

M. Ławecka¹, M. Leonowicz²

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

M. Kopcewicz³

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

A. Ślawska-Waniewska⁴

Polska Akademia Nauk, Instytut Fizyki, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

J. Kozubowski⁵

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa

G.I. Dzhardimalieva⁶, A.S. Rosenberg⁷, A. Pomogailo⁸

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences 142432, Chernogolovka, Russia

STRUKTURA KOMPOZYTU POLIMER-NANOCZĄSTKA O WŁAŚCIWOŚCIACH FERROMAGNETYCZNYCH

W artykule przedstawiono wyniki badań struktury i właściwości kompozytu, który powstał w wyniku pirolizy kompleksu akrylanu żelaza (III) i kobaltu (II). Ostateczny produkt pirolizy składa się z cząstek CoO, CoFe₂O₄, Fe₃O₄ w osnowie polimeru. Średni rozmiar cząstek wynosi 30 nm. Za pomocą efektu Mössbauera stwierdzono, że w pośrednich etapach rozkładu cieplnego żelazo występuje w postaci: Fe^{III} (żelazo trójwartościowe niskospinowe), Fe²⁺ (żelazo dwuwartościowe wysokospinowe) oraz Fe₃O₄. Dla ostatniego produktu pirolizy wykonano również badania namagnesowania w polu 1,1 T w zakresie temperatur 5÷300 K. Koercja i remanencja w temperaturze pokojowej wynoszą odpowiednio 0,038 T i 7,49 mT. W temperaturze < 200 K pętle histerezy były otwarte i przesunięte.

STRUCTURE OF THE POLYMER-FERROMAGNETIC NANOPARTICLES COMPOSITE

Thermal transformation of metal - containing monomers is an unique technique, which allows producing nano-sized particles stabilized in a polymer matrix. This method involves solid state polymerisation of the initial monomer followed by decarboxylation of the metal - containing fragments of polymers. Metal formed in the last reaction can be oxidized by CO₂ or H₂O. The composite material can be in a form of MOr(CH₂CHCOO)_{p-x}(CH₂CH)_x(CHCHCOO)_{q-y}(CHCH)_y, where M is transition metal. The composition of the composite material depends on the temperature and time of thermal decay. In the present study the formation and structure of nanocomposites processed by thermolysis of the complex: [Fe₃O(CH₂CHCOO)₆OH][Co(CH₂CHCOO)₂]_{1.5}·3H₂O has been investigated. The crystalline phases, which were found in the fully processed material, at 643 K, were: CoO, CoFe₂O₄, Fe₃O₄ and had mean particle size of about 30 nm (Figs 1-5). In the intermediate stages of the thermolysis iron was present in a form of Fe^{III} (trivalent low-spin iron), Fe²⁺ (divalent high-spin iron) and Fe₃O₄ (Tabs 1, 2). The coercivity and remanence were measured versus temperature in the range of 5÷300 K, in 1.1 T applied field. The M_H and M_r , decreased showing room temperature values of 0.038 T and 7.49 mT, for coercivity and remanence, respectively (Figs 6-9). At temperatures below 200 K the hysteresis loops were asymmetrical and opened.

WSTĘP

Otrzymywanie kompozytów z jednorodnym rozkładem bardzo małych cząstek w osnowie polimeru jest jednym z głównych problemów nanotechnologii. Z jednej strony następuje zmiana własności fizykochemicznych cząstek z powodu redukcji ich rozmiaru i wzrostu powierzchni właściwej. Z drugiej strony obecność makrocząstki organicznej, która stabilizuje, zapobiega agregacji i pasywuje powierzchnię nanocząstki. Wprowadzenie ultramałych cząstek prowadzi również do zmian we właściwościach samej matrycy. Jakkolwiek natura wzajemnych oddziaływań polimer-

-nanocząstka jest bardzo złożona i nie została wyjaśniona do końca. Istnieją trzy główne techniki otrzymywania nanocząstek w matrycy polimerowej:

- 1) Zanurzenie matrycy polimerowej lub membrany do roztworu zawierającego jony metalu (jony są absorbowane lub adsorbowane na osnowie), a następnie utworzenie nanocząstek w polimerze przez reakcję z odpowiednim związkiem redukującym.
- 2) Tworzenie cząstek przez polimeryzację *via* roztworów koloidalnych zawierających jony metalu i monomery.
- 3) Mechaniczne mieszanie roztworu polimeru z bardzo rozdrobnionym proszkiem.

¹ mgr, ² prof. dr hab., ³ prof. dr hab., ⁴ dr hab., ⁵ dr hab., ⁶ dr, ⁷ dr, ⁸ prof. dr hab.

Nanocząstki mogą być wytwarzane w masie osnowy lub w postaci cienkiej warstwy [2].

Bardzo atrakcyjne z naukowego i aplikacyjnego punktu widzenia jest utworzenie materiału kompozytowego przez pirolizę monomerów (akrylany, maleiniany), zawierających metale przejściowe. Produkty pirolizy kompleksów metali przejściowych, takich jak: Fe(III), Fe(II), Co(II), Ni(II) mogą być prekursorami do otrzymywania materiałów o właściwościach ferromagnetycznych [1].

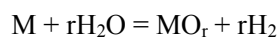
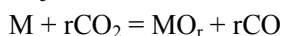
Piroliza kompleksu akrylanu żelaza (III) i kobaltu (II) o wzorze:



składa się z następujących etapów:

- dehydratacja uwodnionych monomerów,
- polimeryzacja w stałej fazie odwodnionych monomerów,
- dekarboksylacja w wysokich temperaturach fragmentów zawierających metal, prowadząca do powstania nanocząstek.

Metal utworzony w wyniku ostatniego etapu utlenia się w wyniku reakcji:



W procesie rozkładu cieplnego akrylanów metalu o ogólnym wzorze MAcr_n produkt końcowy może być obecny w postaci: $\text{MO}_r(\text{CH}_2\text{CHCOO})_{p-x}(\text{CH}_2\text{CH})_x(\text{CHCHCOO})_{q-y}(\text{CHCH})_y$, którego skład zależy od czasu i temperatury wygrzewania [1]. Własności ferromagnetyczne wykazuje tylko produkt ostatniego etapu.

METODYKA BADAŃ

Kompleks akrylanu żelaza (III) i kobaltu (II) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_6\text{OH}][\text{Co}(\text{CH}_2\text{CHOO})_2]_{1,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ został otrzymany przez współstrącanie soli $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_6\text{OH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Co}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w roztworze alkoholowym. Następnie przeprowadzono pirolizę tego kompleksu. Analizowano następujące próbki:

Próbka 1 - prekursor Fe_2CoAcr (-Acr = CH_2CHCOO -)

Próbka 2 - prekursor Fe_2CoAcr wygrzewany w 493 K z ubytkiem masy $\Delta m = 25,1\%$

Próbka 3 - prekursor Fe_2CoAcr wygrzewany w 643 K z ubytkiem masy $\Delta m = 37,3\%$

Próbka 4 - prekursor Fe_2CoAcr wygrzewany w 643 K z ubytkiem masy $\Delta m = 42\%$

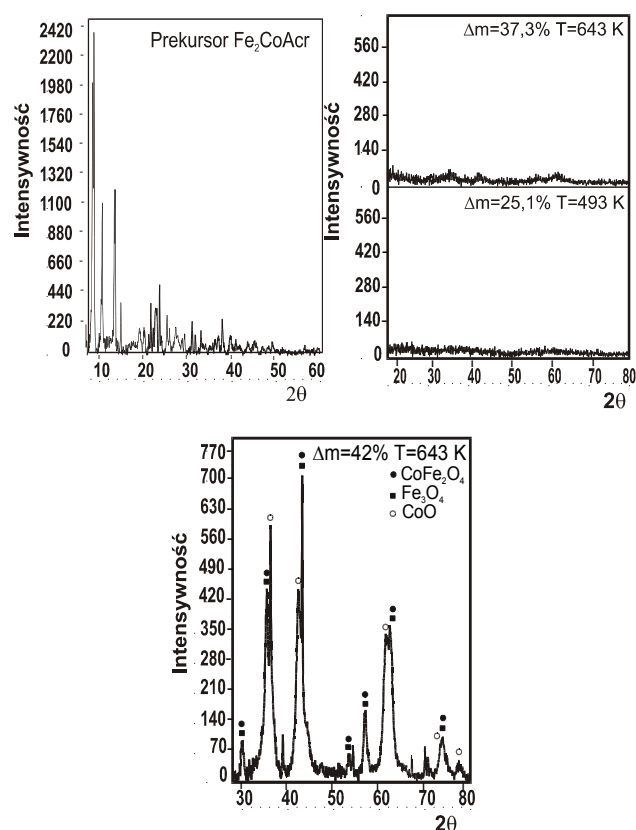
Rentgenowską analizę fazową wykonano za pomocą dyfraktometru Philips PW 1050, przy promieniowaniu $\text{CuK}\alpha$. Spektroskopię Mössbauerowską wykonano przy użyciu źródła $^{57}\text{Co}^*$ w matrycy Rh, w zakresie temperatur 80÷295 K. Badania za pomocą TEM Philips EM 300 wykonano przy napięciu przyspieszającym

100 kV oraz badania za pomocą JEM 3010 wykonano przy napięciu przyspieszającym 300 kV. Badania magnetyczne dla próbki 4 przeprowadzono na magnetometrze PAR-155 w zakresie temperatur 5÷300 K w polu 1,1 T. Przeprowadzono badania namagnesowania w zależności od temperatury w polu 2×10^{-3} T i w polu 0,6 T.

WYNIKI BADAŃ

Rentgenowska analiza fazowa

Z wykonanych dyfrakcji rentgenowskich wynika, że wyjściowy prekursor ma budowę krystaliczną (choć jego struktura nie jest znana). W próbce, która była wygrzewana w 493 K ($\Delta m = 25,1\%$), nie zidentyfikowano faz krystalicznych. Natomiast w temperaturze 643 K ($\Delta m = 37,3\%$) stwierdzono Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 . Wraz ze wzrostem czasu wygrzewania w próbce (643 K, $\Delta m = 42\%$) wykryto następujące fazy krystaliczne: Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , CoO. Należy zauważyć, że parametry komórki dla kubicznych spineli odwróconych, jakimi są: Fe_3O_4 i CoFe_2O_4 , niewiele się od siebie różnią [3]. Obecne są również fazy, których nie udało się zidentyfikować (rys. 1). Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 są ferromagnetykami, natomiast CoO jest antyferromagnetykiem.

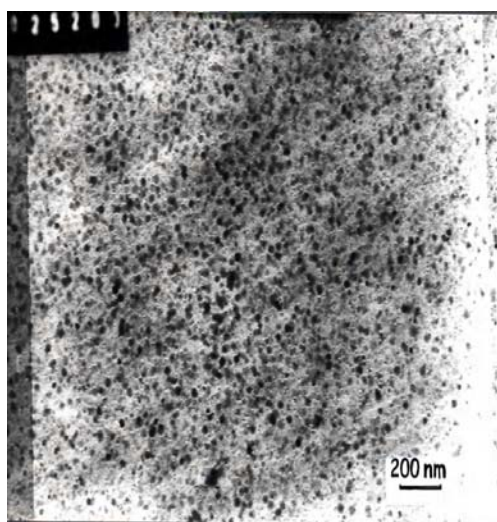


Rys. 1. Dyfraktogramy próbek: wyjściowego prekursora, pośrednich ($\Delta m = 25,1$ i $37,3\%$) i ostatniego etapu pirolizy ($\Delta m = 42\%$)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the initial complex, intermediates ($\Delta m = 25.1$ i 37.3%) and for the fully processed sample ($\Delta m = 42\%$)

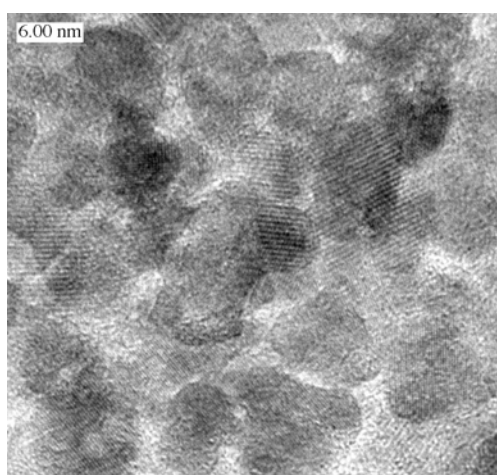
Badania za pomocą TEM

Badania za pomocą TEM zostały przeprowadzone dla próbki 4. Średni rozmiar małych, krystalicznych, sferycznych cząstek wynosi ok. 30 nm. Cząstki te są rozmieszczone jednorodnie w amorficznej osnowie (rys. 2). Analiza dyfraktogramu potwierdziła obecność następujących faz krystalicznych: Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , CoO . Badania wykonane na mikroskopie wysokorozdzielczym wykazały, że rozmiar krystalitu wynosi ok. 10 nm (rys. 3).



Rys. 2. Mikrostruktura i obraz dyfrakcyjny próbki wygrzewanej w 643 K z $\Delta m = 42\%$

Fig. 2. TEM microstructure and diffraction pattern for the fully processed sample (annealed at 643 K, weight loss $\Delta m = 42\%$)

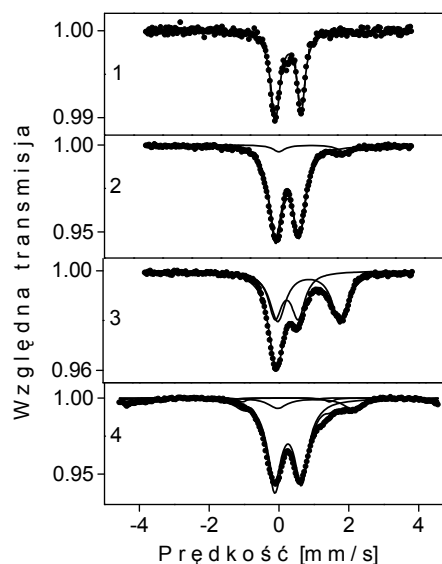


Rys. 3. HREM mikrostruktura próbki wygrzewanej w 643 K z $\Delta m = 42\%$

Fig. 3. HREM microstructure for the fully processed sample (annealed at 643 K, weight loss $\Delta m = 42\%$)

Badania za pomocą spektroskopii Mössbauerowskiej

Badania w temperaturze 295 K zostały wykonane dla wszystkich próbek. Parametry zarejestrowanych widm (rys. 4) umieszczono w tabeli 1. Analiza widma na rysunku 4.1 dla kompleksu wyjściowego wskazuje na obecność fazy zawierającej Fe^{III} . W trakcie wygrzewania kompleksu w temperaturze 493 K zachodzi częściowa redukcja Fe^{III} do Fe^{2+} . Na rysunku 4.2 możemy zauważyć dodatkowy dublet pochodzący od Fe^{2+} . Ze wzrostem temperatury wygrzewania do 643 K następuje dalsza redukcja, ale skład jakościowy faz nie zmienia się. Widmo produktu, który powstał na tym etapie pirolizy, przedstawiono na rysunku 4.3. Analiza widma produktu rozpadu w temperaturze 643 K z $\Delta m = 42\%$ wskazuje na obecność faz zawierających Fe^{III} , Fe^{2+} oraz Fe_3O_4 (rys. 4.4).



Rys. 4. Widma mössbauerowskie próbek 1-4, mierzone w 295 K

Fig. 4. The 295 K Mössbauer spectra for 1-4 samples

TABELA 1. Parametry widm mössbauerowskich mierzone w 295 K

TABLE 1. Parameters of Mössbauer spectra at 295 K

Próbka	δ (IS) mm/s	QS mm/s	Hhf T	Analiza form żelaza w próbce	Względna zawartość żelaza, %
1) prekursor Fe_2CoAcr	0,2	0,886	0	Fe^{III}	100
2) 493 K $\Delta m = 25,1\%$	0,172 0,805	0,788 2,602	0	Fe^{III} Fe^{2+}	91,20 8,80
3) 643 K $\Delta m = 37,3\%$	0,919 0,173	2,144 0,778	0	Fe^{2+} Fe^{III}	57,85 42,15
4) 643 K $\Delta m = 42\%$	0,175 0,815 0,088 0,223	0,764 2,220 0 0,084	0 0 48,680 45,866	Fe^{III} Fe^{2+} Fe^{3+} (A) Fe^{3+} , Fe^{2+} (B)	75,26 8,07 11,20 5,47

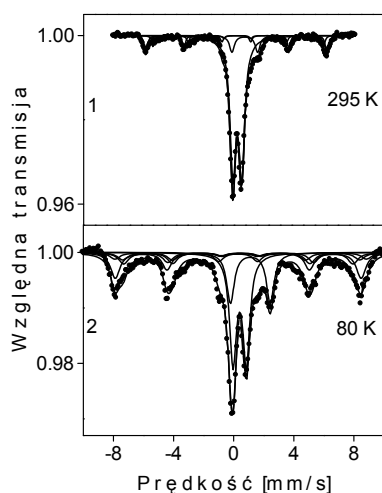
O obecności magnetytu świadczą wartości dwóch sekstetów pochodzących od nadsubtelnych pól magnetycznych żelaza trójwartościowego w położeniu tetraedrycznym oraz trójwartościowego i dwuwartościowego w położeniu oktaedrycznym. Wielkości tych pól wynoszą odpowiednio 48,68 i 45,866 T. Najprawdopodobniej widmo fazy CoFe_2O_4 wchodzi w skład podwójnej centralnej linii tego widma, pochodzącej od Fe^{III} . Wyniki te są zgodne z rezultatami dyfrakcji rentgenowskiej i potwierdziły, że istnieje zarówno faza Fe_3O_4 , jak i CoFe_2O_4 . Nie potwierdzono obecności CoO , ponieważ kobalt nie jest pierwiastkiem spełniającym warunki absorpcji rezonansowej.

Analiza widm mössbauerowskich proszku wygrzewanego najdłużej, w temperaturze pomiaru 80 K, wykazała obecność faz zawierających: Fe^{III} , Fe^{2+} oraz Fe_3O_4 i CoFe_2O_4 (rys. 5). Parametry tych widm są podane w tabeli 2. Wartości pól nadsubtelnych dla Fe_3O_4 i CoFe_2O_4 wynoszą odpowiednio: 50,8 i 47,4 T.

TABELA 2. Parametry widm mössbauerowskich dla próbki 4, mierzone w 80 K

TABLE 2. Parameters of Mössbauer spectra at 80 K for the sample 4

Próbka	δ (IS) mm/s	QS mm/s	H_{hf} T	Analiza form żelaza w próbce	Względna zawartość żelaza, %
4) 643 K $\Delta m = 42\%$	0,286	0,890	0	Fe^{III}	35,54
	0,996	2,65	0	Fe^{2+}	18,19
	0,386	0	49	Fe^{3+} (A)	6,09
	0,356	0	52	Fe^{3+} (B)	9,93
	0,186	0	50,8	Fe^{3+} (A),(B)	19,12
	0,216	0,04	47,4	Fe^{2+} (B)	11,14

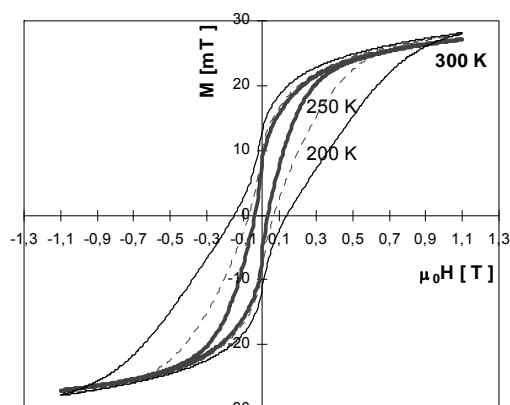


Rys. 5. Widma mössbauerowskie proszku wygrzewanego w 643 K z $\Delta m = 42\%$

Fig. 5. The Mössbauer spectra for the fully processed sample (annealed at 643 K, weight loss $\Delta m = 42\%$)

Właściwości magnetyczne kompozytu

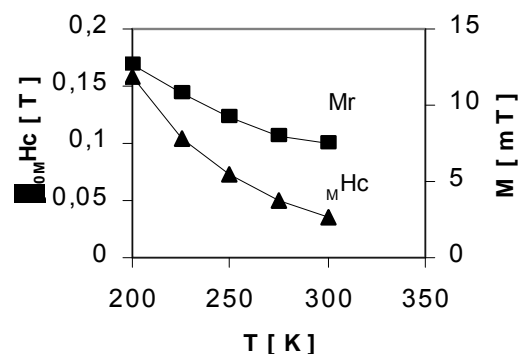
Pętle histerezy zostały zmierzone w zakresie temperatur 5÷300 K w polu 1,1 T. Pętle zmierzone w temp. < 200 K były otwarte i przesunięte w kierunku ujemnych pól. Przesunięcie pętli rosło ze spadkiem temperatury. Takie zachowanie może pochodzić z oddziaływań ferro- i antyferromagnetycznych w próbce. Jakkolwiek nie możemy wykluczyć, że pochodzenie tego zjawiska jest związane z „zamrożeniem” nieuporządkowanych spinów na powierzchni nanocząstek, które są przywiązane do organicznej molekuly [4]. Pętle mierzone w temperaturach 200, 250, 300 K przedstawiono na rysunku 6. Możemy zauważyć, że w tym polu materiał nie został namagnesowany do nasycenia.



Rys. 6. Pętle histerezy zmierzone dla próbki 4 w temperaturze 200, 250, 300 K w polu 1,1 T

Fig. 6. Hysteresis loops for the sample 4, recorded at 200, 250, 300 K in a field 1.1 T

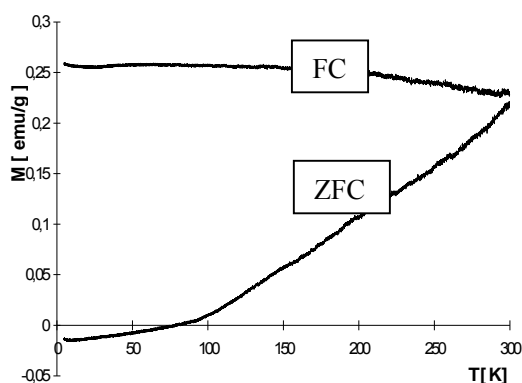
Na rysunku 7 przedstawiono zależności M_{Hc} , M_{r} od temperatury. W zakresie odwracalnych procesów magnetycznych, zachodzących w tej próbce w temperaturze 200÷300 K, zarówno koercja, jak i remanencja wykazują zależność charakterystyczną dla ferromagnetycznych materiałów. W temperaturze pokojowej koercja osiąga wartość 0,035 T, a remanencja 7,49 mT.



Rys. 7. Zależność koercji i remanencji od temperatury dla próbki 4

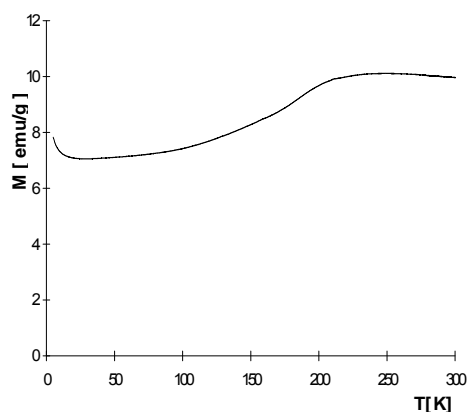
Fig. 7. The coercivity M_{Hc} and remanence M_{r} versus temperature, for the sample 4

Pomiary namagnesowania w zależności od temperatury wykonano również w polach 2×10^{-3} T i 0,6 T. Na rysunku 8 przedstawiono krzywe ZFC i FC zmierzone w polu 2×10^{-3} T. Krzywa ZFC została uzyskana przez chłodzenie rozmagnesowanej próbki w temperaturze pokojowej do 5 K. Dane zostały zebrane przy grzaniu w zewnętrznym polu 2×10^{-3} T. Krzywa FC została uzyskana przez chłodzenie z temp. 300 ± 5 K w zewnętrznym polu magnetycznym, dane zostały zebrane w procesie grzania próbki.



Rys. 8. Krzywe ZFC i FC mierzone w polu 2×10^{-3} T dla próbki 4

Fig. 8. Curves ZFC and FC in a field of 2×10^{-3} T, for the sample 4



Rys. 9. Namagnesowanie w zależności od temperatury dla próbki 4, mierzone w polu 0,6 T

Fig. 9. Magnetisation versus temperature in a field of 0.6 T for the sample 4

Różnice w położeniach krzywych mogą wiązać się z silnymi procesami nieodwracalnymi w próbce, których pochodzenie nie jest znane i wymaga dalszych badań.

Możemy przypuszczać, że mogą wynikać z oddziaływań pomiędzy ziarnami lub w samych ziarnach, lub mogą być też wynikiem wpływu organicznej matry-

cy, zapewniającej stabilizację rozmiaru cząstek i ich izolację. Wpływ tych procesów jest również widoczny na krzywej $M(T)$ w polu 0,6 T (rys. 9). Przebieg krzywej w zakresie temperatur 150 ± 200 K świadczy o końcu nieodwracalnych przemian magnetycznych.

WNIOSKI

- 1) Wykryto następujące fazy krystaliczne w próbce wygrzewanej w 643 K $\Delta m = 42\%$: ferromagnetyczne: Fe_3O_4 i CoFe_2O_4 , antyferromagnetyczne: CoO . W pośrednich etapach pirolizy żelazo jest obecne w postaci Fe^{III} , Fe^{2+} , Fe_3O_4 .
- 2) Mikrostruktura materiału składa się z małych kulistych, polikrystalicznych cząstek o rozmiarze ok. 30 nm rozmieszczonych jednorodnie w amorficznej osnowie.
- 3) Po wygrzewaniu materiał wykazuje właściwości magnetycznie twarde pochodzące od CoFe_2O_4 . Silne nieodwracalne procesy magnetyczne mogą być wynikiem wpływu organicznej matrycy, zapewniającej stabilizację rozmiaru cząstek i ich izolację, jak również mogą wynikać z oddziaływań pomiędzy ziarnami różnych faz. Natura tych procesów nie jest znana i wymaga dalszych badań.

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych - projekt 7T08A 037 20.

LITERATURA

- [1] Pomogailo A.D., Rosenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., *Polymers for Advanced Technologies* 1998, 9, 527.
- [2] Israel Cobasso, Youxin Yuan, *Nanoparticles in polymer and polymer dendrimers*, eds. J.H. Fendler, I. Dékány, NATO ASI Series 1996, 131.
- [3] Cullity B.D., *Introduction to magnetic materials*, Addison - Wesley Publishing Company, London 1972, 181-186.
- [4] Berkowitz E., Kodama R.H., *J. App. Phys.* 1997, 81, 5552.

Recenzent
Zygmunt Nitkiewicz