

05;06

Магнитный пористый композитный материал: получение, свойства

© П.И. Перетяцько¹, Л.А. Куликов², И.В. Мелихов²,
Ю.Д. Перфильев², А.Ф. Паль^{1,3}, М.А. Тимофеев³,
С.А. Гудошников⁴, Н.А. Усов⁴

¹Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований,
Москва

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

³Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д.В. Скобельцина Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова

⁴Институт земного магнетизма и распространения радиоволн
им. Н.В. Пушкова РАН, Москва
E-mail: piper@triniti.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2015 г.

Сообщается о новом методе получения магнитных пористых композитных материалов с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в форме твердофазного горения. В процессе синтеза осуществлялось превращение входящих в исходную смесь немагнитных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в магнитные частицы Fe_3O_4 . Синтезированный материал представляет собой углеродную пористую матрицу с иммобилизованными в ней частицами Fe_3O_4 . С помощью электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений исследованы характеристики полученного материала, а также продемонстрированы его сорбционные свойства.

В последние годы большое внимание уделяется методам получения и дальнейшему освоению прикладных возможностей новых магнитных функциональных материалов, таких как наночастицы, пленки, феррожидкости, композиты и др. Важное место среди них занимают магнитные пористые композитные материалы (МПКМ) с широким спектром разнообразных физических и химических свойств, определяемых их структурой и составом. Упомянем здесь лишь об использовании МПКМ для сорбции, разделения и фильтрации в процессах, где именно магнитные свойства могут оказаться одним из доминирующих факторов

в осуществлении эффективных низкочастотных технологий. Согласно многочисленным публикациям, МПКМ ожидаемо перспективны, в частности, для ликвидации загрязнений водных акваторий при аварийных разливах нефти [1], для сорбции и утилизации попавших в воду радиоактивных материалов при авариях на ядерных объектах (пример Фукусимы) [2], а также для очистки воды от тяжелых металлов и других токсичных примесей [3].

Анализ различных методов получения МПКМ позволил предположить, что наиболее эффективной технологией их промышленного производства может оказаться метод, основанный на самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС), разновидностью которого является процесс твердофазного горения [4]. Так, например, авторами работы [5] при сжигании термитной смеси $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$ был синтезирован керамический пористый железосодержащий композит на основе матрицы Al_2O_3 .

Настоящая работа посвящена разработке нового метода получения неорганических МПКМ за счет осуществления высокоэкзотермических окислительно-восстановительных процессов во фронте горения пиротехнических составов, включающих в себя окислитель, горючее и порошок оксида железа. При этом интенсивное паро- и газовыделение из объема сжигаемого образца обеспечивает высокую пористость структуры получаемого материала. Быстрый нагрев (до $\sim 1500^\circ\text{C}$) и охлаждение дают возможность синтезировать иммобилизованные в пористой матрице частицы, в том числе метастабильные, с новыми функциональными свойствами.

Для проведения экспериментальных исследований исходные образцы были сформованы в виде таблеток диаметром 13 mm и толщиной 4 mm. Образцы представляли собой гетерогенную смесь, включавшую измельченный окислитель хлорат калия (бертолетова соль) $\approx 50\text{--}60\text{ mass\%}$ и органическое горючее—связующее (костный клей) $\approx 11\text{--}12\text{ mass\%}$. Кроме того, использовалась сера ($\approx 5\text{ mass\%}$), снижавшая начальную температуру воспламенения образца. Для стабильного горения в смесь добавлялся в качестве замедлителя процесса мелкодисперсный кварцевый песок (количество варьировалось от 0 до 17 mass%). Функциональные свойства получаемого при сжигании материала определялись массой вводимого в смесь субмикронного порошка немагнитного оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Были выбраны три рецептуры состава с содержанием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5, 10 и 17 mass% (образец А).

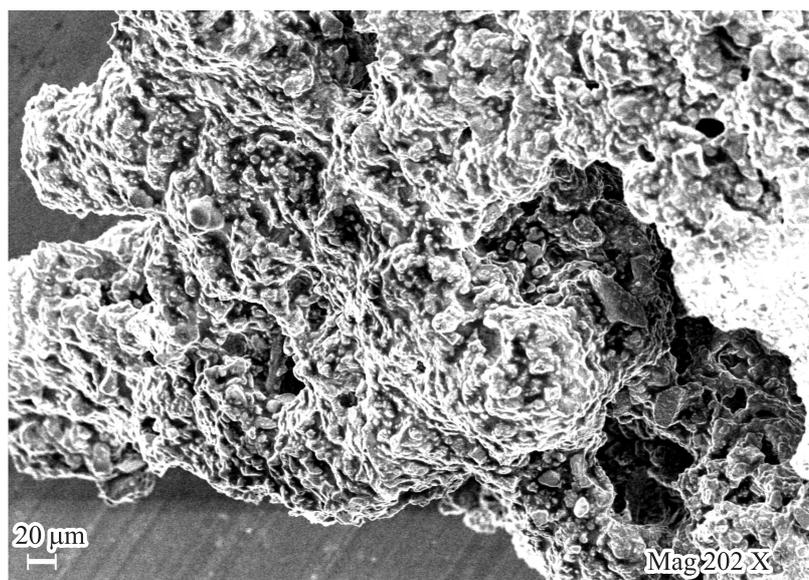


Рис. 1. Фотография фрагмента МПКМ, синтезированного из образца А.

Соответственно увеличению содержания оксида железа уменьшалось количество добавленного кварцевого песка.

Воспламенение таблетки производилось от постороннего источника тепла, локализованного на ее краю. Время полного горения таблетки составляло приблизительно 1 с. Как показало взвешивание, при сжигании около половины массы таблетки выделялось в виде газообразных продуктов реакции. Прежде всего важно отметить, что синтезированный в результате горения пористый твердый остаток каждой из трех исходных рецептур приобретал магнитные свойства. Таким образом, экспериментально осуществлен новый метод синтеза МПКМ [6]. На рис. 1 приведена полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа фотография фрагмента МПКМ (исходный образец А). Видно, что МПКМ имеет пронизанную порами губчатую структуру с высокоразвитой поверхностью. Характер такой структуры и морфология поверхности является следствием быстротекающих

процессов во фронте горения, сопровождающихся резким ростом давления газофазных продуктов в порах объема образца и выходу их на поверхность. Возникающие при этом деформации и напряжения при наличии термического удара приводят к нарушению сплошности материала. На рис. 1 видны также отдельные частицы, хаотично иммобилизованные в структурном каркасе. Рентгенофазовый анализ показал, что МПКМ состоит в основном из железа и кислорода, принадлежащих оксиду железа, и углерода, образовавшегося в результате сгорания органического горючего—связующего. Плотность полученных образцов МПКМ зависела от исходного состава таблеток, но не превышала $0.7\text{--}0.8\text{ g/cm}^3$.

Магнитные характеристики МПКМ определялись при комнатной температуре по измерениям петли магнитного гистерезиса с помощью вибромагнитометра. Образцы компактировались в виде цилиндра диаметром 0.85 mm и длиной 5 mm . Для исследованных образцов МПКМ предельные намагниченности были приблизительно пропорциональны массовому содержанию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5, 10 и 17 mass%) в исходных таблетках. Результат измерения намагниченности в полях до $\pm 5.5\text{ kOe}$ для образца А приведен на рис. 2. Его предельная намагниченность составляла $9\text{--}10\text{ emu/g}$.

Фазовый состав МПКМ, как и некоторых других специфических объектов, например наночастиц [7], оказалось удобно определять с помощью мессбауэровской спектроскопии. В качестве стандартного мессбауэровского источника был использован изотоп ^{57}Co в родиевой матрице. На рис. 3 представлен спектр МПКМ (образец А), полученный при комнатной температуре [8]. Анализ спектра показал, что он аппроксимируется суперпозицией четырех секстетов и двух дублетов в центральной части. Один секстет по параметрам относится к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а другие три — к Fe_3O_4 [9]. Наличие двух дублетов, по-видимому, можно отнести к парамагнитным формам Fe^{+3} и Fe^{+2} , обусловленным возможным присутствием в МПКМ суперпарамагнитных наноразмерных частиц Fe_3O_4 . Признаков каких-либо известных других оксидов железа, а также его карбидов или сульфидов, которые могли бы образоваться, судя по составу исходной таблетки, не было обнаружено. Содержание FeO_4 в железосодержащих компонентах образца, определявшееся по вкладу площадей линий магнетита в общую площадь спектра без учета различия факторов Мессбауэра, составляло $54\text{--}56\%$. Ранее в [10] аналогично было установлено, что в быстропротекающих процессах

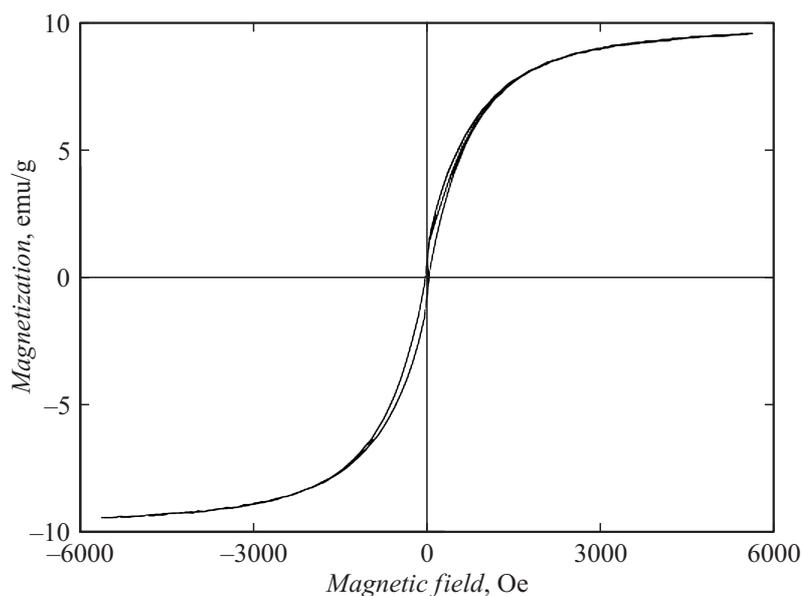
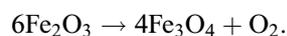


Рис. 2. Петля гистерезиса МПКМ, синтезированного из образца А, в полях ± 5.5 kOe.

лазерного синтеза нанопорошков магнитных оксидов железа из исходных частиц α - Fe_2O_3 даже в окислительной атмосфере получаются нанопорошки, имеющие меньшую степень окисления (Fe_3O_4). Как полагают авторы, при нагреве до ≈ 1500 К важную роль может играть разложение Fe_2O_3 в соответствии с реакцией



Поэтому естественно предположить, что в предлагаемом нами способе синтеза можно за счет выбора соотношения окислитель–горючее в исходном составе увеличить долю Fe_3O_4 в МПКМ и, соответственно, повысить величину намагниченности.

В работе были проведены тестовые испытания сорбции тонкого слоя нефти, покрывающего поверхность воды, измельченным в порошок образцом МПКМ. Диспергированный в слое нефти порошок проявлял

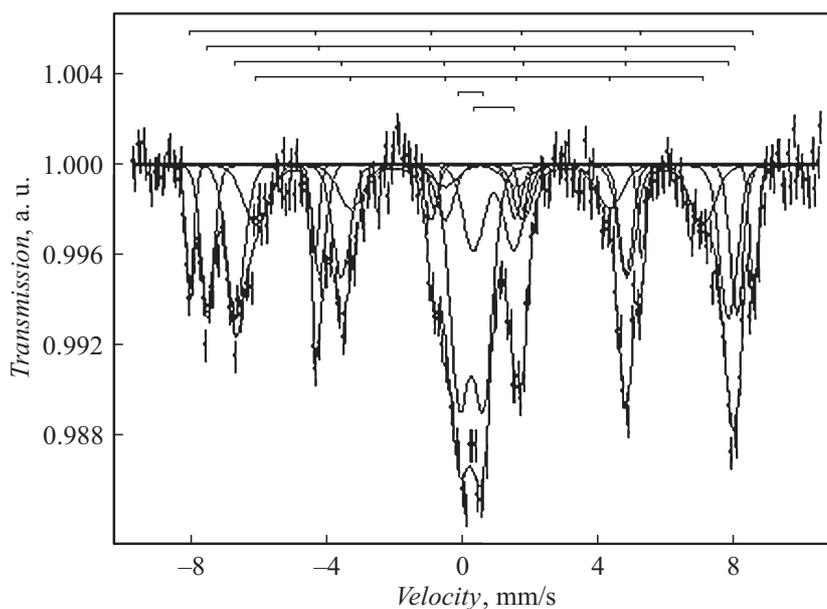


Рис. 3. Мессбауэровский спектр МПКМ, синтезированного из образца А (комнатная температура).

высокие олеофильные свойства. С помощью постоянного магнита такая дисперсия легко и эффективно собиралась и транспортировалась к стенке сосуда.

Таким образом, в настоящей работе предложен и реализован новый метод получения МПКМ, основанный на процессе твердофазного горения специально подобранных гетерогенных смесей. Полученные образцы МПКМ представляли собой углеродную матрицу, в которой были иммобилизованы частицы оксидов железа. При этом за счет быстропротекающих окислительно-восстановительных реакций во фронте горения осуществлялось превращение немагнитных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в магнитные частицы Fe_3O_4 . Высокая производительность метода получения МПКМ при низких затратах и возможность масштабирования до массового производства позволяют предложить его в качестве эффективного сорбента для многих практических применений.

Список литературы

- [1] *Yang S, Chen L, Mu L, Ma P.-C.* // J. Colloid Interface Sci. 2014. V. 430. P. 337–344.
- [2] *Ling L, Zhang W.-X.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 2788–2791.
- [3] *Yavuz C.T., Mayo J.T., Yu W.W., Prakash A., Falkner J.C., Yean S., Cong L., Shipley H.J., Kan A., Tomson M., Natelson D., Colvin V.L.* // Science. 2006. V. 314. P. 964–967.
- [4] *Мержанов А.Г.* Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998. 512 с.
- [5] *Lee C.C., Yoshikawa N., Taniguchi S.* // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 7004–7011.
- [6] *Куликов Л.А., Мелихов И.В., Перфильев Ю.Д., Паль А.Ф., Перепятько П.И., Гудошников С.А., Усов Н.А.* // VIII Международная научная конференция „Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества“. Тезисы докладов. С. 232. Иваново, 2014.
- [7] *Васильева Е.С., Толочко О.В., Семенов В.Г., Володин В.С., Kim D.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 1. С. 81–87.
- [8] *Куликов Л.А., Мелихов И.В., Перфильев Ю.Д., Паль А.Ф., Перепятько П.И.* // XIII Международная конференция „Мессбауэровская спектроскопия и ее применения“. Сборник материалов. С. 107. Суздаль, 2014.
- [9] *Oh S.J., Cook D.C., Townsend H.E.* // Hyperfine Interact. 1998. V. 112. P. 59–66.
- [10] *Осипов В.В., Платонов В.В., Уймин М.А., Подкин А.В.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 4. С. 117–123.