от комнатной до 120 К (рис. 13а).

Отличие лорентцианов заметно проявляется в температурной зависимости ширины линии: при низких температурах высокополевого лорентциан существенно шире низкополевого (рис. 13б).

Полученные данные ЭМР указывают на сложную магнитную структуру синтезированных наночастиц. Вероятно, каждая наночастица содержит по крайней мере две компоненты (фазы) с различными магнитными свойствами. Высокополевого компонента спектра ЭМР может быть обусловлена антиферромагнитной (или, возможно, спин-стекольной) фазой, в то время как низкополевого компонента — ферромагнитной или ферримагнитной.

Результаты ЭМР подтверждают данные РФА и EXAFS, о том, что исследованные наночастицы состоят из нескольких компонент.

Заключение

Получен и исследован композиционный наноматериал, состоящий из матрицы полиэтилена высокого давления, в объеме которой локализованы наночастицы состава $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$, полученные в процессе термического разложения пентакарбонила железа и платинохлористоводородной кислоты. Средний размер синтезированных наночастиц $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$ составил $d \approx 4,2$ нм. Проведенные исследования показали, что синтезированные наночастицы имеют узкое распределение по размерам, имеют сложную структуру и состоят из ядра Pt, промежуточного слоя Fe — Pt и поверхностного слоя — оксида железа (III). Данные ЭМР свидетельствуют в пользу сложной магнитной структуры синтезированных наночастиц. Высокополевого компонента спектра ЭМР может быть предположительно отнесена к антиферромагнитной фазе, а низкополевого — к ферромагнитной (или ферримагнитной) фазе. Синтезированным композиционным материалам, согласно форме кривой зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля характерно суперпарамагнитное поведение.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ №11-08-00015а и №11-07-00278а и программы Президиума РАН П-8.

Литература

1. de Jongh L. J. Physics and chemistry of metal cluster compounds. Kluwer Academic. Plenum Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1994, p 320.
2. Schmid G. Clusters and colloids from theory of applications. VCH: Weinheim, Germany, 1994, p. 459 – 544.

3. Fendler J.H. Ed. Nanoparticles and nanostructured films. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1998+ 488 p.
4. Sugimoto T. Fine particles: synthesis, characterizations and mechanisms of growth. Marcel Dekker: New York, 2000 738 p.
5. Liz-Marzan L.M., Kamat P.V. Nanoscale materials. Kluwer Academic-Plenum Publishers: Boston, MA, 2003, 520 p.
6. Toshima N. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Swaraz J.A., Contescu C., Putyera K., Eds. Marcel Dekker: New York, 2004, p. 1869.
7. Zeng H., Li J., Liu J.P., Wang Z.L., Sun S. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature*, 2002, v. 420, p. 395 – 398.
8. Tanase M., Nuhfer N.T., Laughlin D.E., Klemmer T.J., Liu C., Shukla N., Wu X., Weller D. Crystallographic ordering studies of FePt nanoparticles by HREM. *J. Magn. Mat.*, 2003, v. 266, no. 1 – 2, p. 215 – 226.
9. Sobal N.S., Ebels U., Muhwald H., Giersig M.. Synthesis of Core-Shell PtCo Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, v. 107, no. 30, p. 7351 – 7354.
10. Shevchenko E., Talapin D., Kornowski A., Wiekhorst F., Koetzler J., Haase M., Rogach A., Weller H. Colloidal crystals of monodisperse FePt nanoparticles grown by a three-layer technique of controlled oversaturation. *J. Adv. Mater.*, 2002, v. 14, p. 287 – 290.
11. Rellinghaus B., Stappert S., Acet M., Wassermann E.F. Magnetic properties of FePt nanoparticles. *J. Magn. Mat.*, 2003, v. 266, p. 142 – 154.
12. Liu C., Wu X., Klemmer T., Shukla N., Yang X., Weller D., Roy A.G., Tanase M., Laughlin D. Polyol process synthesis of monodispersed FePt nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.*, 2004, v. 108, no. 20, p. 6121 – 6123.
13. Elkins K., Li D., Poudyal N., Nandwana V., Jin Z., Chen K., Liu J.P. Monodisperse face-centered tetragonal FePt nanoparticles with giant coercivity. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, v. 38, p. 2306 – 2309.
14. Sun S., Murray C.B., Weller D., Folks L., Moser A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic nanocrystal superlattices. *Science*, 2000, v. 287, p. 1989 – 1992.
15. Nakaya M., Tsuchiya Y., Ito K., Oumi Y., Sano T., Teranishi T. Novel synthesis of FePt nanoparticles and magnetic properties of their self-assembled superlattices. *J. Chem. Lett.*, 2004, v. 33, p. 130 – 131.
16. Teranishi T., Toshima N. Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces. Eds. Wieckowski A., Sarimone E.R., Vayenas C.C. Marcel Dekker: New York, 2003, Ch. 11, 379 p.
17. Toshima N. Macromolecular nanostructured materials. Ueyama N., Harada A., Eds.; Kodansha/Springer: Tokyo, Japan/Berlin, Germany, 2004, Ch. 3.3, 182 p.
18. Bian C.-R., Suzuki S., Asakura K., Lu P., Toshima N. Extended X-ray absorption fine structure studies on the structure of the poly(vinylpyrrolidone)-stabilized Cu/Pd nanoclusters colloiddally dispersed in solution. *J. Phys. Chem. B.*, 2002, v. 106, no. 34, p. 8587 – 8598.
19. Toshima N. Nanoscale materials. Liz-Marzan L.M., Kamat P.V., Eds.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: Berlin, Germany, 2003, p. 79 – 96.
21. Lu P., Teranishi T., Asakura K., Miyake M., Toshima N. Polymer-protected Ni/Pd bimetallic nano-clusters: preparation, characterization and catalysis for hydrogenation of nitrobenzene. *J. Phys. Chem. B.*, 1999, v. 103, no. 44, p. 9673 – 9682.
22. Katsikas L., Gutierrez M., Henglein A. Bimetallic colloids: silver and mercury. *J. Phys. Chem.*, 1996, v. 100, no. 27, p. 11203 – 11206.
23. Kamat P.V., Flumiani M., Dawson A. Metal-metal and metal-semiconductor composite nanoclusters. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 2002, v. 202, p. 269 – 279.
24. Toshima N., Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.*, 1998, v. 22, p. 1179 – 1201.
25. Tom R.T., Nair A.S., Singh N., Aslam M., Nagendra C.L., Philip R., Vijayamohan K., Pradeep T. Soluble Au@TiO₂, Au@ZrO₂, Ag@TiO₂ and Ag@ZrO₂ core-shell nanoparticles: one step synthesis, characterization, spectroscopy and optical limiting properties. *Langmuir*, 2003, v. 19, p. 3439 – 3445.
25. Ueno A., Kakuta N., Park K.H., Finlayson M.F., Bard A.J., Campion A., Fox M.A., Webber S.E., White J.M. Silica-supported ZnS-CdS mixed semiconductor catalysts for photogeneration of hydrogen. *J. Phys. Chem.*, 1985, v. 89, p. 3828 – 3833.
26. Xia Y.N., Gates B., Yin Y.D., Lu Y. monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. *Adv. Mater.*, 2000, v. 12, p. 693 – 713.
27. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. Москва: ООО “Азбука-2000”, 2006, 156 с.
28. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. *International Journal of Materials and Product Technology*, 2005, v. 23, no. 1 – 2, p. 2 – 25.
29. Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю. Наноразмерные металлические частицы в полимерных матрицах: II. Синтез, физико-химические свойства. Применение. *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2000, № 5, с. 3 – 19.
30. Gubin S.P., Spichkin Yu.I., Yurkov G.Yu., Tishin A.M.. Nanomaterials for high density magnetic data storage. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, v. 47, Suppl. 1, p. 32 – 67.
31. Козинкин А.В., Север О.В., Губин С.П., Шуваев А.Т., Дубовцев И.А. Кластеры в полимерной матрице. Исследование состава и строения железосодержащих кластеров во фторопластовой матрице. Неорганические материалы, 1994, т. 30, № 5, с. 678 – 684.
32. Oh S.J., Cook D.C., Townsend H.E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine Interactions*, 1998, v. 112, p. 59 – 65.
33. Юрков Г.Ю., Баранов Д.А., Козинкин А.В., Кокшаров Ю.А., Недосейкина Т.И., Швачко О.В., Моксин С.А., Губин С.П. Кобальтсодержащие наночастицы со структурой ядро-оболочка на поверхности микро-

- гранул политетрафторэтилена. Неорганические материалы, 2006, т. 42, № 9, с. 1112 – 1119.
34. Юрков Г.Ю., Фионов А.С., Кокшаров Ю.А., Колесов В.В., Губин С.П. Электрофизические и магнитные свойства наноматериалов, содержащих наночастицы железа и кобальта. Неорганические материалы, 2007, т. 43, № 8, с. 936 – 947.
35. Юрков Г.Ю., Губин С.П., Панкратов Д.А., Кокшаров Ю.А., Козинкин А.В., Спичкин Ю.И., Недосейкина Т.И., Пирог И.В., Власенко В.Г. Наночастицы оксида железа (III) в матрице полиэтилена. Неорганические материалы, 2002, т. 38, № 2, с. 186 – 195.
36. Кокшаров Ю.А., Шерле А.И.. Центры ЭМР в безметаллических аморфных полифталокцианинах. Физика твердого тела, 2004, т. 46, № 7, с. 1316 – 1322.

Статья поступила в редакцию 20.02.2013 г.

Юрков Глеб Юрьевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (г. Москва), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник (ИМЕТ РАН), главный научный сотрудник (“ВИАМ”). Специалист в области создания и изучения композиционных наноматериалов. E-mail: gy_yurkov@mail.ru.

Бирюкова Марина Игоревна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), аспирант, младший научный сотрудник. Специалист в области синтеза нанокompозитов. E-mail: marino4cka@yandex.ru

Кокшаров Юрий Алексеевич — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Физический факультет, кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области материалов и их исследований.

Панкратов Денис Александрович — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области мессбауэровской спектроскопии.

Козинкин Александр Владимирович — Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону), кандидат физико-математических наук, директор. Специалист в области структурных методов и EXAFS.

Власенко Валерий Григорьевич — Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону), кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Овченков Евгений Анатольевич — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник. Специалист в области магнетизма наноразмерных систем.

Чурсова Лариса Владимировна — Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (г. Москва), кандидат технических наук, заместитель генерального директора. Специалист в области композиционных материалов.

Бузник Вячеслав Михайлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), академик, главный научный сотрудник. Специалист в области наноматериалов и фторполимеров.