

На правах рукописи



Заяханов Владимир Александрович

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОЧАСТИЦ ТИПА ЯДРО@ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ
ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ФЕРРОЦЕНА И
МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ**

Специальность 1.3.8. — «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Отделении «Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники (КККиФ) Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»).

Научный руководитель: **Старчиков Сергей Сергеевич**, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник КККиФ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва.

Официальные оппоненты: **Семенов Валентин Георгиевич**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург;

Киселева Татьяна Юрьевна, доктор физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва.

Ведущая организация: Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск.

Защита состоится 5 декабря 2024 г., начало в 17.00, на заседании диссертационного совета 02.1.003.01 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2024 года

Ученый секретарь диссертационного совета 02.1.003.01 доктор физико-математических наук



В.А. Демин

Общая характеристика работы

Актуальность темы:

Магнитные наночастицы (МНЧ) типа ядро@оболочка на основе оксидов и карбидов железа имеют важное значение для таких областей науки как катализ, синтез Фишера-Тропша, устройства хранения и обработки информации, экология, антикоррозийные покрытия, биомедицина [1]. Например, их можно использовать при лечении раковых опухолей методом гипертермии, в адресной доставке лекарств, в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии. По сравнению с оксидами железа карбиды железа обладают более высокой намагниченностью насыщения и биосовместимостью, что дает большое преимущество их применению в наномедицине. Наличие углеродной оболочки защищает магнитные наночастицы от воздействия окружающей среды и позволяет легко присоединять к МНЧ функциональные биомолекулы. Поэтому такие МНЧ рассматриваются как новый тип платформ для биомедицинских применений.

Среди разнообразных методов синтеза МНЧ карбидов железа в углеродных оболочках метод высокого давления и высокой температуры (ВДВТ) и метод золь-гель изучены недостаточно хорошо. Однако, метод ВДВТ [2] дорогой и сложный, в то время как метод золь-гель [3] более дешевый, что позволяет получать наноматериалы в промышленном масштабе.

Золь-гель метод обеспечивает высокую гибкость в использовании исходных реагентов, позволяет контролировать морфологию и размер НЧ, а химические реакции могут проходить при комнатной температуре. Известно, что от выбора исходных реагентов и условий синтеза сильно зависит структура, магнитные и электронные свойства получившихся МНЧ. Выявление связи между условиями синтеза и свойствами полученных МНЧ важно для прикладных применений. Поэтому комплексное исследование свойств МНЧ, синтезированных методом золь-гель является актуальной задачей.

В работе [2] было показано, что МНЧ Fe_7C_3 и Fe_3C , покрытые углеродной оболочкой, могут быть получены из кристаллического ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$

методом ВДВТ. В процессе превращения ферроцена при давлении 8 ГПа и температуре до 1600 °С при коротких временах изотермической выдержки 10–20 секунд формируются МНЧ ядро@оболочка на основе карбидов железа с размерами от 2 нм до 100 нм, с разным составом ядра (Fe_3C , Fe_7C_3), оболочкой из аморфного углерода. МНЧ имеют сферическую и эллипсоидную форму и диспергированы в матрице из аморфного или графитоподобного углерода в зависимости от условий обработки ферроцена. Показано, что МНЧ $\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{C}$ могут проявлять суперпарамагнитные свойства, не оказывают цитотоксического действия на живые клетки и биосовместимы [4]. Однако до сих пор остаются вопросы о механизме разложения ферроцена в условиях ВДВТ. Наряду с давлением и температурой, время изотермической выдержки ферроцена является одним из параметров, который позволяет управлять составом и свойствами сформировавшихся НЧ. Изучение структуры, морфологии и магнитных свойств НЧ, полученных при различном времени выдержки, позволит выявить связь рост-структура-свойства и изучить механизм разложения ферроцена при ВДВТ более подробно.

Таким образом, проблема исследования механизмов образования, структуры и магнитных свойств МНЧ типа «ядро@оболочка» на основе карбидов железа на современном этапе развития нанотехнологий является чрезвычайно актуальной. Полученные результаты в данной работе позволят дать необходимые рекомендации по синтезу образцов и предложить новые перспективные направления применения наноматериалов.

Целью диссертационной работы является:

- изучение морфологии, структуры, фазового состава, электронных и магнитных свойств наночастиц типа ядро@оболочка на основе карбидов железа и углерода, полученных при обработке ферроцена под воздействием высоких давлений и высоких температур (ВДВТ), а также полученных методом золь-гель;
- определение механизма образования наночастиц типа ядро@оболочка на основе карбидов железа при трансформации ферроцена в условиях высоких давлений и температур.

Для достижения указанных целей ставятся следующие **задачи**:

1. Изучение механизма разложения ферроцена при изотермической выдержке от 10 до 10000 секунд в условиях высокого давления (8 ГПа) и высокой температуры (900 °С).

2. Исследование фазового состава, магнитных, структурных и электронных свойств наночастиц типа ядро@оболочка, полученных путем разложения ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ при воздействии высоких давлений и температур при изотермической выдержке от 10 до 10000 секунд.

3. Исследование фазового состава, магнитных, структурных и электронных свойств наночастиц типа ядро@оболочка на основе карбидов железа, синтезированных с помощью золь-гель метода.

4. В качестве одного из основных методов исследования выбрать мёссбауэровскую спектроскопию и для этого произвести модернизацию безжидкостного гелиевого криостата замкнутого цикла для мёссбауэровских исследований с целью снижения аппаратного уширения линий, а также усовершенствование автоматизации спектроскопических измерений.

Научная новизна:

1. Изучен механизм трансформации кристаллического ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ под действием высоких давлений и температур при изотермической выдержке от 10 до 10000 секунд. Установлено, что продукты превращения представляют собой НЧ типа ядро@оболочка, диспергированные в углеродной матрице. Показано, что при длительной выдержке 300 - 10000 с образовавшихся НЧ типа ядро@оболочка присутствует карбид железа $\text{o-Fe}_7\text{C}_3$ с ромбической кристаллической структурой в качестве ядра. Впервые обнаружено, что оболочка НЧ содержит не только аморфный углерод, но и дефектные поликристаллические частицы оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. При наиболее длительной выдержке 10000 с оболочка НЧ становится двухслойной, при этом ближайший к ядру слой – оксид железа, внешний слой – аморфный углерод.

2. Впервые обнаружено, что при коротком времени изотермической выдержки 10 с образуются сферические полые НЧ размером около 10-15 нм. Оболочка этих НЧ состоит из аморфного углерода и поликристаллических НЧ оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Появление полых НЧ оксида железа связано с наноразмерным эффектом Киркендалла.

3. Впервые установлено окисление образовавшихся НЧ карбида железа, которое происходит при контакте с атмосферным воздухом в процессе разборки камеры высокого давления и извлечения образца из камеры. Предложено объяснение наблюдаемой эволюции структуры, фазового состава и магнитных свойств НЧ полученных при выдержке от 10 до 10000 секунд.

4. Рассчитаны мёссбауэровские параметры сверхтонкого взаимодействия ядер ^{57}Fe в НЧ $\text{o-Fe}_7\text{C}_3$ с ромбической кристаллической структурой в диапазоне температур 10 – 295 К.

5. В рамках проведенной модернизации безжидкостного гелиевого криостата замкнутого цикла для мёссбауэровских исследований удалось добиться снижения аппаратного уширения резонансных линий по сравнению с исходной конструкцией криостата с 15% до 4% при низких температурах 5.0 К и от 40 % до 14 % при 4.2 К. Это значительно повысило точность получаемых физических параметров и объем получаемой информации. Установлено влияние износа криоголовки за время эксплуатации на уширение резонансных линий. Написана компьютерная программа tStat-2021 для автоматизации поддержания и контроля температуры в модернизированном мёссбауэровском криостате.

6. Установлен фазовый состав, определены магнитные, структурные и электронные свойства наночастиц типа ядро@оболочка на основе оксидов, карбидов железа и углерода, синтезированных с помощью золь-гель метода. Доказано, что при температуре синтеза до 500 °С образуется НЧ оксида железа с кубической кристаллической структурой. Дальнейшее увеличение температуры синтеза до 1000 °С приводит к формированию НЧ $\text{Fe}_3\text{C}@Fe_2O_3/\text{C}$ типа ядро@оболочка. В отличие от нескольких известных золь-гель методов

получения НЧ карбидов железа использовались новые реагенты: полиакрилонитрил, диметилацетамид, нонагидрат нитрат железа (III).

Практическая значимость:

Область возможных прикладных применений наночастиц карбидов железа, исследуемых в данной работе, сконцентрирована на биомедицине. Предыдущие исследования показали, что такие наноконпозиты типа ядро@оболочка на основе карбидов железа и углерода не токсичны и могут обладать суперпарамагнитными свойствами, имеют более высокую намагниченность и химическую стабильность по сравнению с оксидами. В экспериментах *in vitro* они демонстрируют высокую эффективность для захвата клетками и не влияют на цитофизиологические параметры клеток. Существующие химические методы позволяют получать практически однородные по форме и размеру наночастицы ядро@оболочка, удаляя углеродную матрицу. Такие образцы демонстрируют более высокую намагниченность насыщения, что важно для адресной доставки лекарств. Углеродные оболочки частиц типа ядро@оболочка позволяют надежно присоединять различные функциональные биомолекулы, что дает им большие преимущества при их использовании в адресной доставке лекарств, селективном управлении биомолекулами в живых клетках, в качестве контрастных агентов магнитно-резонансная томография и других биомедицинских применениях.

Полученные в ходе работы данные о свойствах ромбического карбида Fe_7C_3 важны для геофизики (т.к. этот материал предположительно может входить в состав ядра Земли), катализа, синтеза Фишера-Тропша, металлургии и материаловедении, экологии.

Предложенный метод золь-гель синтеза НЧ карбидов железа является простым и дешевым, что важно для промышленного получения НЧ.

Полученные результаты по модернизации мёссбауэровского криостата могут быть использованы при разработке новых или усовершенствовании существующих моделей.

Методы исследования. Для решения поставленных задач применялись следующие экспериментальные методики:

- Мёссбауэровская спектроскопия в широком диапазоне температур (от 4 К до 300 К);
- Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС);
- Рентгеновский фазовый анализ;
- Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ);
- Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭРМ);
- Электронная дифракция;
- Температурные и полевые измерения намагниченности.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Структура, фазовый состав и магнитные свойства наночастиц типа ядро@оболочка на основе карбидов железа и углерода, синтезированных при обработке ферроцена при давлении 8 ГПа, температуре 900 °С и времени изотермической выдержки от 10 до 10 000 секунд и синтезированных методом золь-гель при температурах отжига прекурсора от 400 до 1000 °С.

2. Фазовые диаграммы, показывающие динамику превращения различных железосодержащих фаз и их количественное содержание в наночастицах, полученных при обработке ферроцена под воздействием высокого давления и высокой температуры и методом золь-гель.

3. Значения параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в мёссбауэровских спектрах наночастиц Fe_7C_3 с ромбической кристаллической структурой при температурах 10 - 295 К.

4. Результаты анализа уширения резонансных линий эталонного поглотителя в модернизированной конструкции безжидкостного гелиевого криостата для мёссбауэровских исследований.

Достоверность. Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается всесторонними исследованиями нанокompозитов несколькими

взаимодополняющими современными методиками, а также применением оборудования, сертифицированного в соответствии с российскими и международными стандартами. Достоверность результатов также подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах и апробацией результатов на международных и всероссийских научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских научных конференциях:

1. LXIII Всероссийская научная конференция МФТИ, г. Москва, 23 – 29 ноября 2020.
2. Шестой Междисциплинарный Научный Форум с Международным Участием «Новые Материалы и Перспективные Технологии», г. Москва, 23 – 27 ноября 2020.
3. IUCr High-Pressure Workshop 2021, г. Новосибирск, 1 – 6 февраля 2021.
4. XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», г. Москва, 12 – 23 апреля 2021.
5. II Международная Конференция «Физика конденсированных состояний» (ФКС-2021), г. Черноголовка, 31 мая – 4 июня 2021 г.
6. International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME – 2021), г. Брасов, Румыния, 5 – 10 сентября 2021.
7. XXIV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ- 2021), г. Москва, 1 – 8 июля 2021.
8. XVI Международная Конференция «Мёссбауэровская Спектроскопия и её Применения», г. Екатеринбург, 4 – 9 сентября 2022.
9. VIII Евроазиатский симпозиум «Тенденции в магнетизме» (EASTMAG - 2022), г. Казань, 22 – 26 августа 2022.
10. XXXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», г. Москва, 11 – 22 апреля 2022.

11. VII Международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2023», г. Москва, 28 августа – 1 сентября 2023.

Результаты работы отмечены третьей (2021 г), специальной (2022 г) и второй (2023 г) премиями на молодежных конкурсах научных работ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Работа частично выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-72-00095 и 22-72-00060.

Личный вклад. В основу диссертации легли результаты исследований, проведенных автором в 2019 - 2023 годах в Институте кристаллографии им. А.В Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Личный вклад автора заключается в подготовке и анализе литературы по теме диссертации, в подготовке образцов, проведении экспериментов и интерпретации полученных результатов по данным мёссбауэровской спектроскопии в широком диапазоне температур (от 3 К до комнатной), порошковой рентгеновской дифракции (в том числе полнопрофильный анализ методом Ле Бейла), а также экспериментов по спектроскопии комбинационного рассеяния света. Кроме того, автор принимал участие в проведении экспериментов и интерпретации результатов аттестации образцов методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (в том числе, высокого разрешения) и в обработке и анализе магнитных измерений. Автор активно участвовал в обобщении полученных результатов, построении научных выводов, а также в подготовке публикаций по исследованию свойств наночастиц в научных журналах и представлении докладов на международных и национальных конференциях.

Автор диссертации активно участвовал в проведении модернизации конструкции, пуско-наладке криостата замкнутого цикла, предназначенного для мёссбауэровских исследований в диапазоне температур 3 - 420 К. Автор диссертации написана программа tStat-2021 для автоматизации управления температурой исследуемого образца, проведены измерения стандартного

поглотителя α -Fe и анализ уширения резонансных линий при различных конфигурациях элементов конструкции криостата. Автор принял основное участие в написании статьи по модернизации криостата.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 научные работы в высокорейтинговых рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, а также 12 тезисов докладов в материалах международных и национальных конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, списка цитируемой литературы, состоящего из 167 ссылок. Объем диссертации составляет 160 страниц, включая 67 рисунков, 6 таблиц и 1 приложения.

Содержание работы.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели, научная новизна и практическая ценность работы, изложены основные положения, которые выносятся на защиту, описана структура диссертации.

В **первой главе** рассмотрены структура и магнитные свойства объемных и наноразмерных соединений оксидов и карбидов железа, известных в литературе. Обсуждается ряд методов синтеза магнитных наночастиц типа ядро@оболочка на основе оксидов и карбидов железа. Показано, что наночастицы на основе карбидов железа и углерода химически стабильны, биосовместимы и обладают более высокой намагниченностью насыщения, по сравнению с оксидами железа. Это обстоятельство особенно важно для применений наночастиц в адресной доставке лекарств и биомолекул, гипертермии, использовании их в качестве контрастных агентов для МРТ. В конце главы сделаны выводы о необходимости проведения исследования свойств МНЧ карбидов железа, полученных при разложении ферроцена при высоком давлении и высокой температуре (ВДВТ) и методом золь-гель.

Во **второй главе** изложено описание экспериментальных методов и оборудования, которое использовалось в работе:

- Метод синтеза МНЧ при высоком давлении и высокой температуре в камерах высокого давления (КВД) «Тороид»

- Золь-гель метод синтеза МНЧ
- Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)
- Рентгеновский фазовый анализ
- Электронная микроскопия
- Магнитометрия с вибрирующим образцом
- Мёссбауэровская спектроскопия

В третьей главе описана исходная и модернизированная конструкция гелиевого криостата замкнутого цикла, предназначенного для мёссбауэровских исследований в диапазоне температур 3 - 420 К. Представлены результаты анализа уширения резонансных линий эталонного поглотителя в исходной и модернизированной конструкции.

Исходный криостат замкнутого цикла для мёссбауэровских исследований был разработан сотрудниками ИК РАН и ФИАН в 2009 г [5]. На рисунке 1 показана фотография исходного и модернизированного криостатов.

В 2020 году нами были проведены работы по уменьшению вибраций, создаваемые криокулером, и повышены точность контроля температуры, как на образце, так и на криокулере. Также разработана программа автоматизации поддержания и контроля температуры исследуемого образца в среде LabVIEW от National Instruments. Для оценки уширения резонансной линии проводились измерения мёссбауэровских спектров эталонного поглотителя - фольги α -Fe при разных температурах. Резонансные линии аппроксимировались функцией псевдо-Войта. Рассчитанная ширина линии на полувысоте сравнивалась с шириной линии в спектре, полученном при комнатной температуре и выключенном криокулере, т.е. без вибраций.

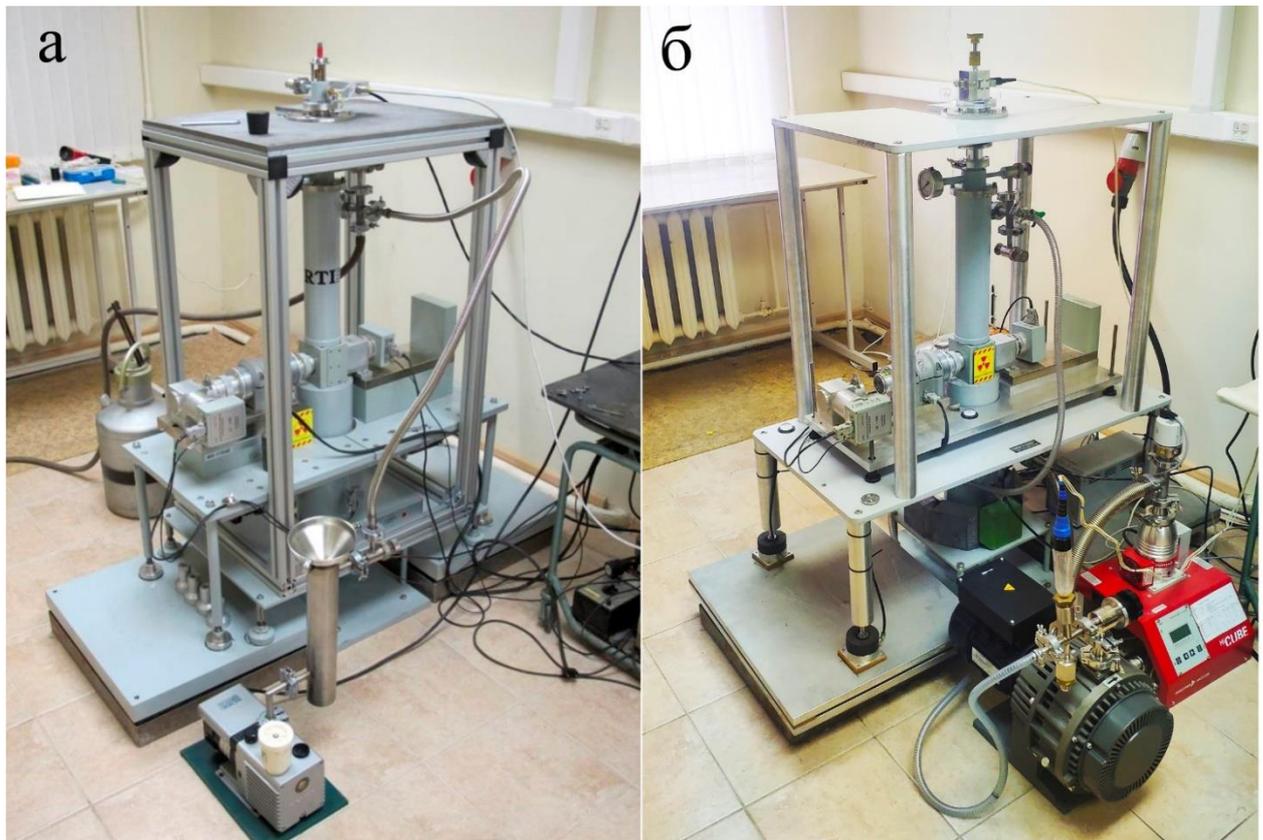


Рисунок 1. Фотографии исходного (а) и модернизированного (б) мессбауэровского криостата замкнутого цикла (модель CFSG-411-MESS).

В результате модернизации криостата удалось уменьшить уширения резонансных линий при низкотемпературных измерениях почти в 3 раза по сравнению с исходной конструкцией (см. Таблицу 1). Также улучшена автоматизация управления температурой и проведения эксперимента.

Это значительно повысило точность получаемых физических параметров и объем получаемой информации.

Таблица 1. Ширина 2-й резонансной линий в шестилинейном мессбауэровском спектре α -Fe при различных температурах и разном давлении теплообменного газа. Уширения линий указаны относительно спектра при 295 К с выключенным криокулером.

Температура/давление	Модернизированный криостат	Исходный криостат [5]
	Уширения линий, %	Уширения линий, %
295 К с выкл. кулером / 1 атм	–	–
295 К с вкл. кулером / 10^{-5} атм	4	–
5.00 К / 10^{-2} атм	4	15
4.20 К / 10^{-1} атм	14	40
3.07 К / 0.5 атм	53	–

Разработка и изготовление модернизированных узлов криостата выполнены коллегами из ООО «Криогенные Приборы».

В четвертой главе представлены результаты комплексного исследования продуктов превращения ферроцена при давлении $P = 8$ ГПа и температуре $T = 900$ °С при времени изотермической выдержки t от 10 до 10 000 секунд.

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что основными продуктами превращения ферроцена являются карбиды железа и графитоподобный углерод с разной степенью структурной упорядоченности. Наилучшее соответствие между экспериментальными и расчетными данными получено для модели с двумя фазами: α - Fe_7C_3 с ромбической структурой (пр. гр. $R\bar{3}m$ [6]) и графита (пр. гр. $P6_3/mmc$). Спектроскопия комбинационного рассеяния света показала, что кристаллизация углеродной подсистемы при длительном времени обработки t приводит к образованию графита, кристаллическое совершенство которого возрастает с увеличением t .

Результаты электронной микроскопии высокого разрешения показали, что образец, полученный при $t = 10$ с (рисунок 2), состоит из полых сферических НЧ $\text{Fe}_x\text{O}_y@C$ диаметром 10 - 15 нм, диспергированных в матрице из углерода. На рис. 2 хорошо видно наличие более светлых областей внутри НЧ на ПЭМ изображении и более темных областей с низким содержанием железа и углерода на темнопольном ПЭМ изображении. Эти результаты получены с использованием высокоуглового кольцевого темнопольного детектора (ВКТД) и элементных картах. Установлено, что НЧ оксидов железа в основном аморфные или имеют низкую степень структурного совершенства.

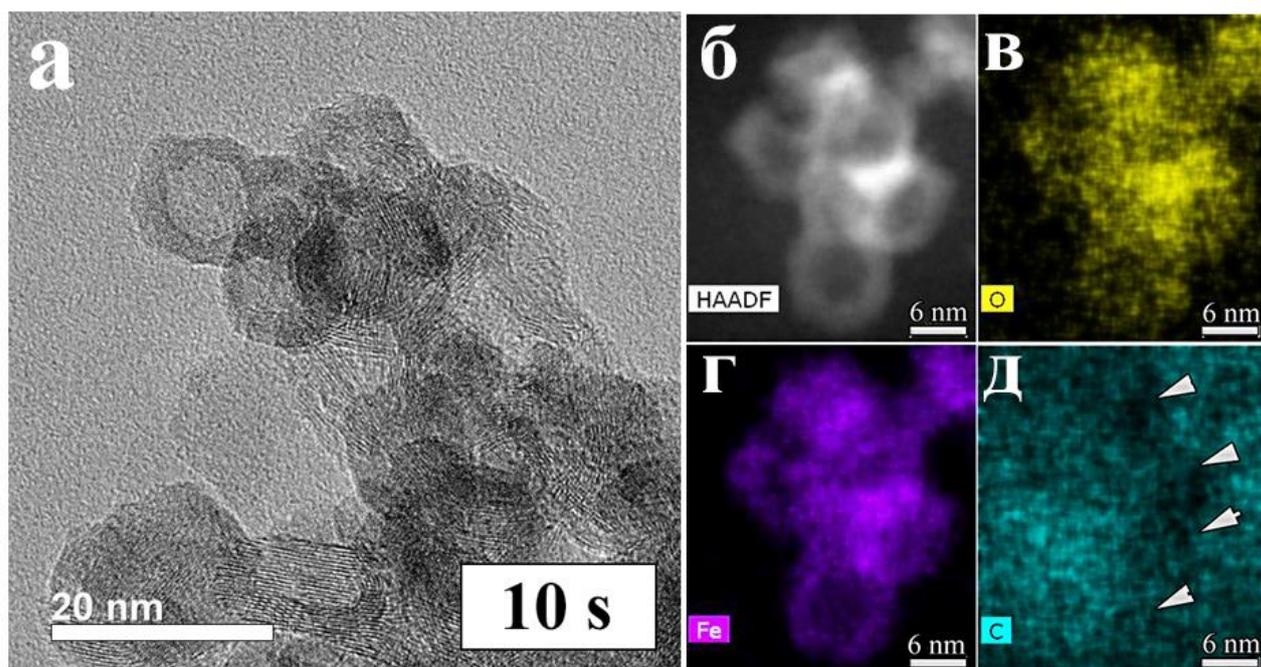


Рисунок 2. (а) ПЭМ изображение образца, полученного при изотермической выдержке ферроцена $t = 10$ с; (б) ВКТД-изображение образца и (в-д) его элементные карты O, Fe, C. Стрелками показаны области низкого содержания углерода внутри НЧ.

Обнаружено, что увеличение времени t до 1000 с приводит к формированию сплошных НЧ $o\text{-Fe}_7\text{C}_3@Fe_xO_y/C$ типа ядро@оболочка (см. Рисунок 3а-е). Установлено, что ядро НЧ состоит из карбида железа $o\text{-Fe}_7\text{C}_3$ с ромбической кристаллической структурой, пр. гр. *R $\bar{3}m$* . Оболочка состоит из оксида железа и аморфного углерода. Наличие кислорода в оболочке видно на рисунке 3в, д.

При длительных временах $t = 10000$ с формируются наноконпозиты $o\text{-Fe}_7\text{C}_3@Fe_xO_y@C$ типа ядро@dвойная оболочка, диспергированные в углеродной матрице (см. Рисунок 3ж, з). На рисунке 3з видна двухслойная оболочка из оксида железа (внутренний слой) и углерода (внешний слой). По сравнению с предыдущими образцами размер НЧ увеличился до 150–250 нм, а форма НЧ изменилась со сферической на эллипсоидальную (рисунок 3ж). Важно отметить, что рентгенофазовый анализ не показал наличия в образцах фаз оксидов железа. По-видимому, это связано с низкой степенью кристалличности и малым размером НЧ оксидов железа. Это подтверждается результатами электронной микроскопии.

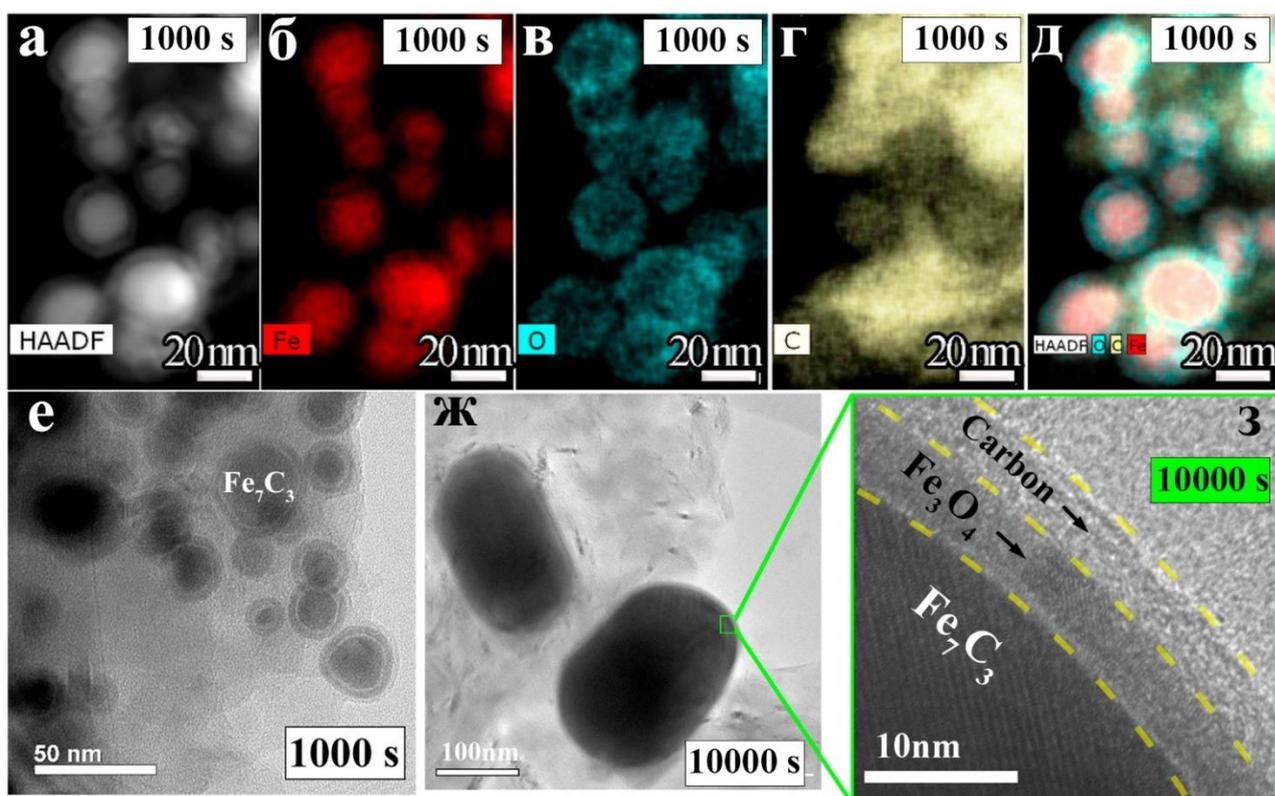


Рисунок 3. (а) ВКТД-изображение образца, полученного при изотермической выдержке ферроцена $t = 1000$ с, (б-г) элементные карты и (д) комбинированное изображение этого образца. (е) ПЭМ изображение НЧ. Жёлтыми стрелками показаны области графитоподобного углерода, белыми стрелками показаны НЧ оксида железа Fe_3O_4 . (ж,з) ПЭМ изображение НЧ полученных при $t = 10\,000$ с.

Магнитные свойства НЧ изучены с помощью магнитометрии и мёссбауэровской спектроскопии. Кривые намагничивания $M(H)$ имеют характерный для ферромагнетиков вид петли гистерезиса. При комнатной температуре НЧ образца, полученного при времени $t = 10$ с, проявляют суперпарамагнитное поведение, что также подтверждается данными мёссбауэровской спектроскопии. Намагниченность насыщения M_S этого образца составляет 2.2 эме/г. Низкое значение M_S объясняется низкой степенью структурного совершенства НЧ и наличием большого количества углерода в образце в пересчете на грамм. Измеренное значение M_S НЧ, полученных при времени $t = 1000$ с и $t = 3000$ с, составляет 29.6 эме/г и 39.6 эме/г соответственно. Полученные значения согласуются с известными значениями для НЧ карбидов железа типа ядро@оболочка [7–12].

Анализ мёссбауэровских спектров серии образцов подтвердил наличие в составе НЧ карбида железа $\alpha\text{-Fe}_7\text{C}_3$ и оксидов железа (рисунок 4). В результате

модельной расшифровки спектров построены температурные зависимости изомерного сдвига δ и сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe для пяти структурных позиций ($4c$: $4c$: $4c$: $8d$: $8d$) в ромбическом $o\text{-Fe}_7\text{C}_3$ (рисунок 5б,в). С увеличением температуры от 10 до 295 К значения δ и H_{hf} , как и ожидалось, убывают.

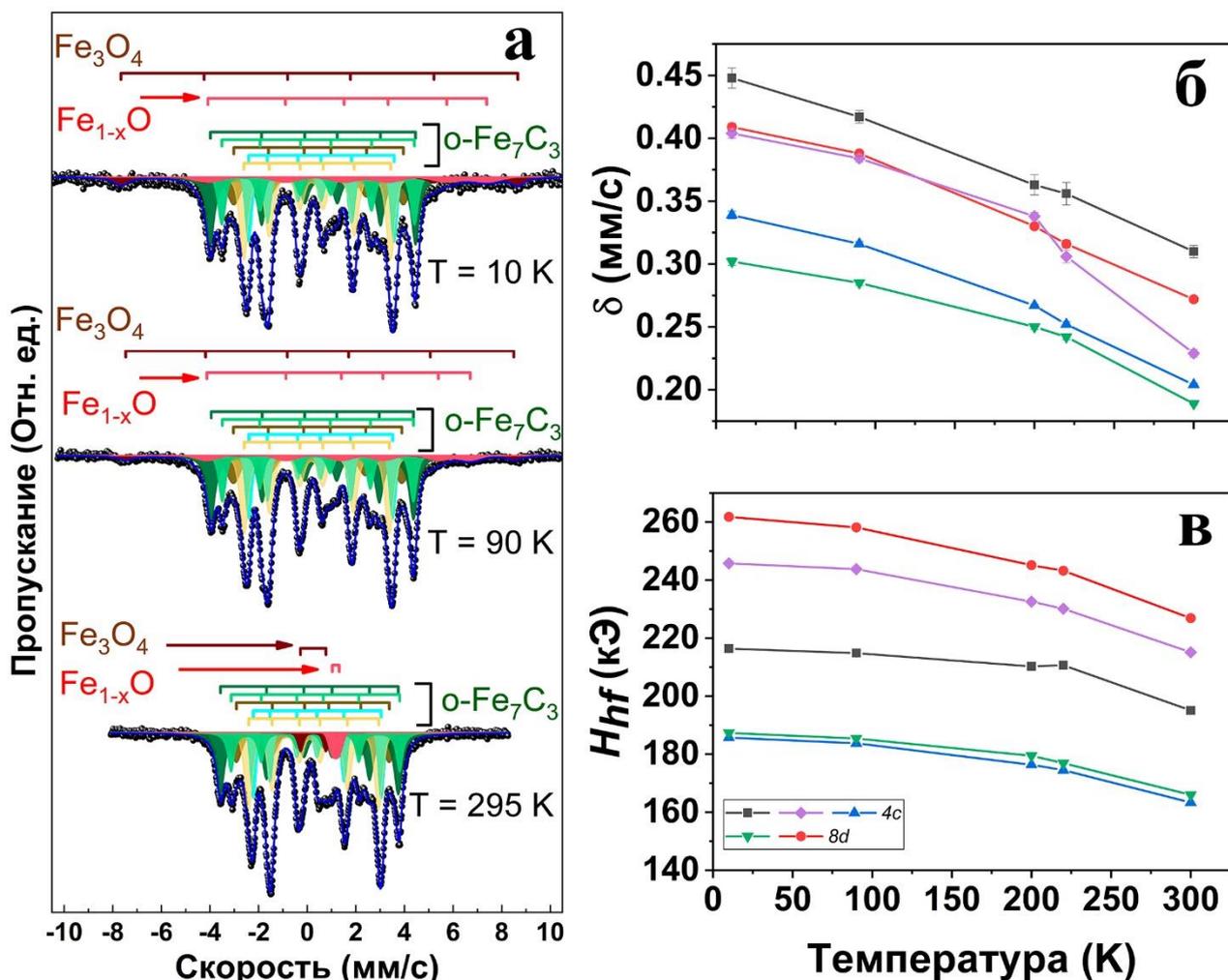


Рисунок 4. (а) Модельная расшифровка мёссбауэровских спектров образца 10000 с, полученных при 10 К, 90 К и 295 К. (б, в) Температурные зависимости изомерного сдвига δ и сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe в пяти структурных позициях ($4c$: $4c$: $4c$: $8d$: $8d$) $o\text{-Fe}_7\text{C}_3$.

Одним из ярких преимуществ мёссбауэровской спектроскопии является возможность количественного анализа аморфных и кристаллических железосодержащих фаз во всем образце. В результате подробных мёссбауэровских исследований было получено массовое соотношение фаз карбидов и оксидов железа во всех образцах (см. Рисунок 5). Установлено, что при $t < 300$ с в образцах доминирует фаза оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. При более

длительном времени $t > 1000$ с преобладает фаза ромбического карбида $\alpha\text{-Fe}_7\text{C}_3$. Кроме оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ в этих образцах, в незначительном количестве обнаружен оксид Fe_{1-x}O , содержащий ионы Fe^{2+} .

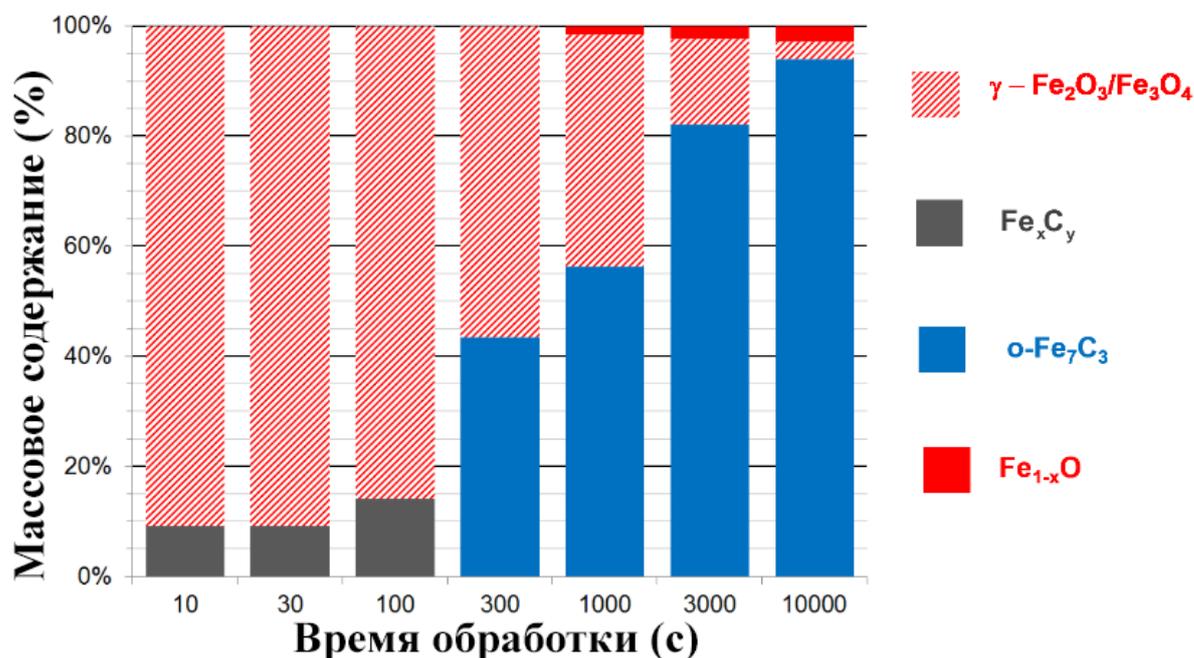


Рисунок 5. Фазовая диаграмма, показывающая относительные массовые доли оксидов и карбидов железа в исследуемых образцах по данным мёссбауэровской спектроскопии

На основе всех экспериментальных результатов предложен механизм превращения ферроцена при ВДВТ обработке при 8 ГПа и 900 °С (Рисунок 6).

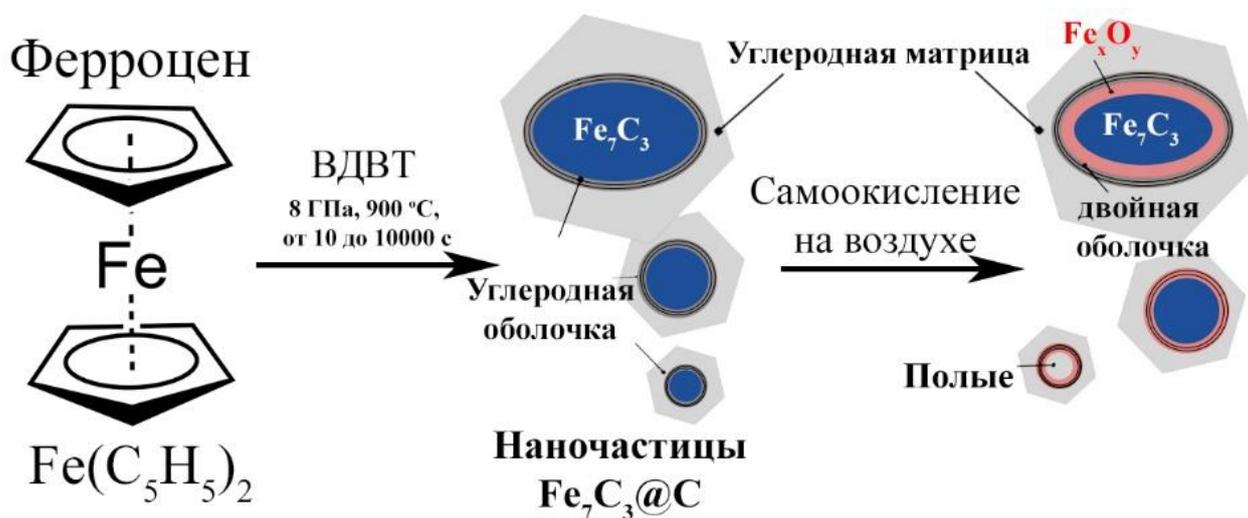


Рисунок 6. Иллюстрация механизма превращения ферроцена в НЧ $\text{Fe}_7\text{C}_3/\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ при давлении 8 ГПа, температуре 900 °С и времени изотермической выдержки до 10000 с.

В наших экспериментах при разборке КВД наблюдался самопроизвольный нагрев продуктов превращения ферроцена при контакте с кислородом из воздуха. Установлено, что интенсивность пирофорного эффекта зависит от

времени выдержки t образцов. Этот эффект в большей степени проявлялся в образцах с коротким t . Образование полых НЧ оксидов железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, которые мы наблюдали в образце, полученном при $t = 10$ с, объясняется эффектом Киркендалла. С увеличением времени t размер образующихся НЧ карбида железа превышает некоторый критический и при контакте с воздухом окисляется только поверхностный слой. В исследуемых образцах толщина этого слоя составляет 3-4 нм независимо от размера ядра НЧ Fe_7C_3 .

Таким образом, наблюдались два основных типа превращений ферроцена: (1) *in situ* при ВДВТ и (2) *ex situ* преобразование полученных продуктов (при контакте с воздухом) после сброса давления и извлечения образцов.

В пятой главе представлены результаты изучения структуры, электронных и магнитных свойств НЧ типа ядро@оболочка на основе карбида железа Fe_3C и углерода синтезированных методом золь-гель. Для синтеза в качестве исходных реагентов использовались нитрата железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и полиакрилонитрил (PAN), в качестве растворителя - диметилацетамид (DMAc). Синтез проводился в инертной атмосфере аргона при различных температурах (T_{syn}) до 1000°C .

Рентгенофазовый анализ, мёссбауэровская и КРС (рамановская) спектроскопия, а также электронная микроскопия показали наличие фаз карбида железа Fe_3C , оксидов железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и металлического железа, графитоподобного и аморфного углерода. Благодаря мёссбауэровской спектроскопии (Рисунок 7а,б) удалось обнаружить оксиды железа в образцах синтезированных при $T_{syn} > 500^\circ\text{C}$ и изучить эволюцию состава железосодержащих фаз в зависимости от T_{syn} (см. Рисунок 7в). Установлено, что образование карбида железа Fe_3C начинается при $T_{syn} = 600^\circ\text{C}$ и его количество увеличивается до 75% по массе с увеличением T_{syn} до $800 - 1000^\circ\text{C}$.

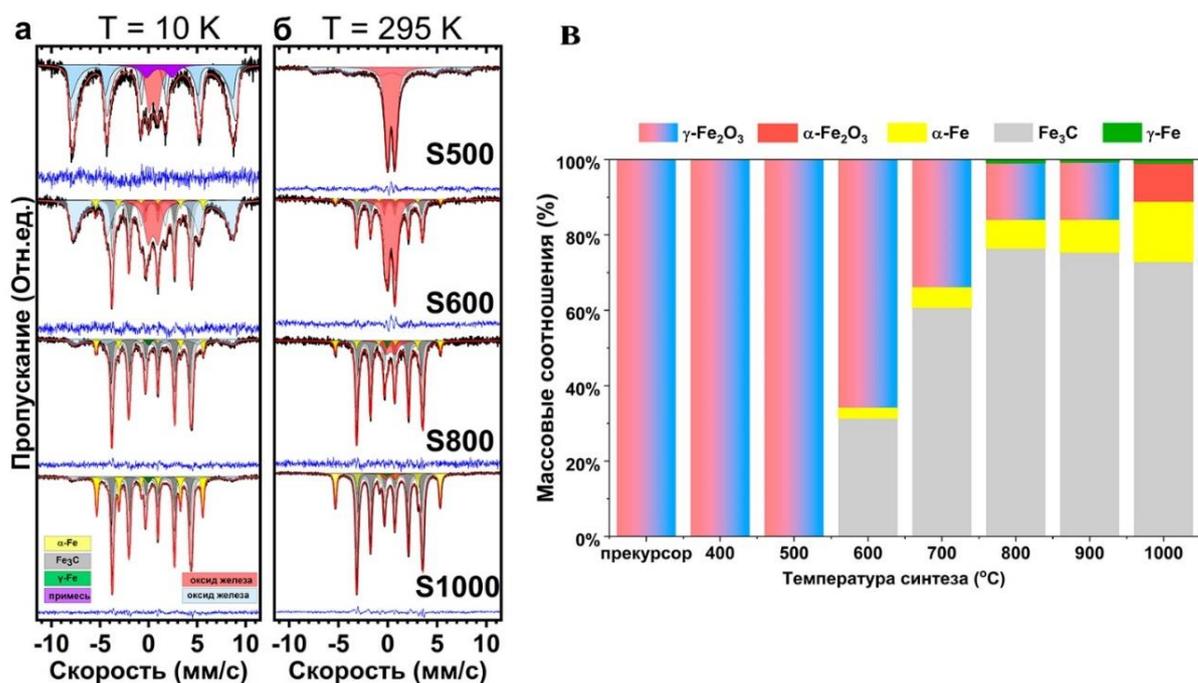


Рисунок 7. Мессбауэровские спектры прекурсора и образцов, полученных при 500, 600, 800, 1000 °С, измеренные при 10 К (а) и 295 К (б). Компоненты различных наночастиц показаны разным цветом: оксиды железа —голубым и красным, карбид железа Fe_3C — серый, γ -Fe — зеленый и α -Fe — желтый. Относительные массовые доли оксидов, карбидов железа и металлического железа в исследуемых образцах приведены по данным мессбауэровской спектроскопии (в).

Электронная микроскопия высокого разрешения показала наличие НЧ типа ядро@оболочка $Fe_3C@C$ в этих образцах. В продуктах синтеза при $T_{syn} = 1000$ °С обнаружены как небольшие НЧ карбида железа размером 30 - 60 нм, так и крупные НЧ размером 0.5 - 1 мкм. Также встречаются НЧ оксида железа α - Fe_2O_3 диаметром 5 - 30 нм, покрытые углеродосодержащим слоем, графитовые пластинки, и сферы.

Данные магнитометрии указывают на ферромагнитное поведение образцов при комнатной температуре. Установлено, что намагниченность насыщения M_S увеличивается с увеличением (ростом) количества карбида железа и металлического железа и достигает значения 68 эме/г в образце, синтезированном при $T_{syn} = 1000$ °С. Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ этого образца, померенная в инертной атмосфере аргона, проявляет специфическое поведение с тремя резкими перепадами температур, близкими к температурам Нееля/Кюри для массивного Fe_3C , Fe_3O_4 и α -Fe. Показано, что специфическое поведение $M(T)$ связано с рядом химических

превращений в образце при нагревании. Вполне вероятно, что такое оригинальное и нестандартное поведение намагниченности может найти применение в технике.

Метод золь-гель более экономичен и прост в исполнении, но получаемые наночастицы имеют широкое распределение по размерам (от 30 нм до нескольких микрон) и разнообразный состав. Для получения более однородного распределения НЧ по размеру, морфологии и составу требуется введение дополнительных процедур в метод синтеза, что усложняет синтез и повышает затраты.

Основные результаты и выводы:

1. Изучен механизм превращения ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ при его обработке под давлением 8 ГПа и температуре 900 °С при времени изотермической выдержки t от 10 до 10000 с. Установлено, что продуктами превращения являются НЧ типа ядро@оболочка, диспергированные в углеродной матрице. При коротком времени $t = 10 - 100$ с обнаружены полые и сплошные НЧ ядро@оболочка, состоящие из аморфных и кристаллических оксидов железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, окружённые графитоподобными частицами вместе с чешуйками многослойного графена. Установлено, что НЧ размером около 10 - 15 нм имеют низкую степень кристалличности (размер кристаллитов около 1 - 2 нм). Увеличение времени t сопровождается развитием процессов кристаллизации как в углеродной системе, так и в карбидной. При выдержке $t = 300 - 10000$ с в образце обнаружены НЧ карбида железа $\text{o-Fe}_7\text{C}_3$ с ромбической кристаллической структурой (пр.гр. *R $\bar{3}m$*) покрытые оболочкой из углерода и аморфных наночастиц оксидов железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, диспергированные в углеродную матрицу. Размер НЧ $\text{o-Fe}_7\text{C}_3$ в образце 1000с составляет 12 - 45 нм, а толщина оболочки 3 - 5 нм. Дальнейшее увеличение времени выдержки до $t = 10000$ с приводит к образованию вытянутых частиц ядро@оболочка с отношением длины к ширине 1.5 : 1, характерным размером 0.15–0.25 мкм и двухслойной оболочкой. Оба слоя имеют примерно одинаковую толщину около 4 нм. Внешний слой состоит из аморфного углерода,

а внутренний из оксидов железа. На основе экспериментальных данных по мёссбауэровской спектроскопии рассчитаны параметры сверхтонкого взаимодействия ядер ^{57}Fe в наночастицах $\text{o-Fe}_7\text{C}_3$ в диапазоне температур 10 – 295 К. Построена фазовая диаграмма продуктов разложения ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, которая показывает, что с повышением времени выдержки растёт относительное количество карбида железа Fe_7C_3 .

2. Установлено два основных типа превращений ферроцена: 1) превращение *in situ* при высоком давлении и температуре в камере высокого давления с образованием НЧ карбида железа и 2) *ex situ* окисление полученных продуктов после снятия давления и извлечения образцов из камеры. При открытии камеры высокого давления и контакте образцов с воздухом начинается серия окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию оксидов железа на поверхности ядра карбида железа. Наблюдается пирофорный эффект. Когда размер НЧ $\text{o-Fe}_7\text{C}_3$ меньше критического, происходит полное окисление НЧ в том числе с образованием полых наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ (наноразмерный эффект Киркендалла). Если размер превышает критическое значение, то вокруг НЧ образуется оксидная оболочка. Изучены структура, фазовый состав и магнитные свойства полученных наночастиц типа ядро@оболочка.

3. Изучены морфология, кристаллическая структура, магнитные и резонансные свойства наночастиц на основе карбида железа Fe_3C и углерода, полученных одностадийным безводным методом золь-гель синтеза. Установлено, что при температуре синтеза $T_{syn} = 400 - 500$ °С в наночастицах преобладает оксид железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При $T_{syn} = 600 - 700$ °С образуется карбид железа Fe_3C , содержание которого возрастает и достигает максимального значения (около 75 %) с увеличением T_{syn} до 800 – 1000 °С. При $T_{syn} = 1000$ °С, образуются нанокomпозиты типа ядро@оболочка $\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$, а также с двойной оболочкой $\text{Fe}_3\text{C}@\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$. С увеличением T_{syn} от 500 °С до 1000 °С, количество оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшается и при $T_{syn} = 1000$ °С, оксид железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ полностью превращается в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На основе полученных результатов построена фазовая диаграмма продуктов синтеза при температурах 400 - 1000°С,

которая показывает, что при температуре синтеза $T_{syn} = 600$ °C образуется карбид железа Fe_3C и металлическое железо $\alpha-Fe$, а с увеличением температуры синтеза растёт относительное их количество. Используя модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации, показано, что наночастицы оксидов железа преимущественно однодоменные и при комнатной температуре суперпарамагнитные. Обнаружено, что образец, содержащий наибольшее количество карбида Fe_3C и металлического железа, имеет самое высокое значение намагниченности насыщения 68 эме/г. Обнаружено специфическое поведение зависимости намагниченности от температуры с тремя резкими скачкообразными падениями намагниченности при 508, 865 и 1057 К. Эти значения очень близки к температурам Нееля/Кюри для массивного Fe_3C , Fe_3O_4 и $\alpha-Fe$. Показано, что специфическое поведение $M(T)$ связано с рядом химических превращений в образце при нагревании в инертной атмосфере. Такое оригинальное и нестандартное поведение намагниченности может найти применение в технике.

Публикации по теме диссертации:

1. Старчиков С.С., Фунтов К.О., **Заяханов В.А.**, Фролов К.В., Кленов М.Г., Бондаренко И.Ю., Любутин И.С., Модернизированный безжидкостной гелиевый криостат замкнутого цикла для мессбауэровских исследований // Приборы и техника эксперимента, 2023, № 3, С. 130–141. (импакт-фактор 0.5, Q3 (2022))
2. S.S. Starchikov, **V.A. Zayakhanov**, A.L. Vasiliev, I.S. Lyubutin, A.O. Baskakov, Y.A. Nikiforova, K.O. Funtov, M.V. Lyubutina, L.F. Kulikova, V.N. Agafonov, V.A. Davydov. Core@shell nanocomposites $Fe_7C_3 / Fe_xO_y / C$ obtained by high pressure-high temperature treatment of ferrocene $Fe(C_5H_5)_2$ // Carbon N. Y. 2021. Vol. 178. P. 708–717. (импакт-фактор 10.3, Q1 (2021))
3. S.S. Starchikov, **V.A. Zayakhanov**, I.S. Lyubutin, A.L. Vasiliev, M.V. Lyubutina, N.K. Chumakov, K.O. Funtov, L.F. Kulikova, V.N. Agafonov, V.A. Davydov. Evolution of the phase composition, crystal structure and magnetic properties of core@shell nanoparticles obtained during conversion of ferrocene at high pressure and high temperature // Appl. Surf. Sci. 2023. Vol. 615. P. 156269. (импакт-фактор 6.8, Q1 (2023))
4. **V.A. Zayakhanov**, S.S. Starchikov, M.V. Lyubutina, Chun-Rong Lin, Ying-Zhen Chen, Bing-Yi Chen, A.L. Vasiliev, I.S. Lyubutin. Phase composition, structural and magnetic properties of core-shell nanoparticles based on iron carbide Fe_3C synthesized by the sol-gel method // J. Alloys Compd. 2024. Vol. 976. P. 172965. (импакт-фактор 6.2, Q1 (2024))

Список цитируемой литературы:

1. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112, № 4. P. 2373–2433.
2. Baskakov A.O. et al. Mechanism of Transformation of Ferrocene into Carbon-Encapsulated Iron Carbide Nanoparticles at High Pressures and Temperatures // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 23. P. 14895–14903.
3. Esposito S. “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts // *Materials (Basel)*. 2019. Vol. 12, № 4. P. 668.
4. Davydov V. et al. Solid state synthesis of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles and their interaction with living cells // *J. Mater. Chem. B*. 2014. Vol. 2, № 27. P. 4250–4261.
5. Naumov P.G. et al. A closed-cycle cryostat for optical and Mössbauer spectroscopy in the temperature range 4.2-300 K // *Instruments Exp. Tech.* 2010. Vol. 53, № 5. P. 770–776.
6. Fruchart R., Rouault A. Sur l'existence de macles dans les carbures orthorhombiques isomorphes Cr₇C₃, Mn₇C₃, Fe₇C₃ // *Ann. Chim.* 1969. Vol. 4. P. 143–145.
7. Castellano-Soria A. et al. Novel one-pot sol-gel synthesis route of Fe₃C/few-layered graphene core/shell nanoparticles embedded in a carbon matrix // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 902. P. 163662.
8. Liu J. et al. Synthesis and magnetic properties of Fe₃C–C core–shell nanoparticles // *Nanotechnology*. 2015. Vol. 26, № 8. P. 085601.
9. Tang B., Guoxin H., Min X. An easy method for the preparation of core–shell structural Fe₃C@graphite-like carbon hollow spheres // *Mater. Lett.* 2012. Vol. 68. P. 104–107.
10. Kim J.H. et al. Synthesis of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles on a polyimide thin film // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18, № 11. P. 115609.
11. Kuang D. et al. Facile synthesis of Fe/Fe₃C–C core-shell nanoparticles as a high-efficiency microwave absorber // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 493. P. 1083–1089.
12. Wang X. et al. Facile synthesis and magnetic properties of Fe₃C/C nanoparticles via a sol–gel process // *Dye. Pigment.* 2015. Vol. 112. P. 305–310.