**Вячеславов Александр Сергеевич. Синтез магнитных нанокомпозитов на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.01, 02.00.21 / Вячеславов Александр Сергеевич; [Место защиты: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова]. - Москва, 2008. - 118 с. : ил.**

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ

М. В. ЛОМОНОСОВА

КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА,

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи

104.20 U8 09692"

ВЯЧЕСЛАВОВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

**СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ**

**МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

02.00.01 - неорганическая химия

02.00.21 - химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Академик РАН, д.х.н., проф. Третьяков Ю.Д.

Москва - 2008

**Оглавление**

1 Введение 6

2 Обзор литературы 11

2.1 Методы синтеза наночастиц 12

2.2 Синтез наноструктур в нанореакторах 12

2.3 Нанореакторы на основе ПАВ и твердофазные нанореакторы 13

2.3.1 Синтез в твердофазных нанореакторах 15

2.4 Цеолиты 16

2.4.1 Структура цеолитов 17

2.4.2 Состав цеолитов 18

2.4.3 Синтез цеолитов 19

2.4.3.1 Рольтемплата 20

2.4.3.2 Влияние соотношения Al:Si 21

2.4.3.3 Влияние щелочи 21

2.4.4 Свойства цеолитов 21

2.4.4.1 Катионный обмен 22

2.4.4.2 Пористость 22

2.4.4.3 Адсорбционные свойства цеолитов 22

2.4.4.4 Кислотные свойства 23

2.4.4.5 Изменение состава решетки 24

2.4.4.6 Устойчивость цеолитов 25

2.4.5 Применение цеолитов 25

2.4.6 Синтез наночастиц в цеолитах 25

2.4.6.1 Взаимодействие наночастица-цеолит 32

2.5 Мезопористые алюмосиликаты 34

2.5.1 Синтез мезопористых алюмосиликатов 36

2.5.2 Свойства мезопористых алюмосиликатов 37

2.5.2.1 Параметры пористости 37

2.5.2.2 Адсорбционные свойства мезопористых алюмосиликатов 38

2.5.3 Синтез наночастиц в мезопористых алюмосиликатах 39

3 Экспериметнальная часть 43

3.1 Синтез исходных матриц : 44

3.1.1 Синтез Y-цеолита 44

3.1.2 Синтнез цеолит ZSM-5 44

3.1.2.1 Подготовка затравки 44

**2**

3.1.2.2 Синтез ZSM-5 45

3.1.3 Синтез цеолита Silicalite-1 45

3.1.4 Получение цеолитов в Н-форме 45

3.1.5 Синтез мезопористых алюмосиликатов 45

3.1.5.1 Синтез алюмокремниевого прекурсора 46

3.1.5.2 Синтез мезопористого алюмосиликата 46

3.1.6 Синтез мезопористого оксида кремния 46

3.1.7 Удаление темплата 46

3.2 Модификация матриц 47

3.2.1 Внедрение пентакарбонила железа 47

3.2.2 Внедрение карбонила кобальта 47

3.2.3 Катионный обмен 47

3.3 Синтез железосодержащих нанокомпозитов 48

3.3.1 Синтез нанокомпозитов разложением пентакарбонила железа 48

3.3.2 Синтез нанокомпозитов восстановлением катионов железа 48

3.4 Синтез кобальтсодержащих нанокомпозитов 48

3.4.1 Синтез нанокомпозитов разложением карбонила железа 48

3.4.2 Синтез нанокомпозитов восстановлением катионов кобальта 48

3.5 Методы исследования 49

3.5.1 рН-метрическое титрование 49

3.5.2 Титрометрическое определение содержания железа 49

3.5.3 Титрометрическое определение кобальта 49

3.5.4 Атомно-эмиссионная спектроскопия 49

3.5.5 Термический анализ 50

3.5.6 Адсорбционные измерения 50

3.5.7 Спектроскопия диффузного отражения в УФ и видимой областях спектров.50

3.5.8 Рентгенофазовый анализ 50

3.5.9 Дифракция рентгеновского излучения на малых углах 51

3.5.10 Магнитные измерения 51

3.5.11 Просвечивающая электронная микроскопия 51

3.5.12 Сканирующая электронная микроскопия 51

3.5.13 Мессбауэровская спектроскопия 52

3.5.14 Малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов 52

4 Результаты и их обсуждение 53

4.1 Нанокомпозиты Fe/Y 53

**3**

4.1.1 Характеризация Y-цеолита 54

4.1.2 Нанокомпозиты Fe/Y 57

4.1.3 Магнитные свойства нанокомпозитов Fe/Y 59

4.2 Нанокомпозиты металл/ZSM-S 62

4.2.1 Характеризация цеолита ZSM-5 62

4.2.2 Нанокомпозиты ZSM\_Fe3+(nX)\_400 64

4.2.3 Магнитные свойства нанокомпозитов ZSMFe +(пХ)\_400 66

4.2.4 Нанокомпозиты ZSM\_Co2+(nX)\_400 67

4.2.5 Синтез нанокомпозитов путем пропитки карбонилами металлов 68

4.2.6 Нанокомпозиты ZSM\_Fe(CO)5\_T 69

4.2.7 Магнитные свойства нанокомпозитов ZSM\_Fe(CO)sJT 71

4.2.8 Нанокомпозиты ZSM\_Co2(CO)8\_T 74

4.2.9 Сравнение способов внедрения металлов в матрицу ZSM-5 77

4.3 Нанокомпозиты металл/Silicalite-l 79

4.3.1 Характеризация Silicalite-1 79

4.3.2 Нанокомпозиты M/Silicalite 79

4.4 Нанокомпозиты Co/MOR 81

4.5 Синтез нанокомпозитов на основе цеолитов 81

4.6 Нанокомпозиты металл/мезопористый алюмосиликат 83

4.6.1 Мезопристые алюмосиликаты (MAS) 83

4.6.2 Нанокомпозиты Fe/MAS 86

4.6.3 Синтез нанокомпозитов на основе мезопористых алюмосиликатов методом

пропитки карбонилом железа 87

4.6.4 Магнитные свойства нанокомпозитов MASl:15\_Fe(CO)s\_T 89

4.6.5 Нанокомпозиты Co/MAS 93

4.6.6 Нанокомпозиты MAS\_Co2(CO)8\_T 93

4.6.7 Исследование магнитных нанокомпозитов методом МУРПН 95

4.6.8 Исследование фазового состава наночастиц металлов 97

4.6.9 Исследование формирования наночастиц в пористых матрицах 99

Выводы 102

Список литературы 104

Приложение 115

**4**

**Список сокращений и обозначений, используемых в работе:**

FAU - структурный тип фожазита, цеолиты данного струкутрного типа имеют

сферические полости диаметром 0.66 и 1.2 нм. Сингония - кубическая

MFI — струкутрный тип цеолитов-пентасилов, характеризуется эллиптическими

каналами размерами 0.55-0.57 нм. Сингония - моноклинная

MOR - структурный тип морденита, характеризуется порами 0.65-0.7 нм. Сингония -

тетрагональная.

Y - цеолит струкутрного типа FAU.

ZSM-5 - цеолит структурного типа MFI, содержащий максимальное для данного

струкутрного типа количество алюминия (Al:Si = 1:12).

Silicalite-1 - микропористый оксид кремния, изострукутрный цеолиту ZSM-5

(струкутрный тип MFI).

MS, МСМ-41 - семейство мезопористых молекулярных сит на основе аморфного

оксида кремния, характеризующихся гексагональным упорядочением мезопор.

MAS, А1-МСМ-41 - меопористые алюмосиликаты, изоструктурные МСМ-41.

Алюминий замещает кремний в тетраэдрических позициях.

МУРПН - малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов.

**5**

1 Введение

На настоящий момент наночастицы и наноматериалы на их основе вызывают

значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и сточки зрения их

возможного применения. Этот интерес обусловлен в первую очередь значительным

изменением свойств нанометровых частиц по сравнению с объемными материалами, однако,

как показывает практика, в ряде случаев размерный эффект может привносить

отрицательное влияние на характеристики конечного материала, в частности, наночастицы в

силу большой удельной поверхности являются метастабильными (склонны к агрегации и

имеют высокую реакционную способность). Кроме того, в ряде случаев при уменьшении

размеров системы (например, в микроэлектронике), характерные свойства наноразмерных

фаз могут приводить к принципиальным ограничениям на миниатюризацию или к

необходимости конструирования устройств на новых принципах, а не путем уменьшения

размеров компонент классических схем. Так, например, уменьшение элементов в

полупроводниковой микроэлектронике приводит к необходимости учитывать вклад

туннельных эффектов (например, на затворе транзистора), а при уменьшении площади

хранения одного бита информации в устройствах магнитной записи — уменьшение времени

релаксации спинов вплоть до проявления суперпарамагнитных свойств.

В рамках данной работы рассмотрены магнитные нанокомпозиты на основе микро- и

мезопористых матриц. Предполагается, что применение подобных матриц сможет

комплексно решить проблему уменьшения размеров магнитных частиц. Так наличие стенок

матрицы, разделяющих отдельные наночастицы в значительной мере помогает устранить

проблему агрегации, в то время как геометрия пор позволяет синтезировать

сильноанизотропные наночастицы, характеризующиеся большими значениями температур

блокировки, времени релаксации магнитного спина и коэрцитивной силы. В работе на

примере микропористых алюмосиликатов было рассмотрено влияние геометрии пор на

свойства конечного нанокомпозита, а так же было установлено влияние заряда матрицы

(концентрации кислотных центров) на внедрение прекурсора на подготовительном этапе

***i***

синтеза нанокомпозитов. На примере мезопористых алюмосиликатов была установлено

зависимость магнитных свойств нанокомпозитов от условий синтеза, рассмотрены процессы

перемагничивания системы упорядоченных анизотропных наночастиц, исследован фазовый

состав синтезированных в порах матрицы нанонитей. Кроме того, исследование процессов

формирования наночастиц кобальта in-situ позволило объяснить некоторые особенности в

6

зависимости магнитных свойств от условий формирования нанокомпозитов и установить

наличие необратимого фазового перехода металла при высоких температурах обработки.

Выбор алюмосиликатов в качестве матриц обусловлен возможностью внедрения

прекурсора как с помощью катионного обмена, так и пропиткой нейтральными комплексами.

Рассматриваемые матрицы устойчивы в широком диапазоне температур, что позволяет

значительно варьировать температуру синтеза. Наличие упорядоченных пор определенного

диаметра позволяет рассматривать их как перспективные системы для синтеза частиц в

нанореакторах.

Цель работы:

Целью работы являлось создание магнитных нанокомпозитов на основе микро- и

мезопористых алюмосиликатов, исследование их микроструктуры и функциональных

свойств, установление корреляции свойств с условиями химической модификации,

геометрией пор и зарядом матрицы, а также исследование процессов формирования

наночастиц и последующего изменения их химического и фазового состава.

В качестве объектов исследования были выбраны магнитные нанокомпозиты на

основе цеолитов структурных типов FAU (полости 1,2 нм и 0,66 нм), MFI (поры 0,55-0,57

нм), MOR (поры 0,65-0,7 нм), а также мезопористые оксид кремния (MS) и алюмосиликаты

(MAS) со структурой МСМ-41 (каналы 2-3 нм). Магнитная фаза нанокомпозитов была

сформирована железо- и кобальтсодержащими наночастицами, полученными различными

методами.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений, которые

выносятся на защиту:

1) Проведено сопоставление методов внедрения металлсодержащих прекурсоров в

поры цеолитов и мезопористых алюмосиликатов. Показано, что внедрение карбонилов более

предпочтительно из-за больших (до 13 масс. %) количеств внедряемого металла по

сравнению с катионным обменом (до 2 масс. %). Предложен метод накопления металлов в

матрицы цеолитов и мезопористых алюмосиликатов с помощью многократной процедуры

"катионный обмен - восстановление". Показано, что предлагаемый подход позволяет

последовательно увеличить содержание металла на 0,1 - 0,6 масс. % за один цикл обработки,

однако формирование наночастиц может происходить вне полостей матриц, а каждый

последующий цикл приводит к уменьшению количества внедряемого металла.

2) Метод, основанный на внедрении карбонилов металлов с последующей

термической модификацией, успешно применен для синтеза наночастиц в порах

**7**

алюмосиликатов. Впервые синтезированы магнитные нанокомпозиты на основе микро- и

мезопористых алюмосиликатов обладающих температурой блокировки более 300 К и

коэрцитивной силой до 800 Э за счет формирования сильно анизотропных частиц в порах

алюмосиликатов.

3) Оптимизированы условия синтеза нанокомпозитов, обеспечивающие

максимальные значения коэрцитивной силы. Показано, что наилучшие магнитные

характеристики достигаются для образцов, синтезированных при умеренных температурах

нагрева (300 °С для кобальтсодержащих, 400-450 °С для железосодержащих

нанокомпозитов).

4) Впервые методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов установлено

соответствие периодичности магнитной структуры композитов на основе мезопористых

алюмосиликатов параметру пористой структуры матрицы. Доказана локализация магнитной

фазы в порах матрицы алюмосиликатов.

5) На основании in-situ исследования формирования наночастиц методом рассеивания

рентгеновского излучения впервые установлен необратимый переход от гексагональной

фазы металла к кубической в диапазоне температур 350-400 °С для наночастиц кобальта в

мезопористых матрицах. Установлено значительное окисление получаемых в порах

наночастиц вследствие взаимодействия с кислородом воздуха. Для нанокомпозитов на

основе мезопористых матриц впервые определен фазовый состав образующихся оксидов (у—

РегОз для Fe/MAS, СоО для Co/MAS). Полученные данные сопоставлены с результатами

магнитных измерений.

Практическая значимость работы:

1) Разработан метод синтеза магнитных нанокомпозитов с пространственно

упорядоченным расположением магнитной фазы в микро- и мезопористых алюмосиликатах.

2) Установлено, что синтезированные нанокомпозиты обладают высокими

коэрцитивными силами (до 790 Э при 300 К) при крайне малых размерах частиц, что

позволяет рассматривать их в качестве модельной системы для сред хранения информации

со сверхвысокой плотностью записи.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, применяющих методы

синтеза нанокомпозитов на основе пористых матриц и исследования их структуры, состава и

магнитных свойств: Московский Государственный Университет, Институт Общей и

Неорганической Химии РАН, Институт Химической Физики РАН, Институт

Кристаллографии РАН, Институт Проблем Химической Физики РАН, Санкт-Петербургский

государственный Университет, Петербургский Институт Ядерной Физики.

**8**

Апробация работы:

Результаты работы доложены на Всероссийской школе-семинаре "Актуальные

проблемы современной неорганической химии и материаловедения" (Звенигород, 2004),

научном семинаре группы оптических и магнитных материалов научно-исследовательского

объединения Innovent (Йена, Германия, 23 ноября 2005 г.), конференции "Moscow

International Symposium on Magnetism" (Москва, 2005), VI Всероссийском семинаре

"Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении"

(Астрахань 2006), конференции "Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles

and nanocomposites" (С.-Петербург 2006), Международных конференциях студентов и

аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2004, 2005, 2006, 2007", летней школе-

конференции "Materials - Synthesis, Characterisation and Properties" (г. Бохум, Германия, 2006

г.), конференции E-MRS 2007 (Ницца, Франция, 2007).

Кроме того, данная работа отмечена грантами поддержки талантливых студентов,

аспирантов и молодых ученых МГУ имени М.В. Ломоносова (2006, 2007 г.) и стипендией

для молодых преподавателей и ученых МГУ, добившихся значительных результатов в

преподавательской и научно-исследовательской деятельности (2007 г.).

Публикации: Материалы диссертационной работы опубликованы в 26 работах, в том

числе в 4 статьях в научных журналах и 22 тезисах докладов на международных и

всероссийских научных конференциях.

Вклад автора в разработку проблемы: В основу диссертации положены результаты

научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2004-2007 г. Работа

выполнена на Факультете наук о материалах и на кафедре неорганической химии

Химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В.

Ломоносова. Работа проведена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных

Исследований (№ 03-03-32182-а и № 06-03-08157-офи) и Федерального агентства по науке и

инновациям (№ 2005-РИ-111.0/004/209).

В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты ФНМ МГУ

им. М.В. Ломоносова Чеботаева Г.С. и Лукацкая М.Р., у которых автор был руководителем

курсовых и научных работ. Исследование нанокомпозитов методом рассеивания

поляризованных нейтронов проводилось в исследовательском центре GKSS (г. Гестхахт,

Германия) совместно с Напольским К.С., Елисеевым А.А. и Н. Eckerlebe. Исследование

фазового состава наночастиц проводилось в синхротронном центре ESRF (г. Гренобль,

9

Франция) Напольским К.С., Елисеевым А.А. и Чернышевым Д.В., обработка и

интерпретация результатов проведена автором совместно с Чеботаевой Г.С.

Объем и структура работы: Диссертационная работа изложена на 118 страницах

машинописного текста, иллюстрирована 60 рисунками и 14 таблицами. Список цитируемой

литературы содержит 144 ссылки.

Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть,

результаты и их обсуждение), выводов, списка цитируемой литературы и приложения.\_\_

**Выводы**

1. Сопоставление методов внедрения прекурсоров в поры цеолитов и

мезопористых алюмосиликатов с использованием катионного обмена и пропитки

неполярными комплексами металлов показало, что внедрение комплексов более

предпочтительно из-за больших (до 13 масс. %) количеств внедряемого металла по

сравнению с одностадийным катионным обменом (до 2 масс. % металла). Многократный

катионный обмен не позволяет существенно улучшить функциональные свойства

нанокомпозитов вследствие уменьшения количества внедряемого металла при увеличении

числа стадий, а также выхода металла из пор матрицы.

2. Исследование влияние условий синтеза нанокомпозитов на основе цеолита

ZSM-5 на их магнитные свойства показало, что наилучшими магнитными свойствами

обладают образцы, синтезированные при умеренных температурах нагрева (300 °С для

Co/ZSM, 450 °С для Fe/ZSM). Максимальные значения коэрцитивной силы составляют

670 и 790 Э для Fe/ZSM и Co/ZSM, соответственно.

3. Показано, что при термической обработке системы "карбонил

металла/темплат/мезопористый алюмосиликат" происходит формирование

нанокомпозитов с температурой блокировки выше 300 К. Наибольшими значениями

коэрцитивной силы обладают образцы Co/MAS (235 Э) и Fe/MAS (390 Э), отожженные

при 300 °С и 400 °С, соответственно.

4. Методом малоуглового рассеивания поляризованных нейтронов найдена

корреляция между периодичностью магнитной структуры композитов на основе

мезопористых матриц и параметрами пористой структуры, что свидетельствует о

локализации магнитной фазы в порах матрицы.

5. Установлено, что в случае наночастиц кобальта в мезопористых матрицах

происходит необратимый переход от гексагональной фазы металла к кубической, что

сопровождается падением коэрцитивной силы нанокомпозитов на основе мезопористых

матриц в диапазоне 350-400 °С.

102

6. Исследование нанокомпозитов методами мессбауэровской спектроскопии,

рассеивания рентгеновского излучения и магнитометрии свидетельствуют о значительном

окислении (до 90 %) получаемых металлических наночастиц. Для нанокомпозитов на

основе мезопористых матриц определен фазовый состав образующихся оксидов ( у - РегОз

для Fe/MAS, СоО для Co/MAS).\_\_