

УДК 620.3

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ Fe(III)Co(II)-СОКРИСТАЛЛИЗАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Айдемир Т.^{1*}, Голубева Н.Д.², Шершнева И.Н.^{2**},
Кыдралиева К.А.^{1***}, Джардималиева Г.И.^{2****}

¹ *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
МАИ, Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993, Россия*

² *Институт проблем химической физики РАН,
ИПХФ РАН, проспект академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия*

* *e-mail: rumit@live.ru*

** *e-mail: sheri@icp.ac.ru*

*** *e-mail: k_kamila@mail.ru*

**** *e-mail: dzhardim@icp.ac.ru*

Статья поступила в редакцию 10.02.2019

Изучены строение и свойства металлосодержащих нанокompозитов, получаемых в ходе термических превращений Fe(III)Co(II)-акрилатных комплексов. Показано, что термические превращения исследуемых комплексов включают стадии дегидратации, твердофазной полимеризации и декарбоксилирования формирующегося металлополимера. Твердофазным продуктом термического превращения комплексов являются металлосодержащие наночастицы, стабилизированные карбонизованной полимерной матрицей. Кристаллическими наноструктурированными фазами являются Fe₃O₄, CoFe₂O₄ и CoO. Средний размер кристаллитов — 10 нм. Изучены магнитные свойства полученных нанокompозитов. Гистерезисные петли, измеренные при температурах ниже 200 К, являются открытыми и сдвинуты в отрицательное поле. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность равны 0.18 Т и 15.5 мТ соответственно.

Ключевые слова: нанокompозиты, металлополимеры, полимеризация, термолиз, акрилаты, сополимеризация.

Введение

Перспективным путем получения ферромагнитных мелкодисперсных наполнителей с заданными значениями магнитной проницаемости является формирование *in situ* магнитных наночастиц на стадии конденсации полимер-неоргани-

ческой матрицы. Использование полимеров в качестве полимерной защитной оболочки магнетита позволяет получать целый ряд функциональных гибридных материалов, в том числе и для радиопоглощающих покрытий в стелс-технологиях [1]. Такие ферромагнитные проводящие частицы

очень малого размера в полимерной самоконденсирующейся оболочке позволяют в ряде случаев решить имеющиеся проблемы в этой области, в частности, ограниченной возможности вводить наночастицы с достаточно высокой плотностью в жидкую полимерную матрицу из-за высокой адсорбционной способности при уменьшении размера частиц [2].

При получении материалов на основе наноразмерных частиц возникает целый ряд теоретических и практически значимых проблем. К ним относятся вопросы, связанные с управлением получения и стабилизацией синтезируемых в твердофазных процессах высокорекреационных энергонасыщенных наноразмерных частиц (НЧ) [3–6]. Развитая межфазная поверхность, избыточная энергия поверхностных атомов способствуют чрезвычайно высокой химической активности НЧ [7, 8]. Энергонасыщенные НЧ, получаемые в сильно неравновесных условиях, активно взаимодействуют с компонентами среды формирования. Даже в инертной атмосфере, как правило, происходит самопроизвольное агрегирование. В этой связи весьма актуальным является поиск эффективных путей химической пассивации НЧ.

В то же время решение этой проблемы во многом облегчается высокой адсорбционной способностью таких частиц по отношению к высокомолекулярным соединениям: их адсорбционно-сольватные слои представляют собой структурно-механический барьер для коагуляции. Существуют два принципиально разных способа матричной изоляции НЧ. Первый из них, наиболее распространенный, заключается в простом добавлении порошка, суспензии или раствора полимерного стабилизатора к готовой дисперсии частиц. Второй подход состоит в приготовлении НЧ в присутствии стабилизатора или в получении стабилизатора из его предшественника в присутствии готовой дисперсии НЧ. Разработан оригинальный подход, заключающийся в совмещении синтеза наноразмерных частиц металла и стабилизирующей их полимерной оболочки *in situ* и основанный на реакциях гомо- и сополимеризации металло-содержащих мономеров в твердой фазе и последующем контролируемом термоллизе формирующихся металлополимеров [9–12].

Значительный интерес к наночастицам d-элементов обусловлен особенностями их магнитных свойств [13], а также возможностью создания на их основе магнитных носителей с высокой плотностью записи информации [14]. Магнитные частицы широко используются в биомедицине

[15, 16], особенно существенна роль оксидов железа (магнетита и маггемита), обладающих высокой биосовместимостью. Железо- и кобальт-содержащие частицы характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы и магнитной восприимчивости, например для магнетита Fe_3O_4 намагнитченность насыщения (σ_s , Ms) составляет $92 \text{ эме}\cdot\text{г}^{-1}$, а для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — $74 \text{ эме}\cdot\text{г}^{-1}$ [17], величина коэрцитивной силы для анизотропных наночастиц последнего составляет от 200 до 400 Э [18].

В данной работе изучено термическое разложение сокристаллизатного комплекса



с атомным соотношением $\text{Fe}:\text{Co}=2:1$. Состав, структура и магнитные свойства проанализированы для продуктов, полученных при разных температурах.

Экспериментальная часть

Акрилатный комплекс Fe(III)Co(II) с составом: $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_6\text{OH}][\text{Co}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2]_{1,5}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fe_2CoAcrl) был получен сокристаллизацией из $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_6\text{OH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (FeAcrl_3) и $\text{Co}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (CoAcrl_2) карбоксилатов из спиртового раствора при атомном соотношении $\text{Fe}/\text{Co}=2$. Акрилаты металлов FeAcrl_3 , CoAcrl_2 и Fe_2CoAcrl получены согласно ранее описанному способу [19].

Термоллиз проводили в статических изотермических условиях при температурах T_{exr} в самогенерируемой атмосфере (предварительное вакуумирование изучаемых образцов осуществляли при комнатной температуре в течение 30 мин), в условиях динамического вакуума и в среде аргона. Продукты термического превращения изучали методом ИК-спектроскопии в области $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ (спектрофотометр «Specord 75 IR»), а также анализировали масс-спектрометрически с использованием квадрупольного масс-спектрометра MS-3701.

Рентгеновскую дифракцию порошков изучали на дифрактометре «Philips PW 1050» с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ Э}$). Магнитные исследования металлополимерных наноконпозитов выполнены с помощью вибрационного магнитометра «Oxford Instruments Vibrating Sample Magnetometer» (VSM). Петли гистерезиса регистрировали в интервале температур $5\text{--}300 \text{ К}$. Температурные зависимости намагнитченности измеряли в этом же интервале температур при низких полях ($2\cdot 10^{-3} \text{ Тл}$) в режимах «field cooling» (FC)- и «zero-field cooling» (ZFC)-измерений, а также при

0.6 Тл и 5—300 К. Электронно-микроскопические исследования металлосодержащих наноконпози- тов выполнены с использованием просвечиваю- щего электронного микроскопа «JEOL» с ускоря- ющим напряжением 100 кВ и электронного мик- роскопа высокого разрешения «JEM 3010» (300 кВ).

Состав продуктов термоллиза

Основным газообразным продуктом превра- щения исследованных сокристаллизатов являет- ся CO₂. Это подтверждается методами ИК-спек- троскопии и масс-спектрометрии. В значительно меньшем количестве выделяются СО, Н₂, а так- же конденсирующиеся при комнатной температу- ре пары Н₂О и Н₂С=СНСООН. В ИК-спектрах

образца Fe₂CoAcг имеются широкие полосы по- глощения, соответствующие валентным колеба- ниям Н—О связи координационной воды (3000— 3600 см⁻¹) и валентные колебания Н—С аниона СН₂СНСОО (2900—3050 см⁻¹) (см. таблицу). Си- стема полос в области 1360—1540 см⁻¹ соответству- ет валентным колебаниям СОО-групп [20].

В ходе термического превращения исследован- ных сокристаллизатов с конверсией наблюдают- ся изменения в ИК-спектрах поглощения твердых продуктов термоллиза. Они заключаются в эволю- ции относительной интенсивности полос погло- щения I_{отн} и смещении частот поглощения. Исче- зают полосы поглощения, связанные с валентны- ми и деформационными колебаниями ОН-груп- пы Н₂О и колебания связи М←ОН₂. Полоса по-

Значения частот колебаний в ИК-спектрах Fe₂CoAcг и продуктов распада

Сокристаллизат Fe ₂ CoAcг			Продукты распада Fe ₂ CoAcг						
ν/см ⁻¹	I _{rel}	Отнесение	Δm = 25,1 % Δm = 27,8 %		Δm = 37,3 %		Δm = 42,0 %		Отнесение
			ν/см ⁻¹	I _{rel}	ν/см ⁻¹	I _{rel}	ν/см ⁻¹	I _{rel}	
3000-		ν(OH) (H ₂ O)							
3600 br									
3045		vas (CH)							
2960		vs (CH)	2930						ν(CH)
1630	0.74	ν (C=C), δ(OH)(H ₂ O)	1640	0.35	1680	0.46	1685	0.38	ν(C=C)
1575	1.00	vas (COO)	1555	1.00	1555	1.00	1565	1.00	vas (COO)
		(Fe cluster)							(Fe cluster)
1540	0.80	vas (COO) (Co)	1540	0.99	1540	0.99	1550	1.07	vas (COO) (Co)
1525	0.77	vas (COO)	1520	0.92	1520	0.98	1520	0.99	vas (COO)
		(Fe cluster)							(Fe cluster)
1505	0.485	vas (COO) (Co)	1505 sh	0.715	1498	0.89			vas (COO) (Co)
1490 sh	0.39	δ(CH)	1490	0.6					δ(CH)
1435	0.92	vs(COO)	1435	0.85	1440	1.02	1420	1.23	vs(COO)
		(Fe cluster)							(Fe cluster)
									ν(OH ₂)

Продолжение табл.

Сокристаллизат Fe ₂ CoAcг			Продукты распада Fe ₂ CoAcг						
v/см ⁻¹	I _{rel}	Отнесение	Δm = 25,1 % Δm = 27.8 %		Δm = 37,3 %		Δm = 42,0 %		Отнесение
			v/см ⁻¹	I _{rel}	v/см ⁻¹	I _{rel}	v/см ⁻¹	I _{rel}	
									(-CH ₂ -CHR-)
1420	0.92	vs(COO) (Co)	1415	0.85	1408	1.07			vs(COO) (Co)
									δ(OH ₂)
									(H ₂ C-CR-)
1360	0.82	vs(COO)	1400	0.97	1395	1.10	1400	1.20	vs(COO)
		(Fe cluster)							(Fe cluster)
									δ(OH ₂)
									(CH ₂ =CR-)
1350	0.71		1315	0.57					vs(COO) (Co)
									δ(OH)
									(-CH ₂ -CHR-)
1270	0.44	ρ _t (CH ₂)	1280 sh	0.51	1270 sh	0.665	1265	1.08	ρ _t (CH ₂)
									(CH ₂ -CH=CH-)trans
			1185	0.35	1160		1150	1.37	v(C-C)
									(=CH-CHR-)
1120br	0.10								
1068	0.32	v(C-C)							
990	0.38	π(CH)							
		(-CH=CH ₂)							
965	0.31	π(CH)							
		(-CH=CH ₂)							
910	0.07	ρ(OH) (H ₂ O)	855	0.08	860	0.15	875	0.33	δ(CH) (-CH=CHR)
		v(M-OH ₂)							
830	0.61	ρ _w (CH ₂)	835	0.09	830	0.10	830	0.20	ρ _w (CH)
									(-CH ₂ -CHR-)

Окончание табл.

Сокристаллизат Fe ₂ CoAcг			Продукты распада Fe ₂ CoAcг						
		Отнесение	$\Delta m = 25,1\%$ $\Delta m = 27,8\%$		$\Delta m = 37,3\%$		$\Delta m = 42,0\%$		
$\nu/\text{см}^{-1}$	I_{rel}		$\nu/\text{см}^{-1}$	I_{rel}	$\nu/\text{см}^{-1}$	I_{rel}	$\nu/\text{см}^{-1}$	I_{rel}	Отнесение
728	0.12		775	0.07	755	0.11	750	1.11	
673	0.50	$\rho_r(\text{CH}_2)$	645 br	0.03					$\rho_t(\text{CH})$
		$\delta(\text{M-OH}_2)$							$(-\text{CH}_2-\text{CR}=\text{CH}-)\text{cis}$
598	0.11	$\delta(\text{CH}_2)$,	592	0.02					$\delta(\text{CH}_2)$
		$\delta(\text{M-OH}_2)$							$\rho_w(\text{CH})$
									$(-\text{CH}=\text{CHR})$
545	0.07	$\delta(\text{CH}_2)$,							
		$\delta(\text{M-OH}_2)$							

Примечание: $I_{\text{отн}} = D_\nu / D_\nu^{\text{max}}$ — относительная интенсивность; D_ν — поглощение на частоте ν .

Колебания: ν — валентное; δ — деформационное; ρ_r — крутильное; ρ_w — веерное; ρ_r — маятниковое; π — внеплоскостное.

глошения при $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$ смещается в высокочастотную область, что может быть обусловлено валентными колебаниями сопряженных C=C групп. С увеличением конверсии полосы, соответствующие валентным колебаниям COO и C=C групп, исчезают. Таким образом, анализ ИК-спектров твердофазных продуктов термолиза свидетельствует о том, что в ходе термических превращений Fe- и Co-содержащие фрагменты подвергаются дегидратации и разложению.

Микроструктура нанокомпозитов

По данным оптической микроскопии, исходные образцы Fe₂CoAcг сокристаллизатного комплекса и продукты их термических трансформаций характеризуются сходной морфологией. Исходные образцы — прозрачные светло-коричневые кристаллы нерегулярной формы со средним размером 10–15 μm . Имеются также их агрегаты с размерами 100–150 μm . В ходе термических превращений образуются более крупные агрегаты. Удельная поверхность увеличивается от 8.1 до 11.3 $\text{м}^2/\text{г}$. Это хрупкие, пористые частицы, состоящие из стеклоподобных пластин ($\sim 100 \mu\text{m}$).

Цвет изменяется от светло-коричневого до темно-коричневого. Это указывает на то, что трансформация Fe₂CoAcг происходит гомогенно во всем объеме образца. В конце термического разложения размеры агрегатов уменьшаются, конечные продукты состоят из нерегулярных пластин черного цвета.

Фазовый состав полученных продуктов анализировали с помощью данных рентгенофазового анализа. Для нанокомпозита Fe₂CoAcг, полученного при 493 К при конверсии $\Delta m = 25.1\%$, рентгенограмма свидетельствует об отсутствии кристаллической фазы; имеются лишь отдельные неидентифицируемые рефлексы. Продукт термолиза при 643 К, $\Delta m = 37.3\%$ содержит кристаллическую фазу Fe₃O₄. При этой же температуре синтеза, но при большей конверсии ($\Delta m = 42\%$) в составе продукта обнаружены кристаллические фазы CoO, Fe₃O₄ и CoFe₂O₄ (рис. 1). Электронно-микроскопические исследования указывают на формирование металлических наночастиц, которые равномерно распределены в полимерной матрице (рис. 2).

Средний размер частиц 30 нм. Согласно данным электронной микроскопии высокого разре-

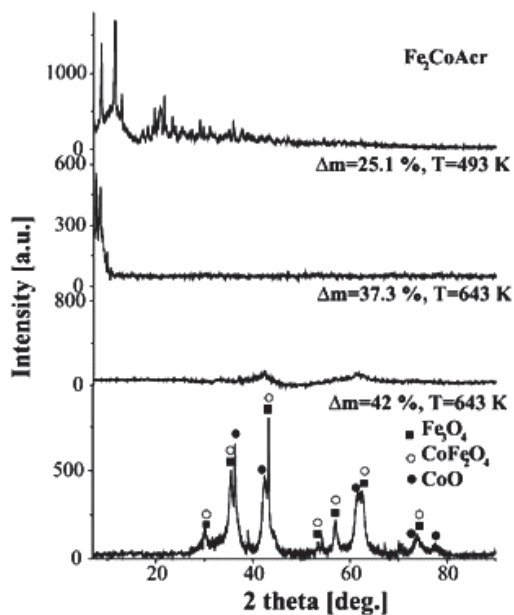
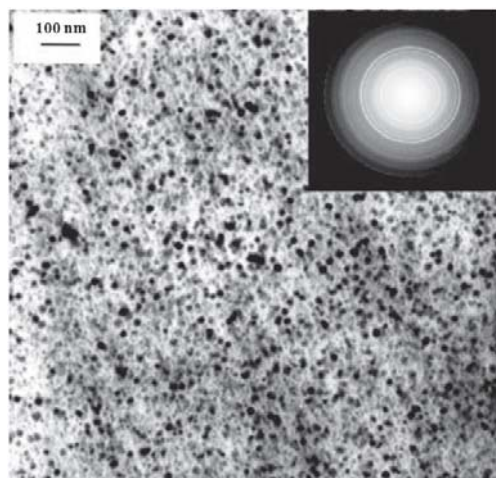
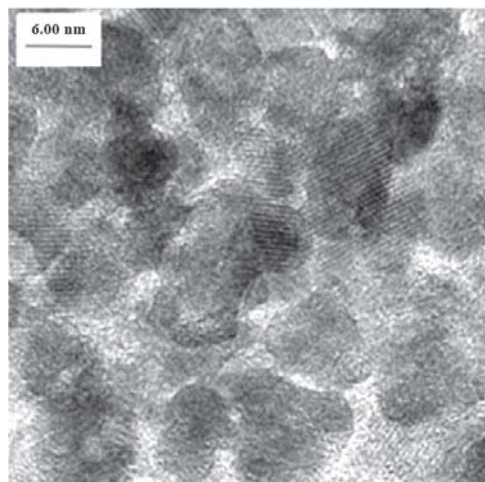


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма акрилатного со- кристаллизата Fe₂CoAcr и продуктов термоллиза



а)



б)

Рис. 2. Микроструктура продукта термоллиза Fe₂CoAcr (643 К, Δ m = 42%) по данным ПЭМ (а) и ПЭМ высокого разрешения (б)

шения, эти наночастицы представляют собой аг- ломераты нанокристаллитов с размерами ~10 нм.

Магнитные свойства

При комнатной температуре продукты термо- лиза Fe₂CoAcr обнаруживают умеренные свойства твердых магнитных материалов с коэрцитивной силой 0.18 Т и остаточной намагниченностью 15.5 Мт [22—24]. Намагниченность последователь- но увеличивается с ростом напряженности маг- нитного поля, но при этом материал не достига- ет насыщения намагниченности до высоких по- лей (9 Т). Петли гистерезиса были измерены в ин- тервале температур 5—300 К [26, 27]. Ниже тем- пературы 200 К петли гистерезиса являются от- крытыми и сдвигаются в сторону отрицательно- го магнитного поля (рис. 3) [25]. Сдвиг становится заметнее с уменьшением температуры [28—30]. Характер такого поведения вытекает из сложной магнитной структуры материала, вклад в которую вносят как ферро-, так и антиферромагнитные взаимодействия и неколлинеарная спиновая структура; нельзя также исключить эффекты, свя- занные с «замораживанием» разупорядоченных поверхностных спинов, как это наблюдали в слу- чае ферримагнитных никельферритных наночас- тич [31]. На рис. 4 представлены температурные зависимости коэрцитивной силы и остаточной на- магниченности. В области температур свыше 200 К материал демонстрирует характерные зави- симости ферромагнитного поведения.

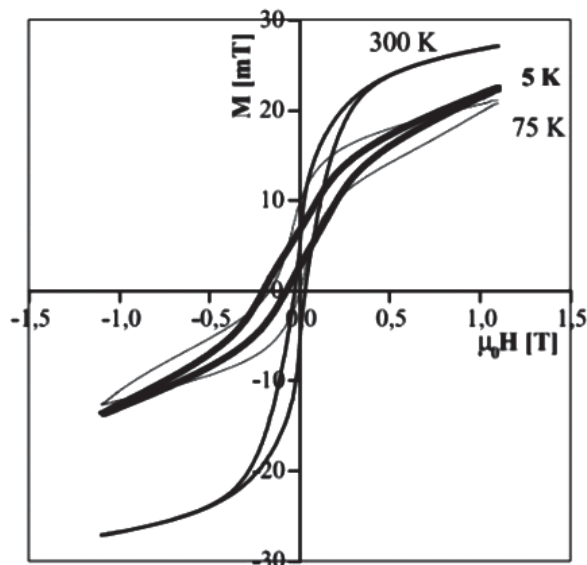


Рис. 3. Петли гистерезиса для нанокompозита Fe₂CoAcr (643 К, Δ m = 42%), измеренные при 5, 75 и 300 К в маг- нитном поле 1.1 Т

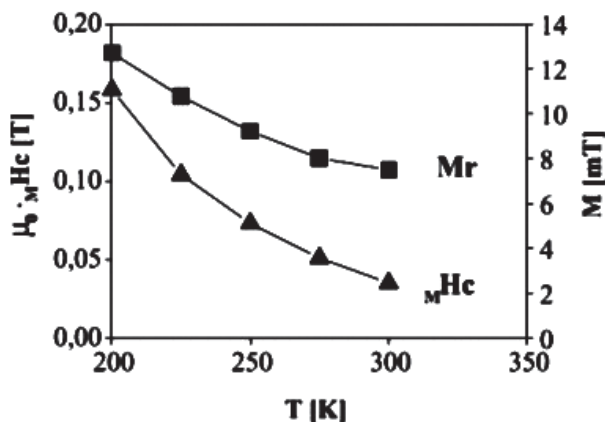


Рис. 4. Температурные зависимости коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности M для нанокompозита, полученного при 643 К ($\Delta m = 42\%$)

Выводы

Методом полимер-опосредованного синтеза получены матрично-стабилизированные наночастицы оксидов металлов. В нанокompозите, полученном при 643 К и конверсии $\Delta m = 42\%$, кристаллическая фаза содержит наночастицы ферромагнитных оксидов Fe_3O_4 и $CoFe_2O_4$ и антиферромагнитные наночастицы CoO. Микроструктура нанокompозита включает поликристаллические агломераты с размерами 30 нм, состоящие из индивидуальных нанокристаллитов со средним размером 10 нм. Магнитные свойства полученных продуктов зависят от природы составляющих компонентов, температуры и величины приложенного магнитного поля. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность при комнатной температуре равны 0,18 Т и 15,5 мТл соответственно. Сильная зависимость магнитных характеристик от фазового состава, температуры и магнитного поля свидетельствует о том, что нанокompозиты такого типа представляют интерес для получения сенсорных материалов датчиков авиакосмического и медико-биологического назначения.

Библиографический список

- Лагарьков А.Н., Погосян М.А. Фундаментальные и прикладные проблемы стелс-технологий // Вестник Российской Академии наук. 2003. Т. 73. № 9. С. 779-787.
- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. — 672 с.
- Potogailo A.D., Kestelman V.N. Metallopolymer Nanocomposites. — Berlin: Springer Heidelberg, 2005. — 563 p.
- Бычков А.Н., Фетисов Г.П., Кыдралиева К.А., Соколов Е.А., Джардималиева Г.И. Нанокompозиционные материалы на основе металлосодержащих на-

ночастиц и термопластичных полимерных матриц: получение и свойства // Вестник Московского авиационного института. 2017. Т. 24. № 2. С. 209-222.

- Помогайло Д.А., Спиринов М.Г., Скобеева В.М., Джардималиева Г.И., Смытнына В.А. Спектрально-люминесцентные свойства нанокompозитов CdS в полимерной оболочке // Вестник Московского авиационного института. 2015. Т. 22. № 2. С. 170-177.
- Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповик В.И. Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 224 с.
- Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986. — 368 с.
- Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Формирование наноразмерных частиц при твердофазных термических превращениях карбоксилатов металлов // Доклады Академии Наук. 1997. Т. 356. №1. С. 66-69.
- Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. Polymer Composites of Nano-sized Particles Isolated in Matrix // Polymers for Advanced Technologies. 1998. No. 9, pp. 527-535. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1581(199808)9:8<527::AID-PAT802>3.0.CO;2-Z
- Семенов С.А., Дробот Д.В., Мусатова В.Ю., Пронин А.С., Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Попенко В.И. Синтез и термические превращения ненасыщенных дикарбоксилатов кобальта (II) — прекурсоров металлополимерных нанокompозитов // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 991.
- Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Голубева Н.Д., Шилов Г.В., Джавадян Э. А., Бурлов А.С., Мащенко С.А., Гарновский Д.А. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров и наноструктурированные материалы, получаемые контролируемым термоллизом азометиновых хелатных металлокомплексов Ni, Co и Cu // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 1. С. 139-150.
- Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539-574.
- Sellmyer D.J., Yu M., Kirby R.D. Nanostructured magnetic films for extremely high density recording // Nanostructured Materials. 1999. Vol. 12. No. 5-8, pp. 1021-1026. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00291-3
- Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy // Journal of Materials Chemistry. 2004. No. 14, pp. 2161-2175. DOI: 10.1039/B402025A
- Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // Journal of Physics D: Applied Physics. 2003. Vol. 36. No. 13, pp. 167-181.
- Craik D.J. Magnetism: Principles and Applications. — N.Y.: John Wiley & Sons, 1995. — 497 p.
- Jakubovics J.P. Magnetism and Magnetic Materials. — 2nd ed. — Leeds, United Kingdom: Maney Publishing, 1994. — 144 p.

18. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Шульга Ю.М., Стариков А.Г. Получение и реакционная способность металлосо-держающих мономеров. Синтез и исследование акрилатов переходных металлов // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. 1988. №7. С.1525-1530.
19. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. — N.Y.: Wiley & Sons, 1986. — 484 p. DOI: 10.1002/bbpc.198800131
20. Kodama R.H., Berkowitz A.E., McNiff E.J., Foner S. Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles // Physical Review Letters. 1996. Vol. 77. No. 2, pp. 394–397. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.394
21. Стукач А.В. Исследование свойств металлополимерных и фуллеренсодержащих композитов при трении // Техничко-технологические проблемы сервиса. 2010. № 3(13). С. 10-19.
22. Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М., Загорина Е.Н. Особенности релаксационных и термических свойств слоистых металлополимерных композитов // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. 2008. №1(2). С. 7-10.
23. Зимбицкий А.В., Стасюк Ю.В. Применение композиционных материалов в современном авиастроении, контроль за их состоянием в эксплуатации // Научный вестник МГТУ ГА. 2014. № 208. С. 99-103.
24. Kumzerov Y., Vakhrushev S.I. Nanostructures Within Porous Materials // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. — American Scientific Publishers, 2003. Vol. 7, pp. 811-849. URL: <http://www.fulviofrison.com/attachments/article/409/ENN-Vol%207%20nanomech-nanotub.pdf>
25. Наноматериалы: коллективная монография. Т. 3. Фотонные кристаллы и нанокompозиты на основе опаловых матриц. / Под ред. профессора М.И. Самойловича. — М.: Техномаш, 2007. — 303 с.
26. Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К. и др. Иерархия строения и магнитные свойства наноструктуры оксидов железа // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 134–141.
27. Ghandoor H.E., Zidan H.M., Khalil M.M.H., Ismail M.I.M. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles // International Journal of Electrochemical Science. 2012. Vol. 7. No. 6, pp. 5734–5745.
28. Lin Y., Yang H., Zhu J., Wang F. Magnetic and Dielectric Properties of YIG/HDPE Composites for High-Frequency Applications // International Journal of Polymers Materials and Polymeric Biomaterials. 2010. Vol. 59. No. 8, pp. 570–576. DOI: 10.1080/00914031003760675
29. Rao P.B.C., Setty S.P. Electrical properties of Ni-Zn nanoferrite particles // International Journal of Engineering Science and Technology. 2010. Vol. 2. No. 8, pp. 3351–3354.
30. Babayan V., Kazantseva N.E., Moučka R., Sapurina I., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. Combined effect of demagnetizing field and induced magnetic anisotropy on the magnetic properties of manganese–zinc ferrite composites // Journal of Magnetism and Magnetic materials. 2012. Vol. 324. No. 2, pp. 161–172. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.08.002
31. Ohnuma S., Fujimori H., Masumoto T., Xiong X.Y., Ping D.H., Hono K. FeCo–Zr–O nanogranular soft-magnetic thin films with a high magnetic flux density // Applied Physics Letters. 2003. Vol. 82. No. 6, pp. 946-948. DOI: 10.1063/1.1537456

FORMATION, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES OBTAINED BY Fe(III)Co(II) CO-CRYSTALLIZED COMPLEXES THERMAL DECOMPOSITION

Aydemir T.^{1*}, Golubeva N.D.², Shershneva I.N.^{2},
Kydralievа K.A.^{1***}, Dzhardimalieva G.I.^{2****}**

¹ Moscow Aviation Institute (National Research University),
MAI, 4, Volokolamskoe shosse, Moscow, 125993, Russia

² Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences
IPCP RAS, 1, Academician Semenov av., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia

* e-mail: rumit@live.ru

** e-mail: sheri@icp.ac.ru

*** e-mail: k_kamila@mail.ru

**** e-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Abstract

Considerable interest in d-elements nanoparticles is stipulated by their magnetic properties specifics, as

well as the possibility of creating magnetic carrier with high information recording density on their basis.

Magnetic particles are widely used in biomedicine, and ferrous oxides (magnetite and maghemite), possessing high biocompatibility, play exceptionally significant role. Iron- and cobalt-containing particles are characterized by high values of coercive force and magnetic susceptibility. For example, for magnetite Fe_3O_4 , the saturation magnetization (σ_s, M_s) is $92 \text{ eme}\cdot\text{g}^{-1}$, and for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - $74 \text{ eme}\cdot\text{g}^{-1}$, the coercive force magnitude for anisotropic nanoparticles of the latter ranges from 200 to 400 Oe.

The structure and properties of metal-containing nanocomposites obtained while thermal transformations of Fe (III) Co (II)-acrylate complexes were studied in this article.

It was shown that thermal transformations of the complexes under study included the stages of dehydration, solid phase polymerization and decarboxylation of the forming metal polymer. The solid phase product of the complexes thermal transformation are metal-containing nanoparticles, stabilized by carbonized polymer matrix. The crystalline nanostructured phases are Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 and CoO . The average crystallite size is 10 nm. Magnetic properties of the obtained nanocomposites also were studied. Hysteresis loops measured at temperatures below 200 K are open and displaced to a negative field. The coercive force and residual magnetization are 0.18 T and 15.5 mT, respectively.

An original approach consisting in combining nano-size metal particles synthesis with its stabilizing polymeric shell *in situ* was developed. The approach is based on metal containing monomers homo- and copolymerization in the solid phase with subsequent controlled thermolysis of the formed metall-polymers.

Accordingly, matrix-stabilized metal oxide nanoparticles were obtained by the method of polymer-mediated synthesis. In the nanocomposite obtained at 643 K and conversion of $\Delta m = 42\%$, the crystalline phase contains nanoparticles of ferromagnetic oxides Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 , and CoO antiferromagnetic nanoparticles. The nanocomposite microstructure includes polycrystalline agglomerates with sizes of 30 nm, consisting of individual nanocrystallites with an average size of 10 nm. The magnetic properties of the obtained products depend on the nature of the components, the temperature and the magnitude of the applied magnetic field. The coercive force and residual magnetization at room temperature are 0.18 T and 15.5 mT, respectively. The strong dependence of the magnetic characteristics on the phase composition, temperature, and magnetic field suggests that nanocomposites of this type are of interest for the sensor materials production for aerospace and biomedical applications.

Keywords: nanocomposites, metal polymers, polymerization, thermolysis, acrylates, interpolymerization.

References

1. Lagar'kov A.N., Pogosyan M.A. *Vestnik Rossiiskoi Akademii nauk*, 2003, vol. 73, no. 9, pp. 779-787.
2. Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. *Nanochastitsy metallov v polimerakh* (Metals in polymers nanoparticles), Moscow, Khimiya, 2000, 672 p.
3. Pomogailo A.D., Kestelman V.N. *Metallopolymer Nanocomposites*. Berlin, Springer Heidelberg, 2005, 563 p.
4. Bychkov A.N., Fetisov G.P., Kydraliev K.A., Sokolov E.A., Dzhardimalieva G.I. Nanocomposite materials based on metallic nanoparticles and thermoplastic polymer matrices: production and properties. *Aerospace MAI Journal*, 2017, vol. 24, no. 2, pp. 209-222.
5. Pomogailo D.A., Spirin M.G., Skobeeva V.M., Dzhardimalieva G.I., Smyntyna V.A. Spectral-luminescent properties of CdS nanocomposites in a polymer shell. *Aerospace MAI Journal*, 2015, vol. 22, no. 2, pp. 170-177.
6. Morokhov I.D., Trusov L.I., Lapovik V.I. *Fizicheskie yavleniya v ul'tradispersnykh metallicheskikh sredakh* (Physical phenomena in ultrafine metallic media), Moscow, Ehnergoatomizdat, 1984, 224 p.
7. Petrov Yu.I. *Klasteri i malye chastitsy* (Clusters and small particles), Moscow, Nauka, 1986, 368 p.
8. Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. *Doklady Akademii Nauk*, 1997, vol. 356, no. 1, pp. 66-69.
9. Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. Polymer Composites of Nano-sized Particles Isolated in Matrix. *Polymers for Advanced Technologies*, 1998, no. 9, pp. 527-535. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1581(199808)9:8<527::AID-PAT802>3.0.CO;2-Z
10. Semenov S.A., Drobot D.V., Musatova V.Yu., Pronin A.S., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Popenko V.I. Synthesis and thermal conversions of unsaturated cobalt(II) dicarboxylates as precursors of metallopolymer nanocomposites. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 60, no.8, pp. 897-905.
11. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Golubeva N.D., Shilov G.V., Dzhevadyan E.A., Burlov A.S., Mashchenko S.A., Garnovskii D.A. Synthesis and reactivity of metal-containing monomers 76. Nanostructured materials obtained by controlled thermolysis of Ni, Co, and Cu chelate complexes with azomethine ligands. *Russian Chemical Bulletin*, 2016, vol. 65, no. 1, pp. 139-150.
12. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74, no. 6, pp. 489-520. DOI: 10.1070/RC2005v074n06ABEH000897
13. Sellmyer D.J., Yu M., Kirby R.D. Nanostructured magnetic films for extremely high density recording.

- Nanostructured Materials*, 1999, vol. 12, no. 5-8, pp. 1021-1026. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00291-3
14. Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, no. 14, pp. 2161-2175. DOI: 10.1039/B402025A
 15. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003, vol. 36, no. 13, pp. 167-181.
 16. Craik D.J. *Magnetism: Principles and Applications*, N.Y., John Wiley & Sons, 1995, 497 p.
 17. Jakubovics J.P. *Magnetism and Magnetic Materials*. 2nd ed. Leeds, United Kingdom, Maney Publishing, 1994, 144 p.
 18. Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D., Ponomarev V.I., Atovmian L.O., Shul'ga Yu.M., Starikov A.G. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya khimicheskaya*, 1988, no. 7, pp. 1525-1530.
 19. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, N.Y., Wiley & Sons, 1986, 484 p. DOI: 10.1002/bbpc.198800131
 20. Kodama R.H., Berkowitz A.E., McNiff E.J., Foner S. Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 2, pp. 394-397. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.394
 21. Stukach A.V. *Tekhniko-tekhnologicheskie problemy servisa*, 2010, no. 3(13), pp. 10-19.
 22. Yakh'yaeva Kh.Sh., Magomedov G.M., Zadorina E.N. *Izvestiya Dagestanskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta. Estestvennye i tochnye nauki*, 2008, no. 1(2), pp. 7-10.
 23. Zimbitskii A.V., Stasyuk Yu.V. *Nauchnyi vestnik MGTU GA*, 2014, no. 208, pp. 99-103.
 24. Kumzerov Y., Vakhrushev S.I. Nanostructures Within Porous Materials. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, 2003, vol. 7, pp. 811-849. URL: <http://www.fulviofrisone.com/attachments/article/409/ENN-Vol%207%20nanomech-nanotub.pdf>
 25. Samoilovich M.I. *Nanomaterialy. T. 3 "Fotonnyye kristally i nanokompozity na osnove opalovykh matrits"* (Nanomaterials Vol. 3 "Photonic crystals and nanocomposites based on opal matrices"), Moscow, Tekhnomash, 2007, 303 p.
 26. Suzdalev I.P., Maksimov Yu.V., Imshennik V.K. *Rossiiskie nanotekhnologii*, 2006, vol. 1, no. 1-2, pp. 134-141.
 27. Ghandoor H.E., Zidan H.M., Khalil M.M.H., Ismail M.I.M. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, vol. 7, no. 6, pp. 5734-5745.
 28. Lin Y., Yang H., Zhu J., Wang F. Magnetic and Dielectric Properties of YIG/HDPE Composites for High-Frequency Applications. *International Journal of Polymers Materials and Polymeric Biomaterials*, 2010, vol. 59, no. 8, pp. 570-576. DOI: 10.1080/00914031003760675
 29. Rao P.B.C., Setty S.P. Electrical properties of Ni-Zn nanoferrite particles. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2010, vol. 2, no. 8, pp. 3351-3354.
 30. Babayan V., Kazantseva N.E., Moučka R., Sapurina I., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. Combined effect of demagnetizing field and induced magnetic anisotropy on the magnetic properties of manganese-zinc ferrite composites. *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, 2012, vol. 324, no. 2, pp. 161-172. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.08.002
 31. Ohnuma S., Fujimori H., Masumoto T., Xiong X.Y., Ping D.H., Hono K. FeCo-Zr-O nanogranular soft-magnetic thin films with a high magnetic flux density. *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 82, no. 6, pp. 946-948. DOI: 10.1063/1.1537456