

МАГНІТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТІВ СКЛАДУ ВУГЛЕЦЬ-НІКЕЛЬ

М.В. Абрамов, П.П. Горбик, В.М. Богатирьов

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: abramovnv@rambler.ru*

Піролітичним методом із полімер-сольових систем на основі фенол-формальдегіду і ацетату нікелю отримані нанокмпозитні частинки (НКЧ) структури типу «ядро-оболонка» складу Ni@C. Показано, що наночастинки (НЧ) Ni є однодоменими, крива намагнічування НК частинок Ni має форму характерну для суперпарамагнетиків і її розрахунки в рамках теорії парамагнетизму Ланжевена задовільно узгоджуються з експериментальними результатами. Методом магнітної гранулометрії на основі моделі «ядро-оболонка» знайдено, що НЧ Ni розподілені логнормально за розмірами, характеризуються середнім діаметром (5 – 8) нм. Розраховано значення товщини поверхневого шару НЧ Ni з неколінеарними, відносно об'ємних, магнітними моментами. Знайдено і порівняно з експериментальними результатами залежності питомої намагніченості насичення і питомої площі поверхні ансамблів НКЧ від середньої товщини вуглецевої оболонки.

Вступ

Перехідний метал нікель виявляє достатньо виразні магнітні та каталітичні властивості [1, 2]. Нанокмпозити (НК) Ni застосовують для зручного і ефективного синтезу важливих біологічних і фармакологічних сполук [3], для магнітного біокаталізу [4], біомолекулярного поділу [5], біосенсорів [6] та ін. Є повідомлення про синтез і мікрохвильові властивості нових голкоподібних НЧ Ni у вигляді радіальних конусів діаметрами 30–50 нм висотою 150–300 нм [7], НЧ Ni з тетрагональною кристалічною структурою, відмінною від звичайної ГЦК [8], гексагональних НЧ Ni [9], конічних нанострижнів Ni [10], трикутних і шестикутних нанолістів [11] і наноланцюгів Ni [12] тощо.

Синтез НЧ Ni проводять методами напилення [13, 14], тліючого розряду [15], імпульсної лазерної абляції [16], обернених міцел [17], термічного розкладу [18–21], мокрого хімічного відновлювання [22, 23] та ін. НЧ металів, капсульовані у вуглецеву оболонку, викликають великий інтерес у зв'язку з перспективами їх використання при створенні нових матеріалів для техніки і медицини [24]. Інертне вуглецеве покриття частинок відкриває можливість їх медичних застосувань як біосумісних і нетоксичних засобів діагностики і терапії новоутворень [25]. В роботі [26] була виявлена висока каталітична активність метал-вуглецевих НК, ймовірно, обумовлена структурним і електронним станом вуглецевої оболонки і металевого ядра [27 – 29]. Можна відзначити кілька публікацій, в яких міститься інформація про різні способи синтезу наночастинок 3d-металів, покритих вуглецем (дуговий спосіб, розкладання карбонілів, метод самозаймистого синтезу та ін.) [30–35]. Не можна не згадати перші роботи щодо отримання капсульованих у вуглець НЧ, в тому числі магнітних частинок, методом Кратчмера [36, 37].

В нашій роботі досліджені магнітні властивості ансамблів НЧ нікелю, капсульованих у вуглецеві оболонки. За формою кривих намагнічування визначено розподіл за розмірами НЧ нікелю в ансамблі НКЧ структури «ядро-оболонка» («core-shell»), а також товщину поверхневого шару НЧ Ni з неколінеарними відносно об'ємних магнітними моментами. За експериментальними даними питомої намагніченості насичення розраховано вміст НЧ Ni в композиті. На основі дослідних

значень питомої поверхні ансамблів нанокмпозитів знайдена закономірність зміни товщини оболонки вуглецю в залежності від діаметра НЧ Ni та її густина.

Мета роботи – вивчення структурних і магнітних властивостей ферромагнітних наночастинок Ni, а також нанокмпозитів на їх основі.

Ідея спонтанного (самовільного) намагнічення належить П. Вейсу [38]. Вона дала змогу пояснити факт спонтанного формування доменної структури в масивних ферромагнітних кристалах [39, 40]. Конфігурація та розмір доменів в конкретному зразку визначається умовою мінімуму його повної вільної енергії [41]. Уявлення про те, що малі частинки ферромагнетика повинні бути однодоменими, було сформульовано Френкелем і Дорфманом в роботі [42]. Кількісні неточності цієї роботи були вказані і виправлені в роботах Кіттеля [43], Нееля [44], Стонера і Вольфарта [45, 46]. Фундаментальний внесок у теорію однодоменності вніс Є.І. Кондорський [47, 48]. Шляхом вирішення варіаційної задачі йому вдалося строго обґрунтувати можливість існування однодоменної структури при кінцевих розмірах частинок ферромагнетика і коректно визначити критичні розміри однодомених частинок еліпсоїдальної форми. Кондорський ввів також поняття про абсолютну однодоменність. Останнє означає, що частинка залишається однодоменною не тільки в нульовому зовнішньому полі, а й впродовж всього процесу перемагнічування. Прямим продовженням праць Кондорського стали роботи В.Брауна (молодшого) (William Fuller Brown, Jr.). Останній вичерпно вирішив питання про визначення межі абсолютної однодоменності. В. Браун показав [49], що сукупність нестійких мод еліпсоїдальної частинки може бути описана як набір власних функцій деякої крайової задачі на власні значення. Подальший розвиток теорія отримала в роботах Фрея, Аароні, Стрікмена та ін. [50–57]. Із теорії мікромагнетизму випливає, що існують принаймні три характерних розміри, які визначають поведінку магнітних моментів всередині частинки. Перший – це радіус однодоменності, нижче якого при відсутності зовнішнього поля стан з однорідною намагніченістю має вільну енергію меншу, ніж будь-який інший стан з яким би то не було неоднорідним розподілом намагніченості. Другий – це радіус абсолютної однодоменності (R_0), нижче якого стан однорідної намагніченості не може бути зруйнований зовнішнім магнітним полем в процесі перемагнічування частинки. За умови слабкої кристалографічної анізотропії ($K \ll M_s^2$, де K – константа кристалографічної анізотропії, M_s – намагніченість насичення) абсолютно однодоменими будуть частинки з радіусом [47]

$$R < R_0 = \frac{0,95}{J_s} \left[\frac{10cA}{a_0 N_R} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

де R_0 – радіус абсолютно однодоменної частинки, N_R – розмагнічуючий фактор однодоменого еліпсоїда уздовж малої осі (для сфери $N_R = 4\pi / 3$, для сильно витягнутого еліпсоїда $N_R = 2\pi$), a_0 – параметр ґратки, $c = 1/2, 1, 2$ – для простої кубічної, ОЦК і ГЦК ґраток відповідно, A – обмінна енергія (вважали $A = k_B\theta_f/5$ [59]), θ_f – ферромагнітна точка Кюрі.

Третім розміром є радіус суперпарамагнітної поведінки частинки (R_b). Цей параметр залежить від температури системи. Якщо частинка має розміри менші, ніж цей радіус, то визначальний вплив на напрямок її повного магнітного моменту надають теплові флуктуації.

Характерний час теплових флуктуацій (τ_N) магнітного моменту однодоменної частинки з одноосною анізотропією за умови $KV/k_B T \geq 1$ визначається формулою Нееля [61], яка була перевірена експериментально [62–63],

$$\tau_N = \tau_0 \exp(K_{eff}V / k_B T), \quad (2)$$

де $\tau_0 = const = 10^{-9} \dots 10^{-13}$ с у першому наближенні характерний час ларморівської прецесії магнітного моменту частинки в ефективному зовнішньому полі, K_{eff} – ефективна константа анізотропії, V – об’єм частинки, k_B – постійна Больцмана, T – температура.

З огляду на експоненціальний характер залежності τ_N від V/T , було введено поняття температури блокування T_b [64], при якій виконується умова $\tau_m = \tau_N$, і об’єму блокування V_b для суперпарамагнітного стану [65, 66]:

$$T_b = \frac{K_{eff}V}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (3)$$

$$V_b = \frac{k_B T \ln(\tau_m/\tau_0)}{K_{eff}}, \quad (4)$$

де τ_m – час вимірювання магнітної характеристики.

При $\tau_0 = 10^{-9}$ с і $\tau_m = 100$ с з рівняння (13) знаходимо значення критичний діаметр переходу до суперпарамагнітного стану:

$$D_b = 2R_b = \left(\frac{6 k_B T}{\pi K_{eff}} 25,3 \right)^{1/3} \quad (5)$$

В табл. 1 наведені магнітні параметри і розраховані значення діаметрів абсолютно однодомених частинок заліза, нікелю, кобальту і магнетиту і їх критичні (блоковані) діаметри переходу до суперпарамагнітного стану за кімнатної температури при $\tau_0 = 10^{-9}$ с і $\tau_m = 100$ с. Наприклад, частинка нікелю у формі сильно витягнутого ($b \geq 10a$) еліпсоїда обертання у полі прикладеному уздовж його малої осі (a) буде абсолютно однодоменною за умови, що її екваторіальний діаметр менший за 49,5 нм. Сферична частинка нікелю абсолютно однодоменна при $D < 60,7$ нм і суперпарамагнітна за умови $D < 24,3$ нм і $K_{eff} = 2|K_1|$ (зі зменшенням розмірів значення ефективної константи анізотропії, як правило, збільшується за рахунок, у тому числі, зростання поверхневої анізотропії).

Таблиця 1. Діаметри абсолютно однодомених частинок і критичні діаметри переходу до суперпарамагнітного стану деяких феро- і феримагнетиків різної форми при $T = 300$ К.

Елемент, з'єднання	J_s^* , зс	Θ_f , °К	K_1^{**} , 10^5 эрг·с м ⁻³	$ K_1 /J$, с	A , 10^{-14} эрг	c	a_0^{***} , нм	D_0 (розрахунок за (1)), нм	D_b (розрахунок за (5), $K_{eff} = 2 K_1 $), нм
Fe	1714	1043	4,6	0,15	2,88	1 (ОЦК)	0,2866	17,2 ($N_R=4\pi/3$) 14,1 ^{****} ($N_R=2\pi$)	11,6
Co	1422	1604	41	2,02	4,42		$a=0,2505$ $c=0,4089$	- - - - - -	5,6
Ni	484,1	631	-0,5	0,21	1,74	2 (ГЦК)	0,3524	60,7 - - - 49,5 - - -	24,3
Fe ₃ O ₄	477,5	858	-1,0	0,43	2,36	2 (ГЦК)	0,8397	46,5 - - - 37,9 - - -	19,3

* J_s – намагніченість насичення, ** перша константа кристалграфічної анізотропії, *** постійна ґратки, **** екваторіальний діаметр.

Матеріали та методи

Розміри (D_{TEM}) і форму частинок в зразках вивчали методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) на приладі Transmission Electron Microscope JEOL 2010.

Питому площу поверхні зразків (S_{sp}) визначали за термодесорбцією азоту на приладі KELVIN 1042 фірми "COSTECH Instruments".

Петлі гістерезису магнітного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнітометра фонерівського типу при кімнатній температурі. Опис установки і методика вимірювань викладені в [69]. Вимірювали спеціально підготовлені, розмагнічені зразки. Для порівняння використовували тестований зразок нікелю. Похибка вимірювання питомої намагніченості насичення (σ_s) щодо тестованого зразка не перевищувала 2,5%.

Результати та обговорення

Розрахунок розподілу за розмірами ядер Ni в композитах, товщини їх поверхневого шару з неколінеарними магнітними моментами

Методом магнітної гранулометрії [70], який ґрунтується на зіставленні експериментальної і ланжевенівської кривих намагнічування при заданих законах розподілу частинок за розмірами і їх магнітних параметрах, зокрема намагніченості насичення матеріалу частинок і товщини розмагніченого шару, по експериментальній кривій намагнічування НКЧ знаходили розподіл за розмірами НЧ Ni. Для аналізу кривих намагнічування застосовували відоме рівняння [71, 72]

$$\frac{\sigma_s^{NCP}(H)}{\sigma_s^{NCP}} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i (D_i - 2\varepsilon)^3 L\left(\frac{M_s^{bulk} H}{k_B T} \frac{\pi}{6} (D_i - 2\varepsilon)^3\right)}{\sum_{i=1}^k n_i D_i^3}, \quad (6)$$

де $\sigma_s^{NCP}(H)$, σ_s^{NCP} – питома намагніченість НКЧ у прикладеному полі напруженостю H , питома намагніченість насичення НКЧ, відповідно, M_s^{bulk} – намагніченість насичення масивного кристалу нікелю, D_i , n_i – середній діаметр і кількість НЧ Ni в i -му інтервалі варіаційного ряду діаметрів; k – кількість інтервалів; ε – товщина поверхневого шару НЧ нікелю з неколінеарними магнітними моментами; $L(\xi) \equiv cth\xi - 1/\xi$ – функція Ланжевена; k_B – постійна Больцмана; T – температура.

В роботі [73] було показано, що для ансамблів наночастинок магнетиту типу «ядро–оболонка», за умови знаходження ядер в суперпарамагнітному стані, формула (6) практично однозначно зв'язує розподіл за розмірами з формою гістерезисної кривої.

На рис. 1 показані петлі гістерезису зразків C@ Ni-46, C@ Ni-27, а також теоретична залежність $\sigma_s^{NCP}(H)$, отримана за формулою (6) для НЧ Ni-46 з логнормальним (формула (7)) розподілом за розмірами з параметрами: $M(\ln D) = 2,1$, $\sigma_{\ln D} = 0,35$. Тоді, $M(D) = \exp[M(\ln D) + (\sigma_{\ln D})^2/2] = 8,2$ нм [74]. За розрахунками частинки Ni з $D < 24,3$ нм за кімнатної температури знаходяться у суперпарамагнітному стані (табл. 1). Полігон частот діаметрів НЧ Ni-46 зображений на рис. 3б. Намагніченість насичення масивного нікелю при 20°C $M_s^{bulk} = 484,1$ зс [75], товщину поверхневого шару НЧ нікелю з неколінеарними магнітними моментами ε вважали рівною значенню постійної ґратки нікелю ($a_0 = 0,3520$ нм). Суміщення кривих свідчить про збіг експериментальних і заданих параметрів.

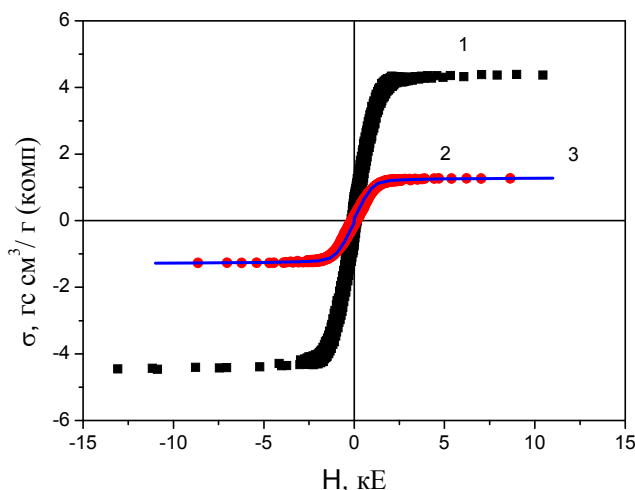


Рис. 1. 1, 2 – експериментальні точки петель гістерезису зразків C@Ni-27 і C@Ni-46, відповідно. 3 - крива, отримана за формулою (6) для НКЧ нікелю зразка C@Ni-46 з логнормальним (формула (7)) розподілом за розмірами з параметрами: $M(\ln D) = 2,1$, $\sigma_{\ln D} = 0,35$.

Таблиця 2. Магнітні характеристики композиційних НКЧ.

Зразок	H_c , Е	σ (10 кЕ), Гс·см ³ /Г	σ_s , Гс·см ³ /Г $\sigma_{\ln D}$
C@Ni-27	$171 \pm 2,5 \%$	$4,39 \pm 2,5 \%$	$4,52 \pm 2,5 \%$
C@Ni-46	$145 \pm 2,5 \%$	$1,23 \pm 2,5 \%$	$1,27 \pm 2,5 \%$

Розподіл за розмірами НК частинок структури ядро@оболонка, середня товщина оболонки

На рис. 2 представлено ПЕМ зображення ансамблю НКЧ C@Ni-46 і модель НКЧ діаметром $D^{NCP} = D + 2\varepsilon + 2\delta$, де D , ε , δ – діаметр НКЧ, ε - товщина сферичного поверхневого шару НК нікелю з неколінеарними магнітними моментами, δ – товщина сферичної вуглецевої оболонки, відповідно. Статистичний аналіз ПЕМ зображень здійснювали за допомогою функції густини ймовірності логнормального розподілу:

$$p(D^{NCP}) = \frac{1}{D^{NCP} \sigma_{\ln D^{NCP}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{[\ln D^{NCP} - M(\ln D^{NCP})]^2}{2\sigma_{\ln D^{NCP}}^2}}, \quad (7)$$

де $M(\ln D^{NCP})$, $\sigma_{\ln D^{NCP}}$ – математичне очікування та середньоквадратичне відхилення (с.к.в.) логарифма діаметра НКЧ, відповідно.

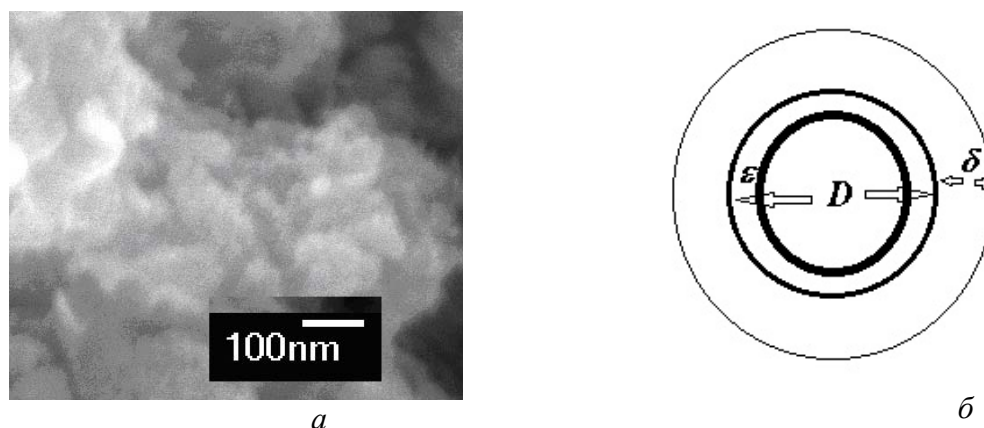


Рис. 2. а – ТЕМ зображення НКЧ C@Ni-46, б – модель НКЧ.

Позначення: D – діаметр НК нікелю, ε – товщина поверхневого шару НК нікелю з неколінеарними магнітними моментами, δ – товщина вуглецевої оболонки НКЧ.

На рис. 3а зображено гістограму експериментального (exper) і полігон частот теоретичного (theor) (розрахованого за формулою (7)), розподілу за розмірами НКЧ ансамблю C@Ni-46.

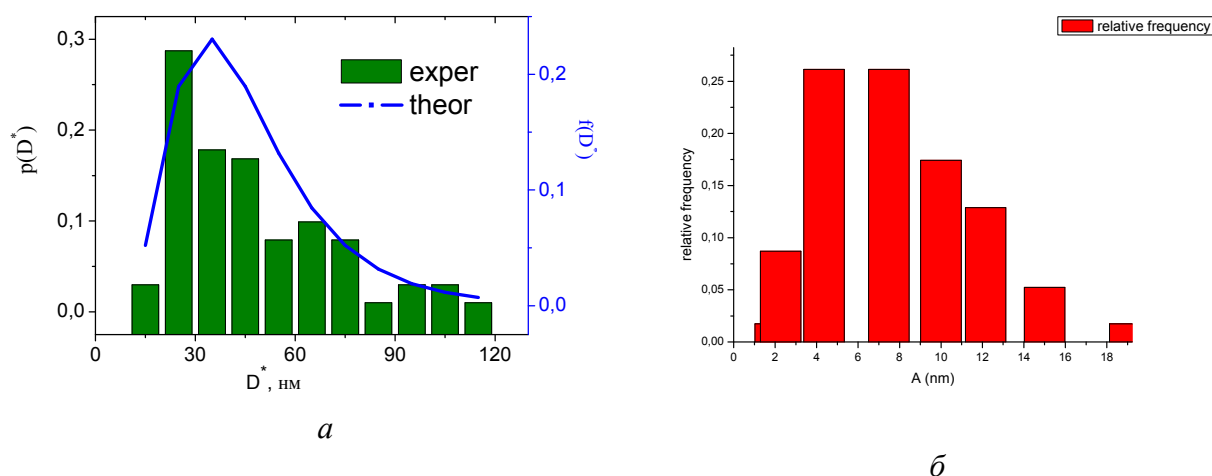


Рис. 3. Густина ймовірності: *a* – логнормального (3,73, 0,47) розподілу НКЧ зразка C@Ni-46 у вигляді гістограми даних TEM (exper) і полігону (theor) (розрахованого за формулою (7)), *б* – логнормального (2,11, 0,35) розподілу НЧ Ni-46, який задовольняє теоретичну (формула (6), рис. 1 кр. 3) польову залежність- $M(H)$.

Експериментальні характеристики ансамблів НКЧ, отримані шляхом статистичної обробки TEM зображень зразків C@Ni-27 і C@Ni-46, наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Статистичні параметри ансамблів НКЧ, НЧ нікеля і вуглецевої оболонки

Зразок	N	D^{NCP}_0 , нм	D_0 , нм	δ_0 , нм	$(\ln D^{NCP})_0$	$\sigma_{\ln D^{NCP}}$
C@Ni-27	146	19,31	5,44	6,935	2,96	0,19
C@Ni-46	101	40,37	7,75	16,31	3,73	0,47

N – об'єм вибірки, D^{NCP}_0 , D_0 , δ_0 , $(\ln D^{NCP})_0$, $\sigma_{\ln D^{NCP}}$ – середні значення діаметра НКЧ, діаметра НЧ нікеля, товщини вуглецевої оболонки, логарифм діаметра НКЧ, с.к.в. логарифма діаметра НКЧ, відповідно.

Розраховані статистичні параметри НЧ Ni-46 наведено в табл. 4. Гістограма обчисленого розподілу за розмірами НЧ Ni-46 з параметрами $M(\ln D) = 2,11$, $\sigma_{\ln D} = 0,35$ представлена на рис. 3б.

Таблиця 4. Розраховані статистичні параметри ансамблів НЧ Ni, значення середньої товщини вуглецевої оболонки ансамблів НКЧ та експериментальні дані питомої площі поверхні НКЧ зразків

Ансамбль	N	D_0 , нм	σ_D , нм	$(\ln D)_0$	$\sigma_{\ln D}$	δ_0 , нм	S_{sp} , м ² /г
C@Ni-27	146	5,44	1,17	1,69	0,20	6,58	279
C@Ni-46	101	7,75	2,58	2,11	0,35	16,24	155 ± 1 %

Залежності питомої намагніченості насичення і питомої площі поверхні ансамблю НК частинок від середньої товщини вуглецевої оболонки

Дослідження магнітних характеристик, зокрема намагніченості насичення (M_s) монодисперсних ансамблів наночастинок Ni діаметром 12, 22, 100 нм і масивного нікелю при температурах 10 – 300 К [76], показало, що при зменшенні розміру частинок до 12 нм величина M_s зменшується майже в два рази в порівнянні з масивним нікелем. Питома намагніченість насичення ($\sigma_s = M_s/\rho$) масивного кристалу нікелю при

20°C становить 54,39 Гс·см³/г (emu/g) [75]. Коерцитивна сила (H_c) ансамблю частинок нікелю с $D_0 \sim 20$ нм, розподілених в матриці парафіну з об'ємною долею $c_v = 0,06$ [77], становить ~ 90 Е (7,2 кА/м). Критичний розмір однодомності (D_{cr}) для частинок Ні при 300 К складає ~ 62 нм, $H_c \sim 300$ Е [78]. Залежність коерцитивної сили наночастинок нікелю від їх розміру при кімнатній і гелієвій температурі досліджували в [79]. Згідно з оглядом [80], критичний діаметр переходу до однодомного стану наночастинок Ні при $T = 300$ К становить 85 нм, критичний діаметр переходу до суперпарамагнітного стану – 30 нм. Зменшення намагніченості наночастинок щодо масивного матеріалу, яке спостерігається в більшості експериментів пояснюють, зазвичай, розорієнтацією магнітних моментів [81, 82]. Вважається, що однодомна частинка намагнічена однорідно (колінеарно), окрім поверхневого шару товщиною ϵ , магнітні моменти атомів якого не є колінеарними.

Аналіз літературних експериментальних даних дозволяє знайти аналітичний вираз теоретичного наближення залежності питомої намагніченості насичення НЧ Ні від її діаметра:

$$\sigma_s(D) = -40,3 \times \exp(-D/24,2) + 54,6. \quad (8)$$

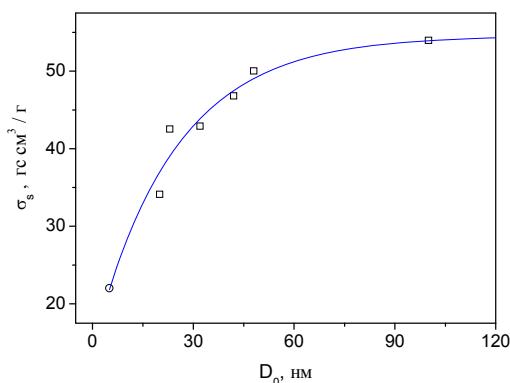


Рис. 4. Теоретичне наближення залежності питомої намагніченості насичення від середнього діаметра частинок нікелю в ансамблях. Дані експериментальних точок: (\square) – взяті з [35], (\circ) – результат, взятий з [36]. Аналітична залежність $\sigma_s(D_0)$ виражена формулою (8).

Намагніченість речовини в однорідному магнітному полі (позначається літерою J для матеріалів з одною магнітною підґраткою і літерою M для матеріалів з більшим числом підґраток) визначається як відношення магнітного моменту (μ) малого об'єму (ΔV) до цього об'єму: $M = \mu/\Delta V$. Питомі намагніченість (σ) визначається як $\sigma = M/\rho$, де ρ – густина матеріалу. Середню питому намагніченість насичення ансамблю не взаємодіючих НКЧ, за умови нехтування діамagnetизмом вуглецевої оболонки (питома магнітна сприйнятливості графіту при $T = 289$ К складає $-3,0 \cdot 10^{-6}$ см³/г [75]), запишемо у вигляді;

$$\langle \sigma_s^{NCP} \rangle = \frac{\langle M_s^{NCP} \rangle}{\langle \rho_{NCP} \rangle} = \frac{\mu_{NCP}}{V_{NCP} \langle \rho_{NCP} \rangle} = \frac{\mu_{NPNi}}{V_{NCP} \langle \rho_{NCP} \rangle} = \frac{1}{V_{NCP} \langle \rho_{NCP} \rangle} \sum_{i=1}^k p_i V_i M_{s_i} = \frac{\rho_{NPNi}}{\langle \rho_{NCP} \rangle} \frac{\sum_{i=1}^k p_i D_i^3 \sigma_s(D_i)}{\sum_{i=1}^k p_i (D_i + 2\delta)^3}, \quad (9)$$

де значення p_i знаходимо за формулою (7), значення $\sigma_s(D_i)$ – за формулою (8), середню густину ансамблю $\langle \rho_{NCP} \rangle$ - за формулою (11), яку отримували наступним чином.

Густину i -ї НКЧ представляли через густини НЧ Ні і вуглецевої оболонки:

$$\rho_i^{NCP} = \left(\frac{D_i}{D_i + 2\delta} \right)^3 (\rho_{NPNi} - \rho_{sh}) + \rho_{sh} \quad (10)$$

Тоді середня густина ансамблю НКЧ буде складати:

$$\langle \rho^{NCP} \rangle = (\rho_{NPNi} - \rho_{sh}) \sum_{i=1}^k p_i \left(1 + 2 \frac{\delta}{D_i} \right)^{-3} + \rho_{sh} \quad (11)$$

Середнє значення питомої поверхні ансамблів НКЧ розраховували за формулою:

$$\langle S_{sp}^{NCP} \rangle = 6 \frac{\sum_{i=1}^k p_i (D_i + 2\delta)^2}{\sum_{i=1}^k \rho_i^{NCP} (D_i + 2\delta)^3}, \quad (12)$$

де ρ_i^{NCP} розраховували за формулою (10).

Залежності питомої намагніченості насичення (рис. 5а) і питомої площі поверхні (рис. 5б) ансамблю C@Ni-27 і C@Ni-46 від середньої товщини вуглецевої оболонки розраховані за формулами (9) - (12) при $\rho_{NPNi} = 8,9 \text{ г/см}^3$, $\rho_{sh} = 0,9 \text{ г/см}^3$ і середньому розмірі НЧ нікелю $\langle D \rangle = 5,4 \text{ нм}$ для ансамблю C@Ni-27 і $\langle D \rangle = 7,8 \text{ нм}$ для ансамблю C@Ni-46. Експериментальні точки позначені зірочками.

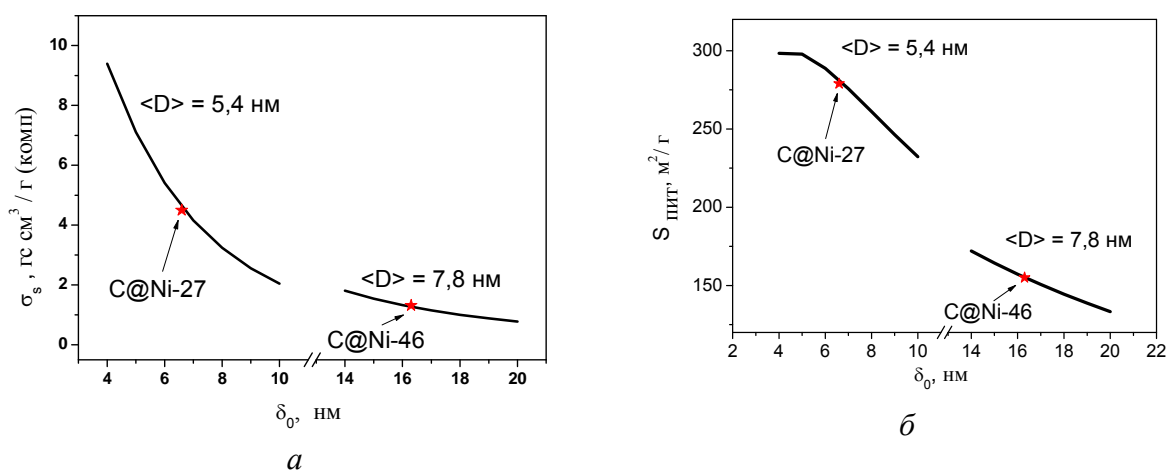


Рис. 5. Залежність питомої намагніченості насичення (а), питомої площі поверхні (б) ансамблю C@Ni-27 і C@Ni-46 від середньої товщини вуглецевої оболонки. Зірочками зображено експериментальні точки.

Висновки

Піролітичним методом з полімер-сольових систем на основі фенол-формальдегіду і ацетату нікелю отримані композити C@Ni-27 і C@Ni-46, які склалися з нанокompозитних частинок структури «нікель-вуглець» з вмістом нікелю 27 % (мас.) і 46 % (мас.). Питома поверхня композитів C@Ni-27 і C@Ni-46 становила 279 і 155 м²/г, середні розміри наночастинок Ni ≈ 5 і ≈ 8 нм, відповідно. Методом магнітної гранулометрії показано, що НЧ Ni в композиті розподілені логнормально, товщина їх магнітонеактивного шару (ϵ) дорівнює приблизно постійній кристалічній ґратки Ni. За кімнатної температури НЧ Ni в композитах знаходяться у суперпарамагнітному стані. Шляхом аналізу літературних експериментальних даних знайдено залежність $\sigma_s(D)$ (формула (8)). За розподілом за розмірами НКЧ і НЧ Ni знайдено середню товщину вуглецевої оболонки в ансамблях НКЧ. Знайдено залежності питомої намагніченості насичення і питомої площі поверхні ансамблів НКЧ

від середньої товщини вуглецевої оболонки. Встановлено, що згідно з дослідними даними питомої намагніченості насичення, питомої поверхні і середньої товщини вуглецевої оболонки при її густині $\approx 0,9 \text{ г/см}^3$, експериментальні точки з точністю $\approx 2,5\%$ задовольняють знайденим закономірностям.

Література

1. Feyngenson M, Kou A, Kreno LE, Tiano AL, Patete JM, Zhang F, Kim MS, Solovyov V, Wong SS, Aronson MC: Properties of highly crystalline NiO and Ni nanoparticles prepared by high-temperature oxidation and reduction. *Phys Rev B* 2010, 81: 014420.
2. Baudouin D, Rodemerck U, Krumeich F, de Mallmann A, Szeto KC, Ménard H, Veyre L, Candy JP, Webb PB, Thieuleux C, Copéret C: Particle size effect in the low temperature reforming of methane by carbon dioxide on silica-supported Ni nanoparticles. *J. Catal.* 2013, 297: 27–34.
3. Khurana JM, Yadav S: Highly monodispersed PEG-stabilized Ni nanoparticles: proficient catalyst for the synthesis of biologically important spiropyrans. *Aust J Chem* 2012, 65: 314–319. 10.1071/CH11444
4. Bussamara R, Eberhardt D, Feil AF, Migowski P, Wender H, de Moraes DP, Machado G, Papaléo RM, Teixeira SR, Dupont J: Sputtering deposition of magnetic Ni nanoparticles directly onto an enzyme surface: a novel method to obtain a magnetic biocatalyst. *Chem Commun* 2013, 49: 1273–1275. 10.1039/c2cc38737a
5. Lee KB, Park S, Mirkin CA: Multicomponent magnetic nanorods for biomolecular separations. *Angew Chem Int Ed* 2004, 43: 3048–3050. 10.1002/anie.200454088
6. Kalita P, Singh J, Singh MK, Solanki PR, Sumana G, Malhotra BD: Ring like self assembled Ni nanoparticles based biosensor for food toxin detection. *Appl Phys Lett* 2012, 100: 093702. 10.1063/1.3690044View ArticleGoogle Scholar
7. Ma F, Huang JJ, Li JG, Li Q: Microwave properties of sea-urchin-like Ni nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol* 2009, 9: 3219–3223. 10.1166/jnn.2009.051
8. Roy A, Srinivas V, Ram S, Chandrasekhar-Rao TV: The effect of silver coating on magnetic properties of oxygen-stabilized tetragonal Ni nanoparticles prepared by chemical reduction. *J Phys Condens Matter* 2007, 19: 346220. 10.1088/0953-8984/19/34/346220
9. García-Cerda LA, Bernal-Ramos KM, Montemayor SM, Quevedo-López MA, Betancourt-Galindo R, Bueno-Báques D: Preparation of *hcp* and *fcc* Ni and Ni/NiO nanoparticles using a citric acid assisted pechini-type method. *J Nanomater* 2011. doi: 10.1155/2011/162495 doi: 10.1155/2011/162495
10. Ma F, Ma J, Huang JJ, Li JG: The shape dependence of magnetic and microwave properties for Ni nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 2012, 324: 205–209. 10.1016/j.jmmm.2011.08.013
11. Leng YH, Wang YT, Li XG, Liu T, Takahashi S: Controlled synthesis of triangular and hexagonal Ni nanosheets and their size-dependent properties. *Nanotechnology* 2006, 17: 4834–4839. 10.1088/0957-4484/17/19/009
12. Chen WM, Zhou W, He L, Chen CP, Guo L: Surface magnetic states of Ni nanochains modified by using different organic surfactants. *J Phys Condens Matter* 2010, 22: 126003. 10.1088/0953-8984/22/12/126003
13. Akamaru S, Inoue M, Honda Y, Taguchi A, Abe T: Preparation of Ni nanoparticles on submicron-sized Al₂O₃ powdery substrate by polyhedral-barrel-sputtering technique and their magnetic properties. *Jpn J Appl Phys* 2012, 51: 065201.
14. Maicas M, Sanz M, Cui H, Aroca C, Sánchez P: Magnetic properties and morphology of Ni nanoparticles synthesized in gas phase. *J Magn Magn Mater* 2010, 322: 3485–3489.
15. Saito G, Hosokai S, Akiyama T, Yoshida S, Yatsu S, Watanabe S: Size-controlled Ni nanoparticles formation by solution glow discharge. *J Phys Soc Jpn* 2010, 79: 083501. 10.1143/JPSJ.79.083501

16. Kalita P, Singh J, Singh MK, Solanki PR, Sumana G, Malhotra BD: Ring like self assembled Ni nanoparticles based biosensor for food toxin detection. *Appl Phys Lett* 2012, 100: 093702. 10.1063/1.3690044
17. Calandra P: Synthesis of Ni nanoparticles by reduction of NiCl₂ ionic clusters in the confined space of AOT reversed micelles. *Mater Lett* 2009, 63: 2416–2418. 10.1016/j.matlet.2009.08.016
18. Gonzalez I, De-Jesus JC, Cañizales E, Delgado B, Urbina C: Comparison of the surface state of Ni nanoparticles used for methane catalytic decomposition. *J Phys Chem C* 2012, 116: 21577–21587. 10.1021/jp302372rView ArticleGoogle Scholar
19. Choo S, Lee K, Jo Y, Yoon SM, Choi JY, Kim JY, Park JH, Lee KJ, Lee JH, Jung MH: Interface effect of magnetic properties in Ni nanoparticles with a hcp core and fcc shell structure. *J Nanosci Nanotechnol* 2011, 11: 6126–6130. 10.1166/jnn.2011.4488
20. Kotoulas A, Gjoka M, Simeonidis K, Tsiaoussis I, Angelakeris M, Kalogirou O, Dendrinou-Samara C: The role of synthetic parameters in the magnetic behavior of relative large hcp Ni nanoparticles. *J Nanopart Res* 2011, 13: 1897–1908. 10.1007/s11051-010-9941-2
21. Carroll KJ, Ulises-Reveles J, Shultz MD, Khanna SN, Carpenter EE: Preparation of elemental Cu and Ni nanoparticles by the polyol method: an experimental and theoretical approach. *J Phys Chem C* 2011, 115: 2656–2664. 10.1021/jp1104196
22. Bala T, Gunning RD, Venkatesan M, Godsell JF, Roy S, Ryan KM: Block copolymer mediated stabilization of sub-5 nm superparamagnetic nickel nanoparticles in an aqueous medium. *Nanotechnology* 2009, 20: 415603. 10.1088/0957-4484/20/41/415603
23. Yamauchi Y, Itagaki T, Yokoshima T, Kuroda K: Preparation of Ni nanoparticles between montmorillonite layers utilizing dimethylaminoborane as reducing agent. *Dalton Trans* 2012, 41: 1210–1215. 10.1039/c1dt11395j
24. I.K Herrmann, R.N Grass, and W.J Stark High-strength metal nanomagnets for diagnostics and medicine: carbon shells allow long-term stability and reliable linker chemistry//*Nanomedicine*, 2009, V. 4, No. 7, P. 787-798 (doi: 10.2217/nnm.09.55).
25. Y. Xu, M. Mahmood, Z. Li, E. Dervishi, S. Trigwell, V.P. Zharov, N. Ali, V. Saini, A.R. Biris, D. Lupu, D. Boldor, A.S. Biris Cobalt nanoparticles coated with graphitic shells as localized radio frequency absorbers for cancer therapy//*Nanotechnology* 19, 435102 (2008).
26. Е.С. Локтева, С.А. Качевский, А.О. Туракулова, Е.В. Голубина, В.В. Лунин, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.А. Мысик 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.
27. V.R. Galakhov, A. Buling, M. Neumann, N.A. Ovechkina, A.S. Shkvarin, A.S. Semenova, M.A. Uimin, A.Ye. Yermakov, E.Z. Kurmaev, O.Y. Vilkov, D.W. Boukhvalov. *J. Phys. Chem. C* 115, 24615 (2011).
28. A.Ye. Yermakov, D.W. Boukhvalov, M.A. Uimin, E.S. Lokteva, A.V. Erokhin, N.N. Shchegoleva. *Chem. Phys. Chem. Chem. Phys. Chem.* 14, 381 (2013).
29. В.Р. Галахов, С.Н. Шамин, Е.М. Миронова, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, Д.В. Бухвалов. *Письма в ЖЭТФ* 96, 794 (2012).
30. B. David, N. Pizúrová, O. Schneeweiss, P. Bezdi cka, I. Morjan, R. Alexandrescu. *J. Alloys Comp.* 378, 112 (2004).
31. H. Zhang. *J. Phys. Chem. Solids* 60, 1845 (1999). M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, S. Cudzilo, W. Kici' nski. *Diamond Related Mater.* 16, 225 (2007).
32. H. Zhang. *J. Phys. Chem. Solids* 60, 1845 (1999). M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, S. Cudzilo, W. Kici' nski. *Diamond Related Mater.* 16, 225 (2007).
33. Z.H. Wanga, Z.D. Zhang, C.J. Choi, B.K. Kim. *J. Alloys Comp.* 361, 289 (2003).
34. H. Tokoro, S. Fujii. *J. Appl. Phys.* 99, 08Q512 (2006).
35. X.L. Dong, Z.D. Zhang, Q.F. Xiao, X.G. Zhao, Y.C. Chuang, S.R. Jin, W.M. Sun, Z.J. Li, Z.X. Zheng, H. Yang. *J. Mater. Sci.* 33, 1915 (1998).

36. S.A. Majetich, J.O. Artman, M.E. VcHenry, N.T. Nuhfer, S.W. Staley. *Phys. Rev. B* 48, 16845 (1993).
37. J. Henry, J. Scott, S.A. Majetiich. *Phys. Rev. B* 52, 12564 (1995).
38. *Weiss. J. phys.* 6, 667 (1907).
39. Kittel C., *Physical theory of ferromagnetic domains.* // *Rev. Mod. Phys.*, 1949, Vol.21, № 4, P.541–583.
40. Malozemoff A.P., Slonczewski J.C., *Magnetic domain wall in bubble materials*, Academic Press. New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1979. Перевод: Малоземов А., Слонзунски Дж., Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами, М. Мир, 1982, 382 с.
41. Вонсовский С.В., *Магнетизм*, М.: Наука. 1971. 1031 с.
42. Frenkel J., Dorfman J., Spontaneous and induced magnetization in ferromagnetic bodies. // *Nature*, 1930, Vol.126, P.274–275.
43. Kittel C., Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. // *Phys. Rev.*, 1946, Vol.70, P.965–971.
44. Néel L., Propriétés d'un ferromagnétique cubique en grains fins. // *Compt. Rend.*, 1947, Vol.224, P.1488–1490.
45. Stoner E.C., Wohlfarth E. P., Interpretation of high coercivity in ferromagnetic materials. // *Nature*, 1947, Vol.160, P.650.
46. Stoner E.C., Wohlfarth E. P., A mechanism of magnetic hysteresis in heterogenous alloys. // *Phil. Trans.*, 1948, Vol.A240, P.599–644.
47. Кондорский Е., Природа высокой коэрцитивной силы мелкодисперсных ферромагнетиков и теория однодоменной структуры. // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1952, Т.16, №4, С.398–411.
48. Кондорский Е., Микромагнетизм и перемагничивание квазиоднодоменных частиц. // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1978, Т.42, №8, С.1638–1645.
49. Brown W.F., Criterion for uniform micromagnetization. // *Phys. Rev.*, 1957, Vol.105, №5, P.1479–1482.
50. Frei E.H., Shtrikman S., Treves D., Critical size and nucleation field of ideal ferromagnetic particles. // *Phys. Rev.*, 1957, Vol.106, №3, P.446–455.
51. Aharoni A., Frei E.H., Shtrikman S., Theoretical approach to the asymmetrical magnetization curve. // *J. Appl. Phys.*, 1959, Vol.30, №12, P.1956–1961.
52. Aharoni A., Complete eigenvalue spectrum for the nucleation in ferromagnetic prolate spheroid. // *Phys. Rev.*, 1964, Vol.131, №4, P.1478–1482.
53. Aharoni A., Magnetization curling. // *Phys. Stat. Sol.*, 1966, Vol.16, №3, P.1– 42.
54. Stapper C.H., Micromagnetic solutions for ferromagnetic spheres. // *J. Appl. Phys.*, 1969, Vol.40, №2, P.798–802.
55. Eisenstein I., Aharoni A., Magnetization curling in a sphere. // *J. Appl. Phys.*, 1976, Vol.47, №1, P.321–328.
56. Aharoni A., Magnetization buckling in a prolate spheroid. // *J. Appl. Phys.*, 1986, Vol.60, №3, P.1118–1123.
57. Aharoni A., *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1996, 315 p.74 – 81.
58. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии – 2005.* – Т. 74. – № 4. – С. 539 – 574.
59. Петров А.Е., Костыгов А.Н., Петин В.И. Магнитные свойства малых сферических частиц железа в области 4,2–300К // *ФТТ.* – 1973. – Т. 15. – № 10. – С. 2927–2931.
60. Горбик П.П., Мищенко В.Н., Абрамов Н.В., Троценков Ю.Н., Усов Д.Г. Магнитные свойства наночастиц Fe₃O₄ полученных методом химической конденсации и твердофазным синтезом // *Химия, физика и технология*

- поверхности: Межвед. Сб. Науч. Тр. Ин-т химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины 2010; – К.: Наукова думка, – Вып. 16. – С. 165–176.
61. Néel L. Influence of thermal fluctuations on the magnetization of ferromagnetic small particles // C. R. Acad. Science – 1949. — V. 228. — № 6. — P. 664–668.
 62. Weil L. J. Chem. Phys., 1954, v. 17, p. 263.
 63. Wohlfarth E.P. J. Phys. F: Met. Phys., 1980, v. 10, p. L241.
 64. Néel L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites // Ann. Géophys. – 1949. - V. 5. P. 99–136.
 65. Krishnan K.M. Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties/ K.M. Krishnan, A.B. Pakhomov, Y. Bao, P. Blomqvist, Y. Chun, M. Gonzales, K. Griffin, X. Ji, B.K. Roberts // J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41, № 3. – P. 793–815.
 66. Вонсовский С.В., Магнетизм, М.: Наука. 1971. 1031 с.
 67. Scherrer P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen // Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, Math.–Phys. Kl. – 1918. –Bd. 2.–S. 98–100.
 68. Оранская Е. И., Горников Ю. И., Фесенко Т. В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Заводск. лаборатория. – 1994. – Т. 60, №1 – С. 28.
 69. Борисенко Н.В., Богатырев В.М., Дубровин И.В., Абрамов Н.В., Гаевая М.В., Горбик П.П. Синтез и свойства магниточувствительных нанокмозитов на основе оксидов железа и кремния // Сборник трудов под ред. академика НАН Украины А.П. Шпака и профессора П.П. Горбика “Физико–химия наноматериалов и супрамолекулярных структур” – 2007. – К.: Наукова думка. – Т. 1, С. 394–406.
 70. Bean, C.P. and Jacobs I.S. Magnetic granulometry and super-paramagnetism. Journal of Applied Physics. – 1956. – V. 27. P. 1448–1452.48
 71. Kaiser R., Miscolczy G. Magnetic properties of stable dispersions of subdomain magnetic particles // Journal of Applied Physics. - 1970. - Vol.1, N3.- P. 1064-1072.
 72. Бибик Е.Е., Матыгуллин Б.Я., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. Статические магнитные свойства коллоидов магнетита // Магнит. гидродин. – 1973. - № 1, 68.
 73. A.L. Petranovska, N.V. Abramov, S.P. Turanska, P.P. Gorbyk, A.N. Kaminskiy, N.V. Kussyak. Adsorption of cis-dichlorodiammineplatinum by nanostructures based on single-domain magnetite. J Nanostruct Chem (2015) 5:275–285. http://link.springer.com/article/10.1007/s40097-015-0159-9?wt_mc=alerts.TOCjournals
 74. Математична статистика. Під ред. А. М. Довжина, М., «Вища. школа».- 1975. 398 с.38
 75. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И. К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с.
 76. Yao Y.D., Chen Y.Y., Hsu C.M. Thermal and magnetic studies of nanocrystalline Ni // Nanostruct. Mater. 1995. - V. 6. - № 5-8. - P. 933-936.
 77. Петров А.Е., Петин В.И. Шевченко В.В. Магнитные свойства малых аэрозольных частиц никеля в области 4,2-300К // ФТТ. – 1972. - Т. 14. - № 10.- С. 3031-3036.
 78. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. К.: Наукова думка, 1989. -246 с.
 79. A.E. Ermakov, O.A. Ivanov, Ya.S. Shur, R.M. Grechishkin, G.V. Ivanova Magnetic properties of single-crystal Ni powders, FIZIKA METALLOV METALLOVEDENIE. – 1972. - V. 33, Iss. 3, P. 558-563.
 80. Krishnan K.M. Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties/ K.M. Krishnan, A.B. Pakhomov, Y. Bao, P. Blomqvist, Y. Chun, M. Gonzales, K. Griffin, X. Ji, B.K. Roberts // J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41, № 3. – P. 793–815.

81. S.Gangopadhyay, G.C.Hadjipanayis, B.Dale, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde, V.Papaefthymiou, A.Kostikas Magnetic properties of ultrafine iron particles // Phys. Rev. B 45, 9778 (1992).
82. M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M.I. Montero, C.J. Serna, A. Roig, L.I. Casas, B. Marti´nez, and F. Sandiumenge Surface and Internal Spin Canting in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles // Chem. Mater. 1999, 11, 3058-3064.

МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА УГЛЕРОД-НИКЕЛЬ

Н.В. Абрамов, П.П. Горбик, В.М. Богатырёв

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев 03164, Украина, abramovnv@rambler.ru*

Пиролитическим методом из полимер-солевых систем на основе фенол-формальдегида и ацетата никеля полученные наноккомпозитные частицы (НКЧ) структуры «ядро-оболочка» состава Ni@C. Показано, что наночастицы (НЧ) Ni является однодоменными, кривая намагничивания НКЧ имеет форму характерную для суперпарамагнетиков и ее расчеты в рамках теории парамагнетизма Ланжевена удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами. Методом магнитной гранулометрии на основе модели «ядро-оболочка» найдено, что НЧ Ni распределены логнормально по размерам и характеризуются средним диаметром (5 - 8) нм. Рассчитаны значения толщины поверхностного слоя НЧ Ni с неколлинеарными, относительно объемных, магнитными моментами. Найдены зависимости удельной намагниченности насыщения и удельной площади поверхности ансамблей НКЧ от средней толщины углеродной оболочки. и сравнены с экспериментальными результатами.

MAGNETIC PROPERTIES OF CARBON-NICKEL NANOCOMPOSITES

N.V. Abramov, P.P. Gorbyk, V.M. Bogatyrev

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine abramovnv@rambler.ru*

Nanocomposite particles (NCP) structure of "core-shell" composition Ni @ C were obtained by the method of pyrolytic polymer-salt systems on the basis of phenol-formaldehyde and nickel acetate. It has been shown that nanoparticles (NPs) Ni is a single-domain, the magnetization curve is shaped NCP characteristic superparamagnets and its settlements within the framework of the theory of Langevin paramagnetism in satisfactory agreement with the experimental results. It found a method based on magnetic granulometry model "core-shell" that lognormal distributed Ni NP size and have an average diameter (5 - 8) nm. It was calculated the value of the low surface Ni layer thickness with non-collinear with respect to volume, the magnetic moments. Ensembles surface depending on the specific saturation magnetization was found and the specific area NCP of the average thickness of the carbon shell.