

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.24'784:537.621

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Ni@C ПРИ ОТЖИГЕ

© 2019 г. М. А. Уймин^{a, b, *}, С. И. Новиков^a, А. С. Конев^{a, b}, И. В. Бызов^a, А. Е. Ермаков^{a, b},
А. С. Минин^{a, b}, Д. В. Привалова^a, В. С. Гавико^a, Н. Н. Щеголева^a

^aИнститут физики металлов УрО РАН, 620108 Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

^bУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

*e-mail: uimin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 13.06.2018 г.

После доработки 28.08.2018 г.

Принята к публикации 17.09.2018 г.

Композитные наночастицы Ni@C, синтезированные газофазным методом, имеют структуру типа ядро–оболочка. Размер ядра составляет 2–10 нм, толщина оболочки 1–3 нм. Исследовано изменение магнитных свойств и структуры таких частиц при отжиге в диапазоне температур от 100 до 1100°C. Анализ изменений магнитных свойств и структуры, а также химической стабильности приводит к выводу, что в исходном состоянии после синтеза ядро частиц представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в никеле, который распадается во время высокотемпературного отжига на никель и углерод. При достаточно медленном охлаждении на никелевых частицах вновь образуется углеродная оболочка, которая обеспечивает их химическую стабильность.

Ключевые слова: наночастицы, углерод, никель, твердый раствор, магнитные свойства, отжиг

DOI: 10.1134/S0015323019030148

ВВЕДЕНИЕ

Нанопорошки со структурой типа металлическое ядро–углеродная оболочка представляют интерес для различных применений. В частности, если ядро содержит никель или сплав никель–палладий, они проявляют необычные каталитические свойства [1]. В случае, если ядро сформировано такими элементами, как железо или сплав железо–кобальт, эти материалы могут служить как магнитные контрастные агенты [2]. Такие композиты могут быть получены различными методами. В одной группе методов металл–углеродные композиты получают с помощью дугового разряда с использованием специального графитового анода, удерживающего металл [3]. В другой группе методов сначала получают металлические наночастицы в пористой матрице, а затем формируют на них углеродное покрытие в результате каталитического пиролиза метана [2]. В работе [4] описан используемый нами метод газофазного синтеза, в котором также имеет место пиролиз углеводорода на частицах никеля, образующихся при испарении никелевой затравки в высокочастотном электромагнитном поле. Преимуществом этого метода является более высокая производительность, а также то, что не требуется вытравливать матрицу (оксид кремния), как это

имеет место в упомянутом выше методе [2]. При газофазном методе синтеза [4] вообще не образуются углеродные частицы без металла в отличие от дугового метода, где их количество значительно превышает количество капсулированных металлических частиц. Размер частиц регулируется давлением и сортом газа (аргон или гелий) и оказывается заметно меньше (единицы нанометров), чем в методе, использующем дуговой разряд (десятки нанометров).

Важным, но недостаточно исследованным вопросом является вопрос о составе ядра металл–углеродных нанокompозитов. В работе [5] на основании наблюдаемого на электронной микродифрактограмме рефлекса, идентифицированного как рефлекс (111) ГЦК-Ni, был сделан вывод о том, что ядро состоит из металлического никеля. С другой стороны, в работе [6] было отмечено, что температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости композита Ni@C сильно отличается от таковой для массивного никеля. Было также отмечено, что весь набор кривых намагничивания при повышенных температурах не описываются с использованием единой функции Ланжевена. Мы считаем, что для адекватного описания магнитных свойств этого композита необходимо предполагать, что ядро композитов

представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в никеле, как уже отмечали ранее в работе [4]. По-видимому, пиролиз углеводорода в процессе газофазного синтеза приводит не только к формированию углеродной оболочки, но и к формированию пересыщенного раствора углерода в ядре. Это пересыщение, предположительно, приводит к широкому набору значений температуры Кюри (T_C) в разных частицах либо внутри одной частицы нанокompозита Ni@C в зависимости от концентрации углерода. Возможность существования метастабильного раствора углерода в поверхностных слоях наночастиц никеля (до 25%) была показана расчетами в работе [7]. Такое рассмотрение приводит к модели неоднородной ферромагнитной частицы с вариацией температур Кюри по объему в зависимости от локальной концентрации углерода.

Подобная модель неоднородного ферромагнетика уже была предложена ранее применительно к субмикроструктурным образцам никеля на основании предположения об изменении материальных констант в областях вблизи границ зерен [8]. Отметим, что прямое экспериментальное доказательство наличия углерода в составе ядра нам представляется весьма затруднительным, так как этому препятствует углеродная оболочка.

В работе [9] приводится также альтернативное объяснение уменьшения температуры Кюри наночастиц никеля исключительно за счет уменьшения их размера, однако предложенное авторами обоснование причин этой зависимости нам представляется недостаточно убедительным. Надо отметить, что в данной работе авторы привели экспериментальные доказательства своей модели размерной зависимости T_C в области размеров частиц 23–114 нм, где сами изменения температуры Кюри относительно невелики (до 25°C). Авторы работы [10] также связывали ряд особенностей магнитных свойств нанокompозитов Ni@C и Co@C до и после отжига до 900°C с размером частиц, полагая, что до отжига они находятся в суперпарамагнитном состоянии.

Однако это предположение противоречит виду кривых намагничивания, на что указывают сами авторы [10], и достаточно большим наблюдаемым значениям коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, что не характерно для суперпарамагнитного состояния. В то же время вопрос о составе ядра композитов Ni@C и Co@C практически не рассматривается в данной работе. Изменение структуры композитов при высокотемпературном отжиге (до 1100°C) изучали в работе [11], где было обнаружено явление выхода металла из углеродных оболочек. Авторы данной работы не изучали магнитные свойства композитов и их химическую стабильность.

Задачей настоящей работы было выяснение причин аномального характера температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости композитов Ni@C, с этой целью мы исследовали эволюцию структуры и магнитных свойств композитов при вакуумных отжигах в диапазоне температур от 100 до 1100°C.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структура композитов исследована с помощью рентгеновского дифрактометра высокого разрешения “Empyrean” (производство PANalytical) в медном фильтрованном излучении методом сканирования шагом 0.013 градусов. Первичная обработка и расчет параметров проведены с помощью программного комплекса HighScore Plus 4.1.

Микроструктуру изучали с помощью просвечивающего микроскопа Tescan G2 30 Twin. Отжиг образцов проводили в кварцевой трубке в вакууме 10^{-5} Торр. Длительность отжига при каждой температуре составляла 1 ч. Охлаждение образцов после отжига до температуры порядка 700°C происходило за 2–3 мин. Были также проведены эксперименты с закалкой образцов после отжига. В этих случаях в конце отжига трубку заполняли гелием и погружали в воду. Удельную поверхность нанопорошков определяли с помощью сорбиметра СОРБИ-М. Кривые намагничивания измеряли с помощью вибромагнитометра в полях до 27 кЭ. Кривые намагничивания при повышенных температурах измеряли с помощью весов Фарадея в атмосфере аргона в полях до 12 кЭ. Магнитную восприимчивость измеряли в переменном магнитном поле с амплитудным значением напряженности 5 Э. Массовую долю углерода определяли по уменьшению массы образца при его нагреве в атмосфере воздуха до 1000°C в дериватографе Q1500-D с учетом того, что весь никель при таком нагреве окисляется до NiO. Для оценки плотности углеродного покрытия исследовалась химическая стабильность композитов. Суть метода состоит в следующем. Порошок массой несколько миллиграммов помещается в контейнер, который подвешивается на весах. Под контейнером на расстоянии около 3 мм помещается постоянный магнит. Благодаря притяжению к магниту, обусловленному наличием ферромагнитного ядра композитного порошка, показания весов увеличиваются. Затем в контейнер вносится около 1 миллилитра двухмолярной соляной кислоты и показания весов записываются в течение 1–2 ч. Если в пробе присутствуют частицы без покрытия или это покрытие недостаточно плотное, кислота может взаимодействовать с металлическим ядром. В этом случае показания весов будут уменьшаться со временем, так как под действием кислоты ферромагнитное ядро будет превращаться в парамагнитную соль никеля. Такая соль не созда-

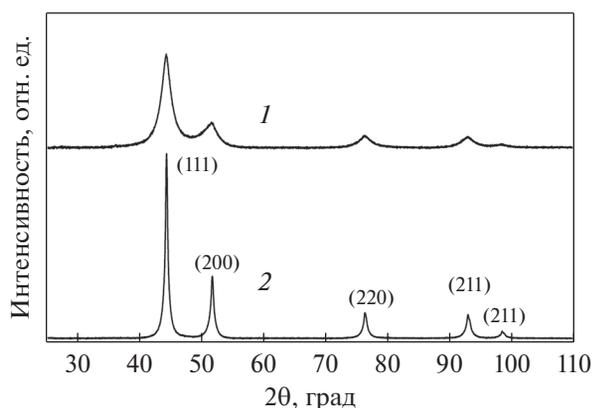


Рис. 1. Дифрактограммы порошков Ni@C до (1) и после (2) отжига при 1100°C 1 ч.

ет заметного вклада в силу притяжения к магниту на фоне притяжения, обусловленного ферромагнитными ядрами композитов. Относительный (приведенный) магнитный вклад в показания весов может изменяться от 1 (если ядро не вытравлено) до нуля (магнитное ядро полностью вытравлено).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с результатами термогравиметрии, после синтеза порошки Ni@C содержали около 30 мас. % углерода. Значимого эффекта растворения магнитного ядра в соляной кислоте при изучении химической стабильности не наблюдали, следовательно углеродная оболочка была плотной на всех частицах. Удельная поверхность составила $170\text{ м}^2/\text{г}$. Рассчитанный из удельной поверхности размер частиц составил около 7 нм. Дифрактограмма порошка Ni@C после синтеза приведена на рис. 1. Все дифракционные пики относятся к ГЦК-фазе. Мы полагаем, что ГЦК-фаза — это ядро композитов на основе никеля. Углеродное покрытие не дает собственных рефлексов на дифрактограмме, так как не обладает упорядоченной кристаллической структурой в достаточном для этого метода пространственном масштабе. Размер ОКР никелевого ядра, определенный из уширения линий, составил 2 нм, уровень напряжений 1%. Этот размер примерно соответствует размеру частиц из удельной поверхности, с учетом наличия углеродной оболочки. Параметр элементарной ячейки составил 0.3538 нм; отметим, что для массивного никеля параметр ячейки составляет 0.3531 нм. После отжига при 1100°C линии сужаются, размер ОКР увеличивается до 10 нм. Параметр решетки уменьшается до 0.3534 нм.

Электронно-микроскопические данные для порошка после синтеза представлены на рис. 2. Хорошо видно углеродное покрытие частиц. В не-

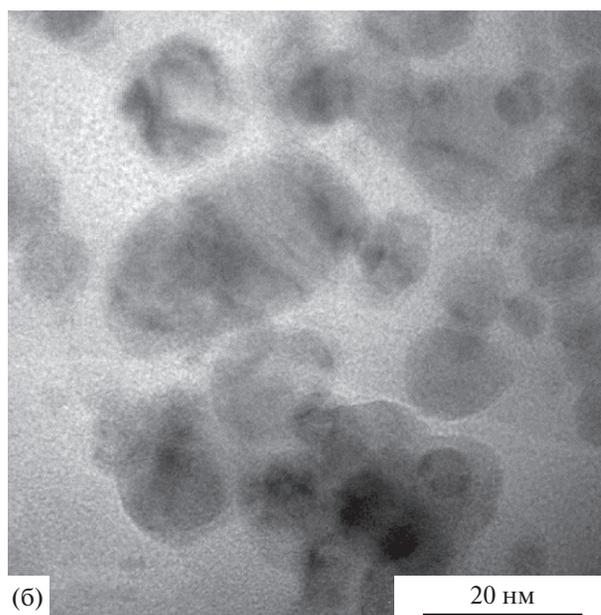
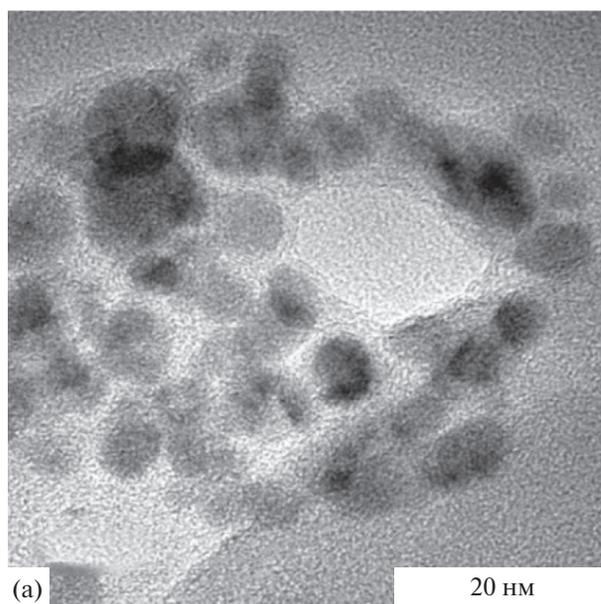


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка Ni@C до (а) и после (б) отжига при 1100°C 1 ч.

которых ядрах наблюдается несколько кристаллографических ориентировок. Размер ядра частиц лежит в диапазоне 2–10 нм, толщина оболочки составляет 1–3 нм. Это близко к размерам, полученным из рентгеновских данных и удельной поверхности. После отжига при 1100°C размер частиц несколько увеличивается, а углеродное покрытие становится более тонким и почти неразличимо на фоне углеродной подложки, на которой закреплен порошок.

Кривые намагничивания до и после отжига заметно отличаются (рис. 3). Намагниченность в

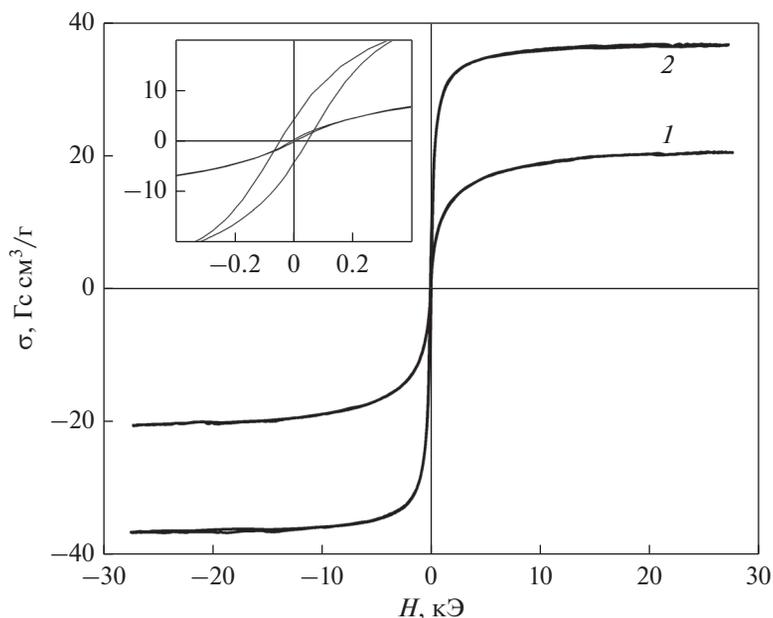


Рис. 3. Кривые перемагничивания частиц порошка Ni@C до (1) и после (2) отжига при 1100°C 1 ч.

максимальном поле (27 кЭ) порошка до отжига существенно меньше намагниченности насыщения 39 Гс см³/г, соответствующей 70 вес. % никеля.

Можно подобрать размер частиц и их объемную долю так, чтобы описать с помощью функции Ланжевена кривую намагничивания при 20°C (рис. 4, кривые 1 и 1а).

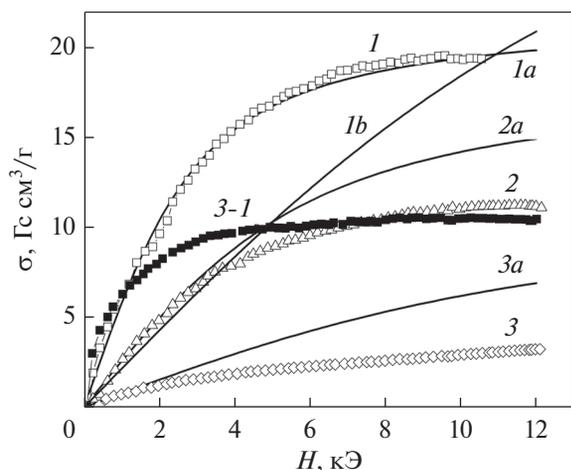


Рис. 4. Кривые намагничивания композита Ni@C при разных температурах. Незаполненные значки (1, 2, 3) – экспериментальные данные для порошка до отжига, линии (1а, 2а, 3а) – расчет в соответствии с моделью суперпарамагнетика для 20, 200 и 320°C. Заполненные значки (3-1) – экспериментальная кривая намагничивания порошка при 320°C после отжига при 1100°C. Кривая 1b – расчет для размера частиц 3 нм и массовой доли Ni 70%.

Размер частиц, использованный при таком расчете, составил 5 нм, что достаточно близко к величинам, определенным другими методами. Но при этом приходится уменьшить массовую долю никеля практически в 2 раза – до 40%, что не соответствует термогравиметрическим данным (70%). Если размер частиц уменьшить до 3 нм и сохранить массовую долю никеля равной 70%, намагниченность в поле 12 кЭ совпадет с экспериментальной, но вид расчетной кривой намагничивания при таких параметрах структуры частиц сильно отличается от экспериментальной кривой (рис. 4, кривая 1b). Далее, даже если использовать параметры для кривой 1а (размер 5 нм и массовую долю 40%) для описания кривых намагничивания при других температурах, выявляется значительное расхождение с экспериментом (рис. 4, кривые 2, 3, 2а и 3а). При построении расчетных кривых намагничивания для каждой температуры мы использовали известные из литературы (табличные) значения намагниченности насыщения никеля, а также в аргументе функции Ланжевена соответствующим образом корректировали магнитный момент частицы. Видно, что экспериментальные значения намагниченности уменьшаются с температурой гораздо быстрее, чем это предполагает суперпарамагнитная модель.

Отжиг в вакууме кардинально изменяет магнитное состояние нанокompозита. Намагниченность порошков в поле 27 кЭ при 20°C увеличивается до 37 Гс см³/г и становится близка к расчетной для данного состава (рис. 3). Кривая намагничивания при 320°C также значительно отличается от кривой намагничивания образца до отжига (кривые 3 и 3-1

на рис. 4). Эволюция магнитного состояния при отжигах может быть прослежена на температурных зависимостях восприимчивости (рис. 5, кривые 1–5).

Как видно из рис. 5, после отжига при 900°C температурная зависимость восприимчивости ставится ближе к виду, характерному для никеля (кривая 6). Повышение температуры отжига до 1100°C усиливает это сходство. При этом надо отметить, что даже после такого отжига восприимчивость обращается в ноль при 348°C, т.е. при температуре на 10 град ниже, чем точка Кюри никеля. Наиболее близко к кривой для микрокристаллического никеля (6) проходит кривая для образца после отжига при 1100°C с последующей закалкой (5). Максимальная удельная намагниченность образца после отжига и закалки составила 39 Гс см³/г, что полностью соответствует расчету для двухфазной смеси (никель + углерод) данного состава. Химическая стабильность закаленного образца составила около 10%, т.е. большая часть частиц никеля после такой обработки не покрыта углеродом, или это покрытие не является сплошным. Однако, если образцы охлаждаются после отжига достаточно медленно (отжиг без закалки), то химическая стабильность остается на уровне 96–100%, что свидетельствует о наличии углеродной оболочки на частицах.

Изложенные выше результаты предполагают следующую картину эволюции структуры никель-углеродных наночастиц. Ядро частиц в состоянии после синтеза содержит большое количество углерода, что приводит к вариациям температуры Кюри в частицах. По-видимому, при отжиге при 900–1100°C первичная структура ядро–оболочка разрушается, и это обеспечивает возможность некоторого увеличения среднего размера частиц (до 10 нм). Одновременно происходит распад пересыщенного твердого раствора Ni(C), и температура Кюри становится близка к температуре Кюри массивного никеля. В соответствии с диаграммой состояний, при 1100°C предельная концентрация углерода в никеле составляет около 2%, снижаясь до нуля при 800°C. Возможно, за 1 ч отжига распад происходит не полностью, и остаточная концентрация углерода в никеле может быть немного больше. При достаточно медленном охлаждении увеличившиеся в размере никелевые частицы покрываются плотной углеродной оболочкой. Можно предположить два механизма формирования оболочки. Источником углерода в первом варианте может быть углерод, сохранившийся в ядре в результате неполного распада. При понижении температуры в результате уменьшения предела растворимости этот углерод выходит на поверхность частиц, формируя оболочку. Альтернативным источником углерода для формирования оболочки на частицах никеля при медленном охлаждении могут служить остатки

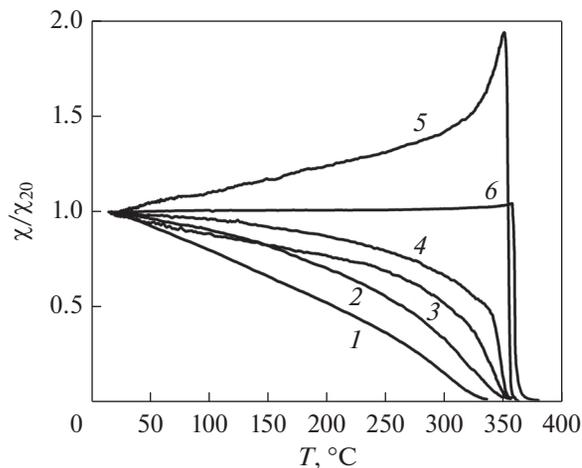


Рис. 5. Начальная магнитная восприимчивость порошков Ni@C до (1) и после отжигов при 900 (2), 1000 (3), 1100°C (4) 1 ч при медленном охлаждении и 1100°C 1 ч с последующей закалкой (5). Кривая 6 – микрокристаллический порошок никеля.

оболочек от исходных композитных наночастиц. Подобный процесс формирования углеродной оболочки на частицах кобальта при отжиге смеси частиц кобальта и наноалмаза при 600°C и выше был описан в работе [12].

Установленное в настоящей работе сохранение высокой химической стабильности нанокompозитов после отжига важно для практических приложений, например, в катализе. Можно ожидать, что неизбежное при данной термообработке изменение структуры интерфейса и, возможно, структуры углеродной оболочки, которых мы здесь не касались, должны повлиять на каталитические свойства данных композитов.

ВЫВОДЫ

1. Анализ изменений магнитных свойств с температурой показывает, что ядро композитных частиц Ni@C, полученных методом газофазного синтеза, представляет собой пересыщенный раствор углерода в никеле.
2. При высокотемпературном отжиге при 900–1100°C происходит распад пересыщенного раствора Ni(C) и увеличение размера частиц. Температура Кюри композитных наночастиц после такого отжига становится близка к температуре Кюри массивного никеля, что свидетельствует о низкой концентрации углерода в ядре.
3. Высокая химическая стабильность наночастиц Ni@C после отжига при 1100°C и медленного охлаждения показывает, что ядро этих вновь сформированных композитных частиц плотно покрыто углеродом.

4. Изменение состава ядра и, возможно, структуры межфазной границы ядро-оболочка может приводить к изменению каталитических свойств данных композитов, что является темой наших дальнейших исследований.

Рентгенографические исследования и электронная микроскопия проведены в Центре коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов”.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме МАГНИТ Г.р. № АААА-А18-118020290129-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ерохин В.Р., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Лукин В.В.* Металл-углеродные нанокompозиты на основе никеля – Новые катализаторы гидрирования фенилацетилена // Журн. физической химии. 2014. Т. 88. № 1. С. 16–21.
2. *Seo W.S., Lee J.H., Sun X., Suzuki Y., Mann D., Liu Z., Dai H.* FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents // Nat. Mater. 2006. V. 5. № 12. P. 971–976.
3. *Hwang J.H., Dravid V.P., Teng M.H., Host J.J., Elliott B.R., Johnson D.L., Mason T.O.* Magnetic properties of graphitically encapsulated nickel nanocrystals // J. Mater. Res. 1997. V. 12. № 4. P. 1076–1082.
4. *Цурин В.А., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А., Щеголева Н.Н., Гавико В.С., Майков В.В.* Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод // ФТТ. 2014. Т. 56. № 2. С. 287–300.
5. *Dravid V.P., Host J.J., Teng M.H., Hwang B.E.J., Johnson D.L., Mason T.O., Weertman J.R.* Controlled-size nanocapsules // Nature. 1995. V. 374. № 6523. P. 602.
6. *Новиков С.И., Конев А.С., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Привалова Д.В.* Магнитные свойства нанокompозитов Ni@C // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. Т. 12(2). С. 247–251.
7. *Diarra M., Zappelli A., Amara H., Ducastelle F., Bichara C.* Importance of carbon solubility and wetting properties of nickel nanoparticles for single wall nanotube growth // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. № 18. P. 185501.
8. *Королев А.В., Дерягин А.И., Кузнецов Р.И.* Особенности магнитного состояния сильнодеформированного поликристаллического суперпарамагнитного никеля // ФММ. 1989. Т. 68. № 4. С. 672–678.
9. *He X., Zhong W., Au C.T., Du Y.* Size dependence of the magnetic properties of Ni nanoparticles prepared by thermal decomposition method // Nanoscale Res. Lett. Nanoscale Research Letters. 2013. V. 8. № 1. P. 446.
10. *Host J.J., Block J.A., Parvin K., Dravid V.P., Alpers J.L., Sezen T., LaDuca R.* Effect of annealing on the structure and magnetic properties of graphite encapsulated nickel and cobalt nanocrystals // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 2. P. 793–801.
11. *Jiao J., Seraphin S.* Carbon encapsulated nanoparticles of Ni, Co, Cu, and Ti // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 5. P. 2442–2448.
12. *Tomita S., Hikita M., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K.* A new and simple method for thin graphitic coating of magnetic-metal nanoparticles // Chem. Phys. Letters. 2000. V. 316. P. 361–364.