

УДК 544.032.14

**ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ
НАНОКОМПОЗИТОВ Fe@C ПОСЛЕ ВАКУУМНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ****¹Уймин М.А., ¹Бызов И.В., ¹Ермаков А.Е., ¹Конев А.С., ¹Майков В.В., ^{1,2}Минин А.С.***¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург,
e-mail uimin@imp.uran.ru;**²Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

Проведен анализ стабильности железо-углеродных наноконкомпозитов, полученных методом конденсации из газовой фазы, к окислению кислородом воздуха и их устойчивости по отношению к воздействию соляной кислоты. Проведена модификация структуры композитов с помощью отжига в вакууме в интервале температур (200-1100)°С. Показано, что вакуумная обработка наноконкомпозитов Fe@C в интервале температур обработки (500-700)°С ухудшает защитные свойства углеродной оболочки и снижает температуру начала окисления этих порошков на воздухе. Напротив, отжиг при высокой температуре (1000-1100)°С улучшает качество покрытия и повышает термическую стабильность при окислении кислородом воздуха.

Ключевые слова: наноконкомпозиты, углеродное покрытие, стабильность, травление, окисление, вакуумный отжиг

**THERMAL AND CHEMICAL STABILITY OF Fe@C NANOCOMPOSITES AFTER
VACUUM HEAT TREATMENT****¹Uimin M.A., ¹Byzov I.V., ¹Yermakov A.Y., ¹Konev A.S., ¹Maikov V.V., ^{1,2}Minin A.S.***¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg,
e-mail uimin@imp.uran.ru;**²Ural Federal University, Ekaterinburg*

Oxidation stability and etch resistance of iron-carbon nanocomposite produced by gas-condensation method is investigated. To modify composite structure vacuum annealing at (200-1100) °C is used. It is shown that the vacuum heat treatment of Fe@C nanocomposites at (500-700) °C leads to both worsening of chemical stability (acid etching) and decreasing intensive oxidation temperature of nanocomposite at heating in air. On the contrary, annealing of Fe@C at high temperature (1000-1100)°C in vacuum improves the quality of carbon coating and enhances the oxidation stability of Fe@C composite.

Keywords: nanocomposites, carbon coating, stability, etching, oxidation, vacuum annealing

Металл-углеродные наноконкомпозиты со структурой металлическое ядро-углеродная оболочка могут быть использованы в различных областях техники, в частности, в качестве катализаторов ряда реакций [1] или как контрастирующий агент для МРТ исследований в медицине [3]. Один из методов синтеза таких композитов состоит в высаживании в порах оксид-кремниевой матрицы частиц железа с последующей термообработкой в атмосфере метана, приводящей к его пиролизу и образованию углеродной оболочки на железных частицах. В настоящей работе использован другой метод – газофазный синтез, который будет описан ниже. Особенности того или иного метода приготовления композитов должны приводить к отличиям и в размере ядра, и в толщине оболочки, и в ее структуре, которая пока до конца не охарактеризована, насколько нам это известно из литературных данных. По нашим данным углеродная оболочка состоит из графеноподобных чешуек, достаточно плотно покрывающих металлическое ядро. Электронная микроскопия показывает, что чешуйки являются не плоскими, а изогнутыми в двух измерениях, и,

в отличие от укладки плоскостей в графите, для них не характерно упорядоченное расположение по отношению к чешуйкам, лежащим выше и ниже, что объясняет отсутствие на электронограммах и дифрактограммах отражений, хорошо наблюдаемых для обычного графита. Изогнутость графеноподобных чешуек с необходимостью вызывает присутствие в них так называемых дефектов Стоун-Уоллеса (узлов, где стыкуются обычные гексагональные ячейки с ячейками с пятью и семью ребрами). В соответствии с расчетами [4] такие дефекты могут выступать в роли активных сайтов, на которых может более легко протекать реакция диссоциации молекулы водорода. Таким образом, структура оболочки является одним из важнейших факторов, определяющих каталитическую активность таких композитов. Не менее важна роль оболочки и в случае биомедицинских применений, поскольку на ней размещаются с помощью тех или иных связей вектора для целевой доставки лекарств и сами лекарства. Углерод является инертным материалом, поэтому для функционализации углеродной оболочки приходится использовать достаточно тон-

кие методы, такие как диазониновая химия. Эффективность связывания и плотность посадки функциональных групп, разумеется, могут зависеть от структуры оболочки. Кроме того, важным параметром является химическая устойчивость и совершенство оболочки, поскольку зачастую функционализация требует обработок в достаточно агрессивных средах. Указанные выше причины побудили нас исследовать возможность модификации структуры углеродной оболочки композитов Fe@C и оценить влияние такой модификации на ее свойства.

Выбор способа воздействия на структуру композита был основан на анализе условий получения таких материалов. Нанокompозиты типа Fe@C синтезировались газофазным методом, описанным в работе [2]. Коротко, метод состоит в конденсации паров металла, образующихся при перегреве капли этого металла, левитирующей в специальном высокочастотном индукторе. Капля обдувается буферным газом-носителем, в роли которого обычно выступает аргон. При подмешивании к аргону углеводородов происходит разложение этих углеводородов (каталитический пиролиз) на конденсирующихся наночастицах металла – никеля или железа. В результате пиролиза и частичного распада твердого раствора металла с углеродом на поверхности частиц образуется углеродное покрытие. Структура покрытия зависит от сорта углеводорода и технологических параметров процесса, таких как давление, скорость течения газа-носителя, его состав (азот, аргон, гелий или их смеси). По нашим данным наиболее прочное и плотное покрытие образуется при использовании аргона в качестве носителя и бутана в качестве источника углерода. Степень совершенства покрытия мы определяли по скорости вытравливания металла при выдержке нанопорошков в 5-молярной соляной кислоте. Были определены оптимальные величины давления (150 Торр) и скорости потока газа (170 л/час), обеспечивающие минимальное вытравливание металлического ядра нанокompозитов, составившее (5-15)% от общего количества. Учитывая относительно высокую скорость процесса конденсации и пиролиза, можно предполагать, что эти композиты сразу после синтеза находятся в неравновесном состоянии. Согласно мессбауэровским данным [2] частицы Fe@C содержат, наряду с углеродом и железом в ОЦК фазе, также и неравновесные фазы, такие как карбид железа Fe₃C (возможно и другие карбиды) и фазу ГЦК Fe(C). Поэтому уже просто отжиг в вакууме должен приводить к модификации структуры композитов за счет распа-

да этих неравновесных фаз. Выделяющийся при распаде углерод может подстраиваться к имеющейся углеродной оболочке в виде новых слоев или образовывать отдельные включения в виде частиц графита.

Термообработка образцов проводилась в муфельной печи в вакууме порядка 10⁻⁵ Торр в диапазоне температур от 200 до 1100°C. Длительность отжига составляла 1 час. После термообработок исследовалась сплошность оболочки, термическая устойчивость по отношению к окислению на воздухе, и намагниченность насыщения, которая характеризует массовую долю магнитного ядра композитов.

Сплошность оболочки определялась по относительному количеству частиц порошка, магнитное ядро которых вытравливалось за определенное время в 5-молярном растворе соляной кислоты. Это количество измерялось непосредственно в ходе травления с использованием принципа магнитных весов – пробирка с порошком, залитым кислотой, подвешивалась над постоянным магнитом на подвесе, связанном с чашкой электронных весов, что позволяло непрерывно измерять магнитный вклад, который пропорционален количеству оставшихся магнитных ядер после травления. Как правило, после часа выдержки вес переставал изменяться. Сохранившийся относительный вклад в исходному состоянию магнитный вклад в вес образца над магнитом равен доле частиц с плотным покрытием и обозначается далее как коэффициент устойчивости $K_{уст}$. Величина $K_{уст} = 100\%$ соответствует идеальной химической стабильности, если же $K_{уст} = 0\%$, мы имеем дело с несплошным покрытием на всех частицах, что приводит к растворению в кислоте металлического ядра всех частиц. В дальнейшем для характеристики сплошности оболочки будет использоваться также термин «химическая стабильность» именно в смысле устойчивости по отношению к воздействию соляной кислоты.

Устойчивость к окислению на воздухе определялась с помощью дериватографа Q-1500D. Термогравиметрический анализ позволяет также определить соотношение металл-углерод в исследуемых порошках, поскольку после нагрева на воздухе на 1000 °C композиты превращаются в оксид Fe₂O₃. Исходя из массы конечного продукта, можно определить массу железа в исходном порошке и соотношение железо-углерод, поскольку можно считать, что никаких других элементов в исходном порошке нет.

Намагниченность измерялась с помощью вибромагнитометра в полях до

2,2 МА/м. Учитывая достаточно пологий ход кривой намагничивания всех образцов в полях больше 1,5 МА/м, мы принимали за намагниченность насыщения величину намагниченности в максимальном поле (2,2 МА/м). Сопоставляя эту намагниченность с намагниченностью насыщения железа 217 Ам²/кг, мы могли оценивать изменение доли железа в магнитном состоянии в результате термообработок.

Результаты. В исходном состоянии углеродная оболочка достаточно надежно защищает от воздействия кислоты примерно 85 % частиц. Влияние температуры отжига в вакууме на химическую устойчивость композитов Fe@C проявило немонотонный характер. Как видно из рисунка 1, в диапазоне 500-700°C наблюдается заметное снижение химической стабильности до уровня 60 %.

Одновременно в этом диапазоне температур отжига наблюдается повышение намагниченности композитов почти на 40% по отношению к исходному состоянию. Это может говорить о распаде неравновесных немагнитных фаз, таких как ГЦК Fe(C) с образованием магнитной фазы ОЦК Fe и углерода в какой-то структурной форме (новые слои на углеродной оболочке или выделения графита). Распад карбидов мы можем только предполагать, исходя из того, что они являются метастабильными фазами, но на намагниченность этот распад сильно повлиять не может, поскольку магнитный момент, приходящийся на атом железа в карбидах, мало отличается от магнитного момента железа в ОЦК фазе. Основное влия-

ние на намагниченность должен оказывать распад ГЦК Fe(C), поскольку гамма фаза железа является низкотемпературным антиферромагнетиком. Таким образом, значительный рост намагниченности при отжиге в диапазоне 500-700 °С служит достаточно убедительным доказательством распада именно ГЦК Fe(C). Ухудшение химической стабильности после такого отжига может быть обусловлено появлением дефектов (несплошностей) в углеродной оболочке при распаде ГЦК Fe(C). При дальнейшем повышении температуры отжига намагниченность и химическая стабильность возвращаются к прежним значениям. Отсутствие влияния отжига на намагниченность при высоких температурах может быть объяснено тем, что при этих температурах фаза ГЦК Fe(C) является стабильной. Распад не происходит, и, соответственно, более-менее сплошная углеродная оболочка, сформировавшаяся при синтезе композитов, сохраняется, что обеспечивает сохранение химической стабильности.

В отличие от химической стабильности и намагниченности насыщения, мало меняющихся при высокотемпературном отжиге, оказалось, что такой отжиг достаточно сильно влияет на термическую стабильность композитов.

Как видно из рис. 2, отжиг при 600°C приводит к небольшому снижению температуры, при которой начинается окисление композита (кривая 2), а отжиг при 1100°C повышает эту температуру почти на 50°C (кривая 3).

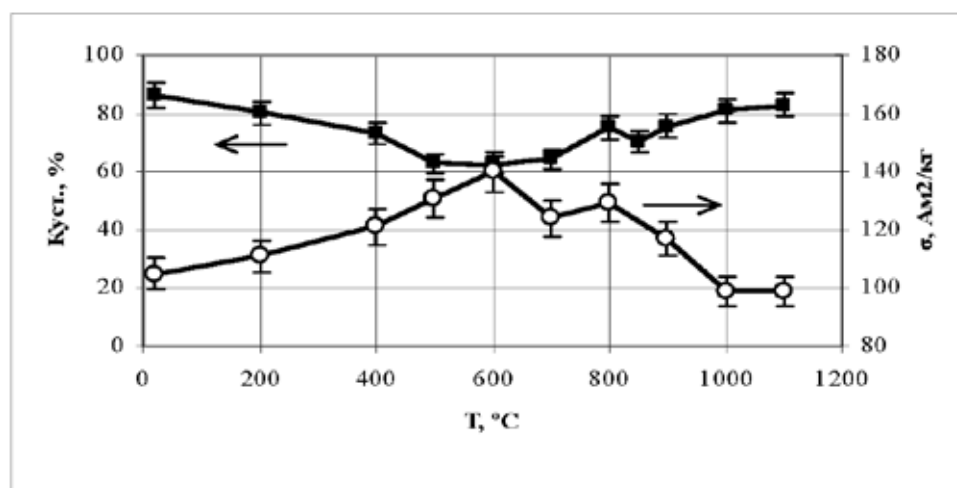


Рис. 1. Влияние вакуумного отжига на химическую устойчивость и намагниченность Fe@C

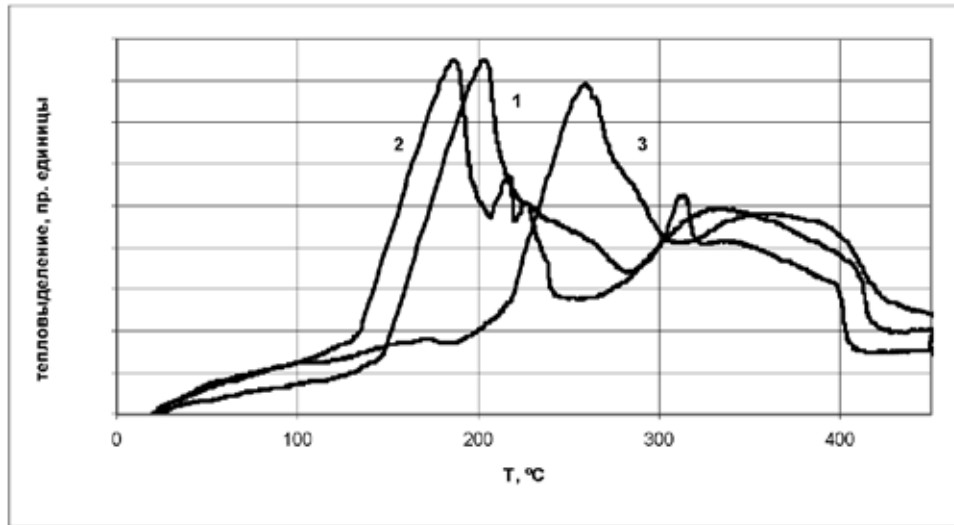


Рис. 2. Кривые ДТА нанопорошков Fe@C в исходном состоянии (1) и после различных термообработок в вакууме (2- 600 °С, 3 – 1100°С)

Этот же эффект прослеживается и на термогравиметрических кривых (рис. 3). Видно, что в интервале температур (100-200) °С происходит небольшое уменьшение массы образца, отожженного при 1100°С, обусловленное, по-видимому, окислением каких-то форм углерода с образованием углекислого газа. Затем, при (220-230)°С начинается увеличение массы образца, обусловленное окислением железного ядра. Для исходного образца и образца, отожженного при 600°С, окисление железного ядра начинается раньше. Исходя из термогравиметрических данных, была определена массовая доля углерода в этих трех образцах, которая составила 23% для исходном состоянии и для состояния после отжига при 1100 °С. Для состояния, полученного отжигом при 600 °С, определенная таким обра-

зом доля углерода составила чуть меньшую величину – 21%, но это различие, скорее всего, связано с погрешностью измерения, так как мы не видим причин уменьшения количества углерода в образце при его отжиге в вакууме при 600 С. Итак, отжиг при 1100°С в вакууме увеличивает устойчивость к окислению композитов Fe@C. Вероятно, это связано с какой-то перестройкой в углеродной оболочке. Проведенные нами электронно-микроскопические исследования не выявили сколько-нибудь заметных изменений морфологии композитов после отжигов. Возможно, дополнительную информацию об изменении структуры углеродной оболочки смогут дать запланированные нами исследования с применением локальных методов – электронная и рамановская спектроскопия.

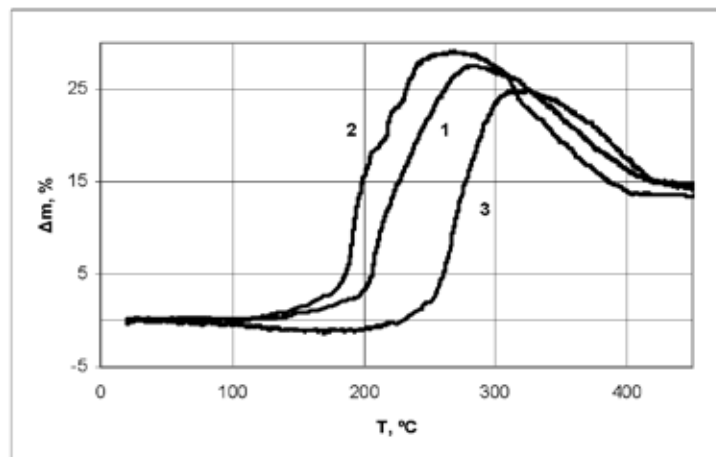


Рис. 3. Термогравиметрические кривые нанопорошков Fe@C в исходном состоянии (1) и после различных термообработок в вакууме (2-600°С, 3 – 1100°С)

Выводы

Вакуумная термообработка композитов Fe@C приводит к изменению свойств композитов как по отношению к окислению на воздухе, так и к кислотному травлению. В интервале температур обработок (500-700) °C имеет место ухудшение сплошности покрытия, что проявляется как в снижении химической стабильности, так и в снижении температуры начала окисления этих порошков на воздухе. Отжиг при температуре (1000-1100) °C, напротив, улучшает сплошность покрытия, по крайней мере, по отношению к окислению кислородом воздуха.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке по проекту фундаментальных исследований УрО РАН № 15-9-24-10 и контракта № 02.А03.21.0006 – Постановление № 211 Правительства Рос-

сийской Федерации. Авторы выражают благодарность Н.Н. Щеголевой за проведенные электронно-микроскопические исследования в ЦКП ОЭМ ИФМ УрО РАН.

Список литературы

1. Локтева Е.С. Качевский С.А., Туракулова А.О. др. Гидрохлорирование хлорбензола в паровой фазе в присутствии нанокompозитов металл-углерод на основе никеля, палладия и железа // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – №. 8. – С. 1463-1470.
2. Цурин В.А. Ермаков А.Е., Уймин М.А. и др. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – №. 2.
3. Seo W.S., Lee J. H. Sun X. et al. FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents // Nature materials. – 2006. – Т. 5. – №. 12. – С. 971-976.
4. Yermakov A.Y., Boukhvalov D.W., Uimin M.A. et al. Hydrogen Dissociation Catalyzed by Carbon Coated Nickel Nanoparticles: Experiment and Theory // ChemPhysChem. – 2013. – Т. 14. – №. 2. – С. 381-385.