

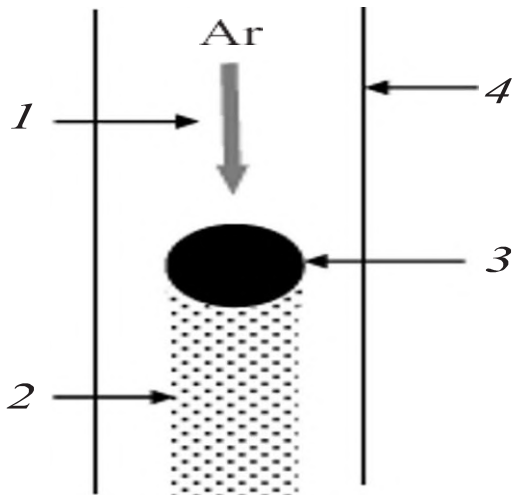
KARBONLA ƏHATƏ OLUNMUŞ DƏMİR VƏ NİKEL NANOHİSSƏCİKLƏRİN SİNTEZİ, QURULUŞU VƏ MAQNİT XASSƏLƏRİ

SEYFƏDDİN CƏFƏROV, BİLLURƏ HACIYEVA

Naxçıvan Dövlət Universiteti

Təqdim olunan iş karbonla əhatə olunmuş dəmir və nikel hissəciklərinə əsaslanan orta nüvə ölçüsü 5-20 nm arasında və karbon qabığının qalınlığı təxminən 2 nm olan nanokompozitlər qaz fazalı sintez yolu ilə əldə edilmişdir. X-şüalarının difraksiya analizi, ötürücü elektron mikroskopiyası və Mössbauer spektroskopiyasından istifadə etməklə müəyyən edilmişdir ki, butanda əldə edilən dəmir nanokompozitlər karbon qabığından əlavə, aşağıdakı fazaları əlavə edir: dəmir karbid (sementit), α -Fe və γ -Fe. Fe/C nanokompozitinin faza tərkibi otaq temperaturunda təxminən 100 emu/q olan maqnitləşmə qiyməti ilə əlaqələndirilir. Karbon mənbəyi kimi butanın metanla dəyişdirilməsi nanohissəciklərin fərqli vəziyyətinə gətirib çıxarır: karbon örtüyü əmələ gəlmir və sonradan hava ilə təmasda hissəcik səthində Fe_3O_4 oksid qabığı əmələ gəlir. Butanda əldə edilən nikel əsaslı nanokompozitlər saf nikeldən əlavə, metal nüvədə metastabil həddindən artıq doymuş Ni(C) bərk məhlulu və karbon örtüyü də var. Ni(C) bərk məhlulu həm sintez zamanı, həm də sonrakı yumşalma zamanı parçalanma bilər və parçalanmanın tamlığı və dərəcəsi sintez rejimindən və nikel nanohissəciklərinin ölçüsündən asılıdır. Ölçü nə qədər kiçik olsa, dərəcə bir o qədər böyük olar. Nanokompozitlərinin maqnitləşməsi bir neçə töhfə ilə müəyyən edilir - maqnit Ni(C) bərk məhlulunun mövcudluğu və qeyri-maqnit karbon örtüyünün töhfəsi və maqnitləşməyə bəzi töhfələr nanohissəciklərin superparamaqnit davranışı ilə bağlı ola bilər.

Karbon qabığında (metal-karbon nanokompozitləri) kapsullaşdırılmış metal nanohissəciklər onların mühəndislik üçün yeni materialların yaradılmasında tətbiqi perspektivləri ilə əlaqədar böyük maraq doğurur. Karbonla örtülmüş 3d-metal nanohissəciklərinin sintezinin müxtəlif üsulları (qövs üsulu, karbonillərin parçalanması, öz-özünə alovlanan sintez və s.) haqqında məlumatları özündə əks etdirən bir neçə nəşri qeyd etmək olar [1-6]. Kratçmer üsulu ilə karbonla əhatə olunmuş nanohissəciklərin, o cümlədən maqnit hissəciklərinin hazırlanmasına dair ilk işləri qeyd etməmək mümkün deyil [6-8]. Nikel və dəmirə əsaslanan metal nanohissəciklər tez-tez karbon nanoborucuqlarının (CNTs) böyüməsi üçün katalizator kimi istifadə olunur [9].



Şəkil 1. Nanotozların qaz fazalı sintezinin sxemi. 1-Ar bufer qazının axını (1-ci zona), 2-hissəciklərin soyuması və kondensasiyası zonası, 3-aşırı qızmış metal damcısı, 4-kvars borusu.

Bu işin məqsədi qaz fazalı sintez üsulu ilə müxtəlif karbohidrogenlər (butan, metan) mühitində alınmış Fe/C və Ni/C nanokompozitlərinin quruluşunu və

maqnit xassələrini öyrənməkdən ibarət olmuşdur. İşdə Mössbauer spektroskopiyası, yüksək ayırdetməli ötürücü elektron mikroskopiya və rentgen faza analizi üsullarından istifadə edilmişdir.

Karbon qabığı ilə örtülmüş dəmir və nikel nanohissəciklərini əldə etmək üçün orijinal dəyişdirilmiş qaz faza quruluşundan istifadə edilmişdir ki, bu da ərimiş metalın induksiya ilə qızdırılması və buxarlanması və metal buxarının kondensasiyası ilə dayandırılmış vəziyyətdə əriməni həyata keçirməyə imkan verir (inert axın).

Karbohidrogenləri olan Ar qazının (məsələn, metan və ya butan) sintez üsulu [10]-də ətraflı təsvir edilmişdir. Sintez sxemi şəkil 1-də göstərilmişdir.

Metan və butan karbon-hidrogen bağının dissosiasiya enerjisində fərqlənir [9] və buna görə də, müxtəlif karbohidrogen mühitlərində əldə edilən nanokompozitlərin struktur vəziyyətində fərqlər gözləmək olar. Tərkibində karbohidrogen olan mühitdə metal klasterlərinin kondensasiyasının həcmli xarakteri karbonla əhatə olunmuş demək olar ki, sferik metal nanohissəciklərin istehsalını təmin edir. Qalınlıq və mükəmməllik metal nüvənin üzərindəki karbon təbəqəsi Ar tampon qazında karbohidrogenlərin konsentrasiyası və karbohidrogenin buxarlandırıcı zonaya verilməsi yolu ilə müəyyən edilir. İşdə müxtəlif rejimlərdə alınan üç növ dəmir-karbon kompozitləri tədqiq edilmişdir: 1 nömrəli rejimdə butan və metandan istifadə etməklə və 2 nömrəli rejimdə butan istifadə edərəkən (cədvəl 1). Ni/C əsasında nanokompozitlər birinci və ikinci rejimlərdə butandan istifadə etməklə əldə edilmişdir. Arqon-metan mühitində sintez edilmiş Fe/C nanokompozitləri metan arqonla birlikdə daxil edildikdə birinci rejimə uyğun olaraq alınmışdır. 1-ci zonaya. Ni/C əsasında nanokompozitlər birinci və ikinci rejimlərin Fe/C sintezində istifadə olunanlara oxşar şəraitdə əldə edilmişdir. Nanokompozitlərin sintezi rejimləri, nanohissəciklərin orta ölçüləri və nümunə təyinatları cədvəl 1-də verilmişdir.

Müxtəlif karbohidrogen mühitlərdə (butan, metan) nanokompozitlərin alınması üsulları, nanohissəciklərin orta ölçüləri və onların təyinatı. Bufer qazının təzyiqi Ar 70 Torr, sürət — 5,9 m

Nanokompozitlərin nümunələri	Sintez rejimi 1		Sintez rejimi 2
	Butanın zonaya daxil olması 1	Zonaya metanın yeridilməsi 1	Butanın zonaya daxil olması 2
Fe@C (Ni+3 wt.% ⁵⁷ Fe)@C	Fe@C(5 nm)Bu- 1Ni@C(5 nm)Bu-1	Fe@C(25 nm)Mt-1 —	Fe@C(20 nm)Bu- 2Ni@C(15 nm)Bu-2

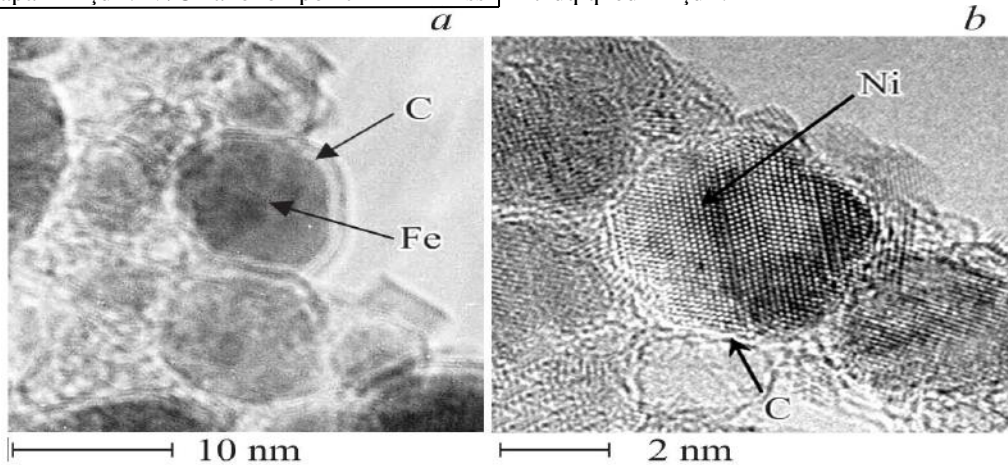
Sintez edilmiş nanokompozitlərin ölçüləri və strukturu karbohidrogenin növü, onun yeridilməsi üsulu (şəkil 1-də birinci və ikinci zonalar), həmçinin Ar bufer qazının təzyiqi və onun buxarlandırıcısının yanında axın sürəti ilə idarə olunur. Nanokompozitlərin qızdırılması zamanı metal və karbonun kəmiyyət nisbəti termogravimetrik üsulla havada müəyyən edilmişdir. Bu halda, karbon CO₂-ə qədər oksidləşdi və metal nüvə daha yüksək oksidə - nikelde NiO-ya, dəmirdə isə Fe₃O₄ və ya Fe₂O₃-ə qədər oksidləşdi. Biz oksidin növünü təyin etmədik, çünki onların kimyəvi tərkibinin yaxınlığına görə ilkin kompozitdə karbonun miqdarının təyin edilməsində xəta 2 wt%-dən çox deyil.

Fe@C kompozitlərinin Mössbauer tədqiqatları Fe⁵⁷ izotopunun təbii tərkibinə malik dəmirdən istifadə etməklə aparılmışdır. Ni/C nanokompozitlərinin Möss-

bauer spektrini əldə etmək üçün nanokompozitin əldə edildiyi nikel ilkin olaraq 3 ağırlıq % miqdarında Fe⁵⁷ izotopu ilə aşqarlanmışdır. Mössbauer spektrləri 300 K temperaturda rezonans detektoru ilə udma həndəsəsində MS-2201 γ -şüalanma mənbəyi elektrodinamik spektrometrindən istifadə edilməklə qeydə alınmışdır.

50 mKu aktivliyə malik Co⁵⁷ (Cr) izotopu. Eksperimental spektrlərin riyazi emalı MS TOOL proqram təminatından istifadə etməklə həyata keçirilmişdir [10]. Fe/C və Ni/C kompozitlərinin maqnitləşmə əyriləri 77K-də 35 T-ə qədər impulsu sahələrdə, həmçinin 300 və 2 K-də 50-ə qədər olan sahələrdə SQUID maqnitometrindən istifadə etməklə tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin struktur və morfoloji təhlili yüksək ayırdətəməli ötürücü elektron mikroskopiyaya (HRTEM) tədqiq edilmişdir.



Şəkil 2. Bütəndə alınmış karbonla əhatə olunmuş Fe/C(5 nm)Bu-1 (a) və nikel Ni/C(5 nm)Bu-1 (b) nanohissəciklərinin yüksək ayırdətəməli elektron mikroskopiyası

Şəkildən görüldüyü kimi. 2a, 2b, karbon qabığı da daxil olmaqla orta hissəcik ölçüsü verilmiş sintez şərtləri altında təxminən (5-10) nm-dir. Dəmir və nikel hissəcikləri üzərində bir neçə karbon təbəqəsini aydın şəkildə ayırd etmək olar (şəkil 2, a, b). Debay-Şerrer metodundan istifadə edərək nikel nanohissəciklərinin koherent səpilmə bloklarının ölçülərinin qiymətləndirilməsi onlara yaxın hissəcik ölçülərinin dəyərlərini verir ki, bu da hər bir hissəciyin bir kristal olduğunu göstərir. Bəzən nikel hissəciklərində əkilzər müşahidə olunur (şəkil 2). Məlumdur ki, belə nanoobyektlərin fiziki xassələri toplu vəziyyətdən köklü şəkildə fərqlənməlidir [8]. Belə ki, ölçüsü təxminən 1 nm olan nanohissəciklər maye kimi potensiala malik olmalıdır [9, 10] və onların xassələri, əsas material sabitlərinin dəyərlərinin qorunduğu fərziyyəsi ilə artıq təsvir edilə bilməz Bəlkə də səbəb kiçik ölçülərlə yanaşı, 300 K-də maqnitləşmə

prosesinə müxtəlif təbiətli maqnit qarşılıqlı təsirlərinin (qeyri-homogen mübadilə, yerli anizotropiya və s.), bunlardan fərqli olaraq super paramaqnetizm 2 K-də saxlanılır.

Yalnız superparamaqnetizm modelində 300 K-da maqnitləşmə əyrisini çəkməklə biz onun rolunu süni şəkildə çox qiymətləndiririk ki, bu da 2 K üçün eksperimental əyri ilə uyğunsuzluğa səbəb olur. Bundan əlavə, aşağıda faza tərkibinin təhlilindən görüldüyü kimi, bir neçə ferromaqnit fazalar nəzərdən keçirilən hissəciklərdə mövcuddur; buna görə də, bəzi effektiv anizotropiya ilə tək bir maqnit fazasını qəbul edən belə konstruksiyalar fərqlənilir. Maqnitləşməsinin doyma qiymətinin 2 K-da maqnitləşmə əyrisindən Fe/C kompozitlərinin maqnitləşməsinin doyma qiymətindən 110emu/q-dan bir qədər çox olduğunu görmək olar. Termogravimetriyanın nəticələrinə görə, belə kompo-

zidlərdə karbon miqdarı təxminən 30% təşkil edir. Qalan hər şey α -dəmirə aid edilsə, belə bir kompozitin maqnitləşməsinin doyması 152 emu/q olmalıdır. Bu uyğunsuzluğun səbəbi α -dəmirin anizotropiyasından qaynaqlanan özünəməxsus bir xüsusiyyətə malik olmasıdır.

NƏTİCƏ

1. Karbon tərkibli mühitdə (butan) qaz fazalı sintez metodundan istifadə etməklə, orta hissəcik ölçüsü 5-20nm diapazonda karbonla əhatə olunmuş dəmir Fe/C və nikel Ni/C əsasında nanokompozitlər və karbon

qabıqlarının qalınlığı təxminən 2 nm-dir. Metanda əldə edilən dəmir hissəciklərinin orta ölçüsü 25 nm-dir.

2. X-şüalarının difraksiya analizi və Mössbauer spektroskopiyasından istifadə etməklə müəyyən edilmişdir ki, faza Bütanda karbonla əhatə olunmuş dəmir nanokompozitlərinin tərkibi dəmir karbidlərindən (sementit), α -Fe və γ -Fe və, ehtimal ki, Fe-C bərk məhlulundan ibarətdir.

3. Metanda sintez edilmiş Fe/C dəmir nanokompozitlərinin Mössbauer, elektron mikroskopu və rentgen şüalarının difraksiya tədqiqatları göstərir ki, kompozit α -Fe və γ -Fe, sementit Fe₂C və nazik Fe₃O₄ oksid pilyonkasından ibarətdir.

-
- [1] B. David, N. Pizúrová, O. Schneeweiss, P. Bezdička, I. Morjan, R. Alexandrescu. J. Alloys Comp. 2004, 378, 112.
- [2] I.H. Zhang. J. Phys.. Solids, 1999, 60, 1845.
- [3] M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, S. Cudzilo, W. Kiciński. Diamond Related Mater. 2007, 16, 225.
- [4] Z.H. Wang, Z.D. Zhang, C.J. Choi, B.K. Kim. J. Alloys Comp., 2003, 361, 289.
- [5] X.L. Dong, Z.D. Zhang, Q.F. Xiao, X.G. Zhao, Y.C. Chuang, S.R. Jin, W.M. Sun, Z.J. Li, Z.X. Zheng, H. Yang. J. Mater. Sci., 1998, 33, 1915.
- [6] Ping-Zhan Si, Zhi-Dong Zhang, Dian-Yu Geng, Cai-Yin You, Xin-Guo Zhao, Wei-Shan Zhang. Carbon, 2003, 41, 247.
- [7] H. Tokoro, S. Fujii. J. Appl. Phys., 2006, 99, 08Q512.
- [8] S.A. Majetich, J.O. Artman, M.E. VcHenry, N.T. Nuhfer, S.W. Staley. Phys. Rev., 1993, B 48, 16 845. J. Henry, J. Scott, S.A. Majetiich
- [9] A.E. Ермаков, М.А. Уймин, Е.С. Локтева, А.А. Мысик, С.А. Качевский, А.О. Туракулова, В.С. Гавико, В.В. Лунин. ЖФХ, 2009, 83, 1.
- [10] V.R. Galakhov, A.S. Shkvarin, A.S. Semenova, M.A. Uimin, A.A. Mysik, N.N. Shchegoleva, A.Ye. Yermakov, E.Z. Kurmaev. J. Phys. Chem., 2010, C 114, 22 413.