

УДК: 546.711:538.214

## НОВЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ: МЕТАЛЛОСодЕРЖАЩИЙ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

© 2004 г. М. С. Коробов\*, Г. Ю. Юрков\*, А. В. Козинкин\*\*, Ю. А. Кокшаров\*\*\*,  
И. В. Пирог \*\*, С. В. Зубков\*\*, В. В. Китаев\*\*, Д. А. Сарычев\*\*, В. М. Бузник\*\*\*\*,  
А. К. Цветников\*\*\*\*\*, С. П. Губин\*

\*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук, Москва

\*\*Научно-исследовательский институт физики Ростовского  
государственного университета, Ростов-на-Дону

\*\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

\*\*\*\*Институт катализа СО Российской академии наук, Новосибирск

\*\*\*\*\*Институт химии ДО Российской академии наук, Владивосток

Поступила в редакцию 05.08.2003 г.

Разработан метод получения изолированных наночастиц железа на поверхности наногранул ультрадисперсного политетрафторэтилена (УДПТФЭ). Состав, электронное и атомное строение наночастиц исследованы методами ТЭМ, EXAFS, рентгеновской эмиссионной и мессбауэровской спектроскопии. Показано, что наночастицы имеют сложный состав и строение. В наночастицах присутствует фаза металлического  $\alpha$ -Fe (15%). Основной фазой является карбид железа (48%). Осажденные на поверхность УДПТФЭ наночастицы взаимодействуют с атомами фтора, образуя химические связи железо–фтор, соответствующая фаза  $FeF_2$  составляет 12%. Поверхностные атомы железа, не взаимодействующие с фтором, окисляются атомами кислорода, образуя фазу  $Fe_2O_3$  (25%). Предложена модель строения наночастиц.

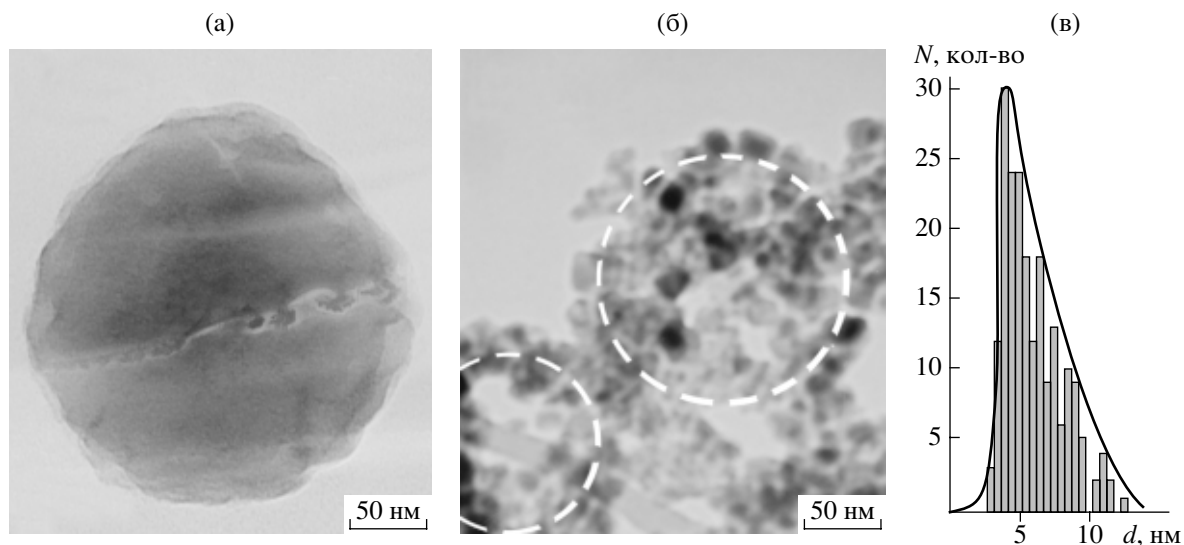
### ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физико-механические и трибо-технические свойства позволяют широко применять политетрафторэтилен (ПТФЭ) в узлах трения без смазки, для работы в вакууме и газовой среде в широком интервале температур. ПТФЭ характеризуется высокой морозостойкостью, он не теряет функциональных качеств даже при температуре жидкого гелия (4 К). ПТФЭ обладает самым низким коэффициентом трения в условиях сухого трения среди с других полимеров. ПТФЭ практически не растворим ни в одном из растворителей при обычных температурах, имеет чрезвычайно высокую вязкость расплава, поэтому его переработку приходится вести методами, сходными с процессами порошковой металлургии и получения керамики. Однако большой срок службы в агрессивных средах делает оправданным использование ПТФЭ, особенно в специальных областях новой техники. ПТФЭ широко применяют в радио- и электротехнике в качестве изоляционного материала [1] для проводов, кабелей, конденсаторов, трансформаторов и устройств, работающих в коррозионных средах, а также при низких и высоких температурах. Его используют в качестве антикоррозийного и антиадгезионного материала, а также в качестве материала для изготовления подшипников, работа-

ющих без смазки в агрессивных средах. Необходимо отметить, что среди фторсодержащих материалов он явный фаворит по разнообразию приложений [2]: атомная энергетика, химическая промышленность, авиация и космонавтика, микроэлектроника, электротехника, медицина. Общее производство ПТФЭ составляет более 60000 т в год.

В то же время необходима разработка методов модифицирования ПТФЭ для повышения его износостойкости при высоких удельных нагрузках и скоростях скольжения, характерных для работы в узлах трения современных машин и технологического оборудования. Чаще всего эти задачи пытаются решать путем введения в ПТФЭ наполнителей [3]. Для комплексного улучшения свойств материала в матрицу ПТФЭ одновременно вводят несколько наполнителей, выполняющих различные функции и оказывающих влияние на механические и антифрикционные свойства композита; как правило, вводимые порошки наполнителей имеют размеры частиц 50–500 мкм; процесс изготовления включает прессование с последующим свободным спеканием, что приводит к существенным изменениям надмолекулярной организации полимера в композите.

Введение в состав ПТФЭ наполнителей позволяет значительно улучшить его механические свойства, теплопроводность и износостойкость. Однако



**Рис. 1.** ПЭМ-фотографии наночастицы УДПТФЭ ( $d \approx 200$  нм) (а), наночастицы УДПТФЭ, покрытой железосодержащими наночастицами ( $d \approx 6.4$  нм) (б), диаграмма распределения частиц по размерам (в).

это, как правило, достигается за счет высокой степени наполнения полимера (от 20 до 50 мас. %), что существенно изменяет другие свойства материала; потеря эластичности делает такие материалы пригодными для герметизирующих устройств и уплотняющих элементов. Для триботехнических задач необходимо, чтобы вводимые наполнители не препятствовали образованию жидкокристаллического состояния и не вызывали ограничения подвижности и ориентации молекулярных цепей полимера.

В [4] исследованы состав и строение железосодержащих наночастиц, стабилизированных в матрице ФТ-40 – сополимере этилена и тетрафторэтилена. Установлено [4], что происходит дефторирование ПТФЭ наночастицами железа с образованием наночастиц сложного состава, содержащих в основном при концентрациях Fe до 20 мас. % дифторид железа, а при концентрациях свыше 30 мас. % – карбид железа.

Представляет особый интерес получение металлсодержащих наночастиц, стабилизированных такой устойчивой к агрессивным средам матрицей как ПТФЭ.

Физические и химические свойства компактного ПТФЭ не позволяют провести стабилизацию металлсодержащих наночастиц в его объеме. Поэтому мы обратили внимание на ультрадисперсный ПТФЭ (УДПТФЭ) [5, 6]. УДПТФЭ представляет собой гранулы ПТФЭ с размером от 100 до 500 нм (рис. 1а).

Наблюдаемые различия в составе, электронном и атомном строении наночастиц в зависимости от типа стабилизирующей полимерной матрицы [4, 7, 8] побудили нас исследовать в настоящей

работе состав и строение железосодержащих наночастиц на поверхности УДПТФЭ.

Нами разработан общий метод стабилизации наночастиц различного состава на поверхности наногранул ПТФЭ. В данной работе подробно исследованы магнитные Fe-содержащие наночастицы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нового полимерного материала проводили с использованием стандартной методики получения композиционных материалов “Класпол” [9]. Однако было обнаружено, что наногранулы УДПТФЭ вследствие их малого размера образуют “кипящий слой” на поверхности нагретого минерального масла. Такое свойство УДПТФЭ было использовано нами для его нанометаллизации [10]. Исследуемый образец получали разложением карбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в дисперсной системе ПТФЭ – очищенное веретенное масло в атмосфере аргона при  $280^\circ\text{C}$ . Скорость подачи газа регулировалась таким образом, чтобы обеспечить быстрое и полное удаление лигандов и растворителя из реактора. После отмывки масла бензолом в аппарате Сокслетта образец высушивали в вакууме и хранили до начала исследований на воздухе. Полученный материал представлял собой порошок черного цвета, элементный анализ которого показал содержание 4.095 мас. % Fe.

Размеры железосодержащих наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на установке JEM-100В фирмы JEOL. Для этого исследуемый материал подвергали УЗ-диспергированию в этиловом спирте и каплю полученной суспензии наносили на углеродную подложку.

Рентгеновские эмиссионные  $FeK_{\beta_1\beta_2}$ - и  $FeK_{\beta_3}$ - спектры получали по методике [4].

EXAFS-спектры Fe K-края поглощения образца снимали в режиме на прохождение на EXAFS-спектрометре Сибирского синхротронного центра (г. Новосибирск). Рентгеновское излучение генерировалось накопительным кольцом, работающим при энергиях электронного пучка 2ГэВ и токе 80 мА и разлагалось в спектр двухкристальным монохроматором Si (111). Интенсивности падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения регистрировались ионизационными камерами, наполненными аргоном. Толщина образца подбиралась таким образом, чтобы интенсивность прошедшего рентгеновского излучения уменьшалась в 2.5–3 раза. Обработку EXAFS-спектров выполняли по стандартной методике с использованием программного комплекса UWXAFS [11].

Мессбауэровские спектры получали на спектрометре MS-1104Em при 90 К и комнатной температуре, источник  $^{57}Co$  в матрице хрома. Изомерные сдвиги определяли относительно спектра нитропрусида железа. Подгонка была проведена с помощью программы обработки мессбауэровских спектров UNIVEM-MS.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на радиоспектрометре VARIAN E4 в X-диапазоне (рабочая частота  $\approx 9.15$  ГГц) с азотной термоприставкой E-257 в интервале 295–360 К. Температура измерялась с помощью платинового сопротивления ЧЭПТ-50 (ВНИИФТРИ) с точностью  $\pm 1$  К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Синтез.** Образование “кипящего слоя” наногранулами УДПТФЭ способствует равномерному распределению образующихся наночастиц на поверхности наногранул. Это связано с тем, что по мере увеличения количества металлсодержащих наночастиц на поверхности масса наногранул возрастает и они переходят из “кипящего слоя” в масло, выходя, таким образом, из дальнейшей реакции.

**Размеры частиц и топография поверхности глобул УДПТФЭ.** Для подтверждения наличия наночастиц в исследуемом материале была использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (рис. 1). На рис. 1а представлена ПЭ-фотография суспензии наногранул исходного УДПТФЭ. Суспензия частиц исходного УДПТФЭ состоит из наногранул сферической формы с достаточно широким распределением по размерам в интервале от 100 до 500 нм. В электронном пучке они выглядят почти прозрачными сферами с нечетко выраженной границей. После реакции наблюдаются гранулы примерно тех же разме-

ров, что и в исходном порошке УДПТФЭ. Характерно, что все гранулы УДПТФЭ после реакции содержат на поверхности темные сферические образования; “пустых” гранул не наблюдается.

На одной из таких гранул был проведен анализ распределения частиц по поверхности (рис. 1б, 1в).

Показано, что средний размер металлических частиц, находящихся в исследуемом образце, составляет 6 нм при среднем отклонении 28%. Частицы достаточно равномерно распределены по поверхности наногранулы УДПТФЭ.

**Мессбауэровская спектроскопия.** Мессбауэровские спектры исследуемого образца при комнатной температуре и 90 К приведены на рис. 2. По результатам подгонки этих спектров на совокупность дублетов и секстетов в табл. 1 представлены основные характеристики резонансных линий и процентное содержание фаз, соответствующих этим линиям.

Мессбауэровские спектры как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота представляют собой суперпозицию 4 секстетов и 2 дублетов, что свидетельствует о многофазности металлсодержащих наночастиц. Понижение температуры образца от комнатной до 90 К не приводит к перераспределению площадей между магнитной и парамагнитной частями спектра. При этом естественно увеличивается площадь под всем спектром. Магнитная часть спектра хорошо описывается наличием секстета с параметрами поля и изомерного сдвига, характерными для металлического железа (15%), и тремя секстетам с параметрами поля и изомерного сдвига, близкими к таковым карбида железа  $Fe_5C_2$  (48%). Некоторое уменьшение величины поля, наблюдаемое для первого секстета в этой группе (16720 кА/м), совпадающее с величиной  $H$  для

**Таблица 1.** Параметры мессбауэровских спектров исследуемого образца

T, К	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	H, кА/м	$\Gamma_{\text{эксп}}$ , мм/с	Площадь, %
300	0.26	0.00	26411.2	0.26	15
	0.47	0.00	16747.2	0.48	24
	0.47	0.00	15152.8	0.44	15
	0.47	0.00	9258.4	0.54	10
	0.61	0.98	–	0.45	24
	1.62	2.75	–	0.35	12
90	0.39	0.00	27302.4	0.33	15
	0.59	0.00	19886.4	0.50	24
	0.59	0.00	18295.2	0.50	13
	0.59	0.00	10912.8	0.58	11
	0.70	1.07	–	0.59	25
	1.76	2.90	–	0.35	12

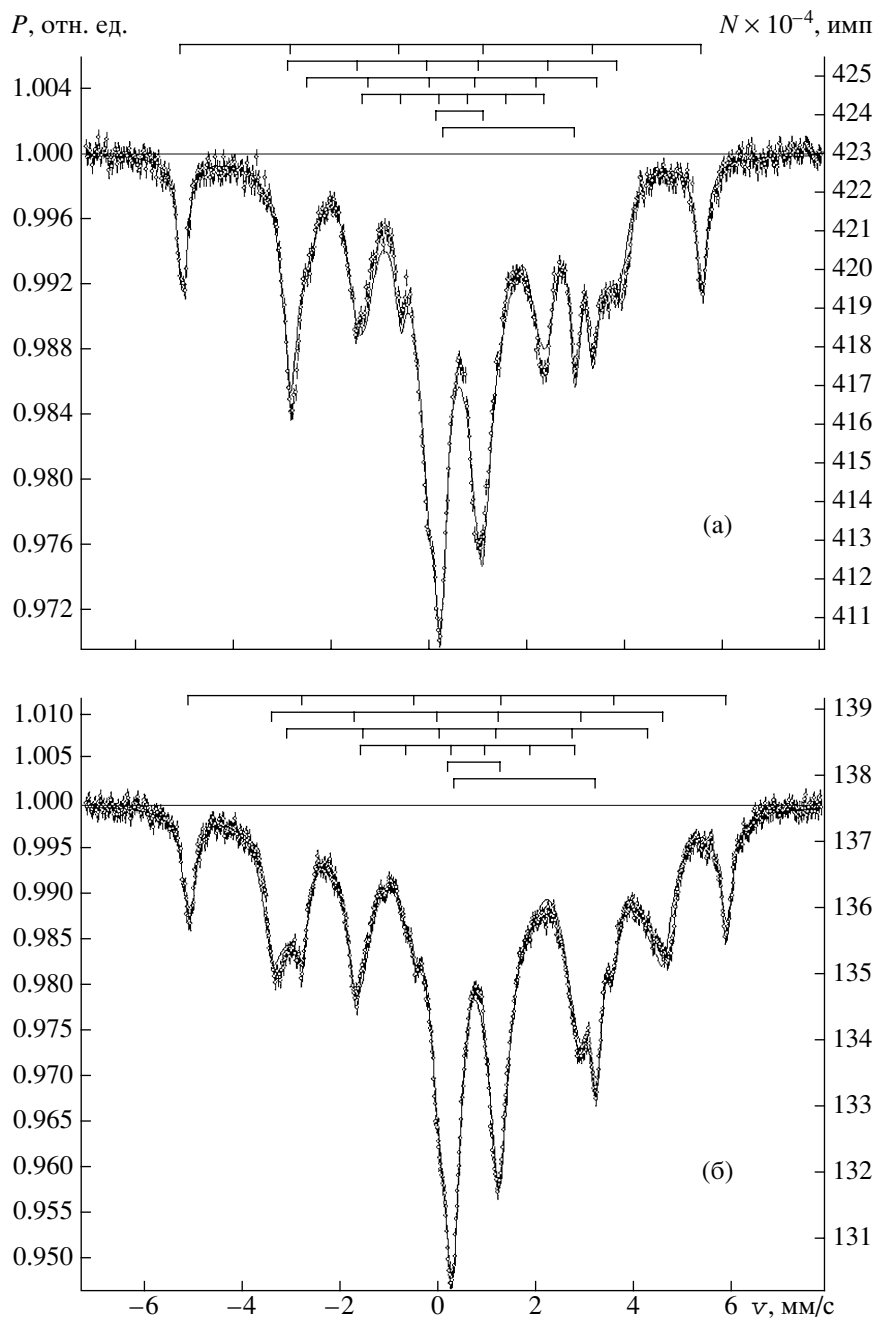


Рис. 2. Мессбауровские спектры для образца Fe + УДПТФЭ при 298 (а) и 90 К (б).

$\text{Fe}_3\text{C}$  и меньше, чем 17760 кА/м для  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , а также некоторые различия в величинах изомерного сдвига (**ИС**) и квадрупольного расщепления (**КР**) возможны для наноразмерных систем в связи с разупорядоченной структурой. Последнее, как будет показано ниже, хорошо согласуется с данными рентгеновской эмиссионной и EXAFS-спектроскопии.

Наблюдаемые дублеты по своим характеристикам могут быть отнесены как к двухвалентному, так и к трехвалентному железу, соответствен-

но 12 и 25%. Эти результаты могут быть проинтерпретированы по-разному. С одной стороны, микрофотографии ПЭМ указывают на то, что исследуемые наночастицы изолированы друг от друга и расположены на поверхности наногранул, поэтому следует ожидать, что именно в области соприкосновения наночастиц с поверхностью наногранул УДПТФЭ может образоваться фаза двухвалентного железа  $\text{FeF}_2$ . Доля таких атомов железа невелика, поэтому интенсивность фазы дифторида железа должна быть небольшой, что в

**Таблица 2.** Основные характеристики  $FeK_{\beta_1\beta'}$ -,  $FeK_{\beta_5}$ -спектров исследуемого образца и стандартных соединений

Образец и стандарты	$E_{max}$ , эВ	$E_{ц.т}$ , эВ	$\Delta E$ , эВ	$\gamma$ , эВ	$A$	$E_{max}$ , эВ	$\Delta E$ , эВ	$\gamma$ , эВ
	$FeK_{\beta_1\beta'}$ -спектры					$FeK_{\beta_5}$ -спектры		
Fe + УДПТФЭ	7058.2	7055.0	0.2	4.2	1.2	7106.4	-1.6	10.1
$\alpha$ -Fe	7058.0	7054.6	0.0	4.0	1.2	7108.0	0	6.3
$Fe_3C$	7057.8	7054.5	-0.2	4.5	1.2	7106.3	-1.7	7.2
$Fe_2O_3$	7058.9	7054.6	0.9	5.2	1.5	7106.5	-1.5	11.2
$FeF_2$	7058.9	7054.4	0.9	5.0	1.5	7105.8	-2.2	6.5

Примечание.  $E_{max}$  и  $E_{ц.т}$  – энергетическое положение максимумов и центров тяжести спектров,  $\Delta E$  – сдвиг максимумов спектров относительно  $E_{max}$  в металлическом железе,  $\gamma$  – ширина,  $A$  – индекс асимметрии на половине высоты спектров.

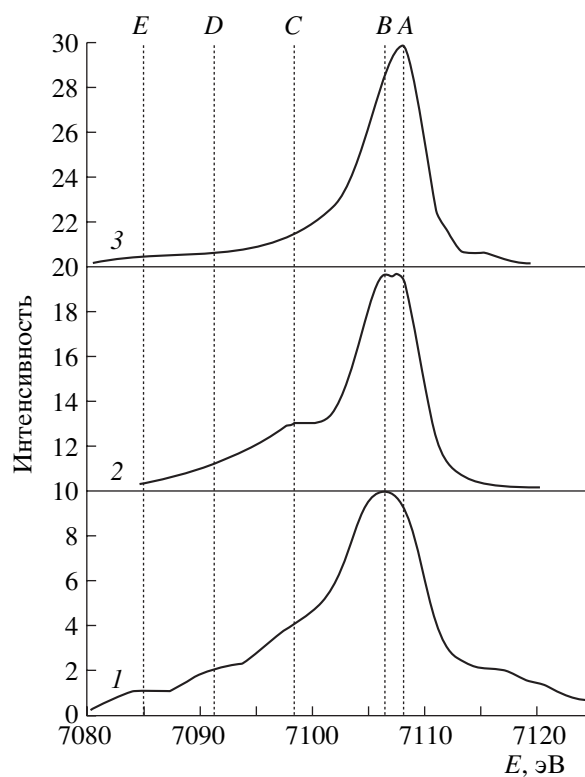
общем согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии (12%). Из известных и близких по параметрам мессбауэровских спектров фаз трехвалентного железа наиболее подходит  $Fe_2O_3$ . Однако еще раз заметим, что прямые доказательства химического взаимодействия атомов железа с атомами фтора или кислорода в мессбауэровских спектрах отсутствуют. Наличие такого взаимодействия можно проследить из анализа рентгеновских эмиссионных  $FeK_{\beta_5}$ -спектров исследуемых наночастиц.

**Рентгеновская эмиссионная спектроскопия.** Характер химической связи атомов железа с атомами окружения исследовали по рентгеновским эмиссионным  $FeK_{\beta_5}$ -спектрам, а число неспаренных  $3d$ -электронов, локализованных на атомах железа, по  $FeK_{\beta_1\beta'}$ -спектрам. Напомним, что  $FeK_{\beta_5}$ -спектры возникают в результате переходов валентных  $p$ -электронов железа на  $1s$ -вакансию и в них проявляются уровни молекулярных орбиталей (МО) лигандов или атомных орбиталей (АО) атомов, окружающих атом железа, что позволяет использовать данные спектры при решении качественных структурных задач [4, 7, 8, 12, 13].  $FeK_{\beta_1\beta'}$ -спектры возникают в результате переходов не принимающих участия в химической связи  $3p$ -электронов железа на  $1s$ -вакансию и, согласно [4, 14], энергетическое положение  $K_{\beta_1}$ -максимума может служить для оценки числа неспаренных  $3d$ -электронов ( $n_e$ ), локализованных на атомах железа.

Основные характеристики спектров исследованного образца Fe + УДПТФЭ и некоторых стандартных соединений сведены в табл. 2. Сначала проведем интерпретацию  $FeK_{\beta_5}$ -спектра образца (рис. 3). Как видно из рис. 3, спектр исследуемого образца существенно отличается от спектра  $\alpha$ -Fe, следовательно, наночастицы железа,

стабилизированные на поверхности наногранул УДПТФЭ, не являются чисто металлическими.

В  $FeK_{\beta_5}$ -спектре карбида железа можно выделить 3 компонента: A, B и C. Компонент A по своему энергетическому положению совпадает с максимумом спектра  $\alpha$ -Fe и отображает взаимодействие валентных  $p$ -орбиталей железа с электронами  $3d$ -орбиталей соседних атомов железа (связь “металл-металл”) в  $\alpha$ -Fe и карбиде железа. Компоненты B и C с энергетическим расстоянием



**Рис. 3.**  $FeK_{\beta_5}$ -спектры стандартов (металлического железа (3) и карбида железа (2)) и образца Fe + УДПТФЭ (1).

$\approx 7$  эВ, равным разности потенциалов  $2p$ - и  $2s$ -орбиталей углерода, отображают взаимодействие валентных  $p$ -орбиталей железа с электронами  $2p$ - и  $2s$ -орбиталей углерода соответственно. Как видно из рис. 3, в  $FeK_{\beta_5}$ -спектре исследуемого образца повторяются основные особенности (компоненты  $A$ ,  $B$  и  $C$ ; энергетическое расстояние между компонентами  $B$  и  $C$ ), наблюдаемые в спектре карбида железа. То есть в центральной части спектра доминирует структура валентной полосы карбида железа, поэтому в образце  $Fe +$  УДПТФЭ карбидная фаза является основной, что хорошо согласуется с мессбауэровскими данными.

Следует, однако, отметить, что в  $FeK_{\beta_5}$ -спектрах исследуемого образца и карбида железа имеются существенные различия. Так, при меньших энергиях перехода, на расстоянии 15 и 22 эВ от основного максимума, в спектре образца проявляются компоненты  $D$  и  $E$ . На таком энергетическом расстоянии, согласно данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии, в  $K_{\beta_5}$ -спектрах проявляется взаимодействие валентных  $p$ -орбиталей металла с  $2s$ -орбиталями кислорода и фтора соответственно [4, 7, 13]. Со стороны больших энергий от компоненты  $A$  проявляются также сателлиты  $A'$ , отсутствующие у карбидов металлов и характерные для оксидов и фторидов металлов [4, 7].

Таким образом, анализ  $FeK_{\beta_5}$ -спектра образца свидетельствует о сложном составе наночастиц и доказывает наличие взаимодействия атомов железа с атомами углерода, кислорода и фтора. С целью количественной оценки фазовых компонентов наночастиц  $FeK_{\beta_5}$ -спектр образца был разложен МНК с помощью специальной программы на составляющие  $FeK_{\beta_5}$ -спектры  $\alpha$ -Fe,  $Fe_3C$ ,  $Fe_2O_3$  и  $FeF_2$ . В результате фаза  $Fe_3C$  составила  $\approx 45\%$ ,  $\alpha$ -Fe –  $12\%$ ,  $Fe_2O_3 \approx 25\%$  и  $FeF_2 \approx 18\%$ , что достаточно хорошо согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии. Поскольку синтез наночастиц проводился без доступа воздуха, окисление атомов железа, на наш взгляд, может быть связано с диффузией атомов кислорода и последующим окислением поверхностных атомов наночастиц железа, не взаимодействующих с поверхностью наногранул УДПТФЭ.

Рассмотрим основные результаты по оценке числа неспаренных  $3d$ -электронов ( $n_e$ ), локализованных на атомах железа, в исследованном образце.  $FeK_{\beta_1\beta'}$ -спектры имеют простую структуру: состоят из высоко интенсивного  $K_{\beta_1}$ -максимума и длинноволнового  $K_{\beta_1}$ -наплыва [14], поэтому в данной работе не приводятся. В [4] приведена линей-

ная зависимость энергетического сдвига  $FeK_{\beta_1}$ -максимума от величины  $n_e$ . С использованием этой зависимости нами была проведена оценка, согласно которой величина  $n_e$  составила  $\approx 2.4$  неспаренных  $3d$ -электрона, локализованных на атомах железа в исследуемых наночастицах. Это также хорошо видно из табл. 2, так как энергия максимума  $FeK_{\beta_1\beta'}$ -спектра образца  $Fe +$  УДПТФЭ не намного больше аналогичной характеристики в  $FeK_{\beta_1\beta'}$ -спектре карбида железа и  $\alpha$ -Fe, где  $n_e$  равно 2.0 и 2.2 соответственно. Кроме того, значение положения максимума спектра образца  $Fe +$  УДПТФЭ можно получить, взяв средневзвешенное значение энергий максимумов спектров перечисленных стандартных соединений, умножив их на процентное содержание фаз, взятое из мессбауэровских данных (табл. 1). Полученные данные по оценке  $n_e$  в образце соответствуют данным из  $FeK_{\beta_5}$ - и мессбауэровских спектров о присутствии в исследуемых наночастицах карбида железа в качестве основной фазы.

**EXAFS-спектроскопия.** Спектр, нормализованный на величину скачка поглощения, и выделенный EXAFS-сигнал  $\chi(k)k^3$  представлены на рис. 4. Наблюдаемый на крае поглощения интенсивный максимум свидетельствует о наличии в ближайшем окружении железа легких атомов с малыми номерами  $Z$ . Фурье-анализ выделенного EXAFS-сигнала проводился в интервале  $k = 3.1$ – $12.4 \text{ \AA}^{-1}$  волновых чисел фотоэлектронов.

Модули Фурье-трансформанты (МФТ) EXAFS  $K$ -спектра железа, полученные при интегрировании с весовой функцией  $k^1$  и  $k^3$ , для наночастиц исследованного образца приведены на рис. 5а и 5б. Пик МФТ (рис. 5а) при  $r \approx 1.5 \text{ \AA}$  соответствует первой координационной сфере железа. Асимметричная форма данного пика указывает на сложный состав данной координационной сферы. Средний радиус  $R$  первой координационной сферы железа при коррекции  $r$  на величину фазовой поправки  $\alpha$  ( $0.4$ – $0.5 \text{ \AA}$ ) составляет  $\approx 2 \text{ \AA}$ , что характерно для длин связей железа с легкими атомами. Как известно [15], максимум функции обратного рассеяния на тяжелых атомах расположен в области больших значений волновых чисел фотоэлектрона, в то время как для легких атомов эта функция имеет максимальное значение в области  $2$ – $3 \text{ \AA}^{-1}$ , а затем резко уменьшается с ростом  $k$  (рис. 5). Поэтому Фурье-преобразование EXAFS-сигнала с весовой функцией  $k^3$  позволяет усилить вклады рассеяния на тяжелых атомах, в данном случае на атомах железа. Действительно, появление интенсивного максимума при  $r \approx 2.1 \text{ \AA}$  (рис. 5б) только при усилении EXAFS-сигнала в области больших значений волновых чисел свидетельствует о не-больших концентрациях металлической фазы

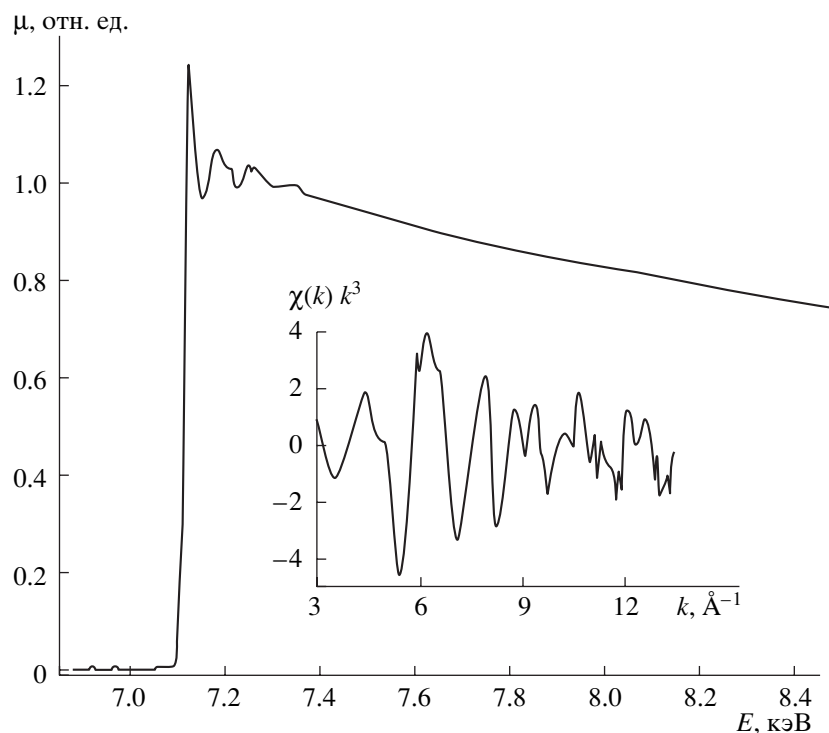


Рис. 4. Спектр Fe K-края поглощения и нормализованная EXAFS-функция  $\chi(k)k^3$  образца Fe + УДПТФЭ.

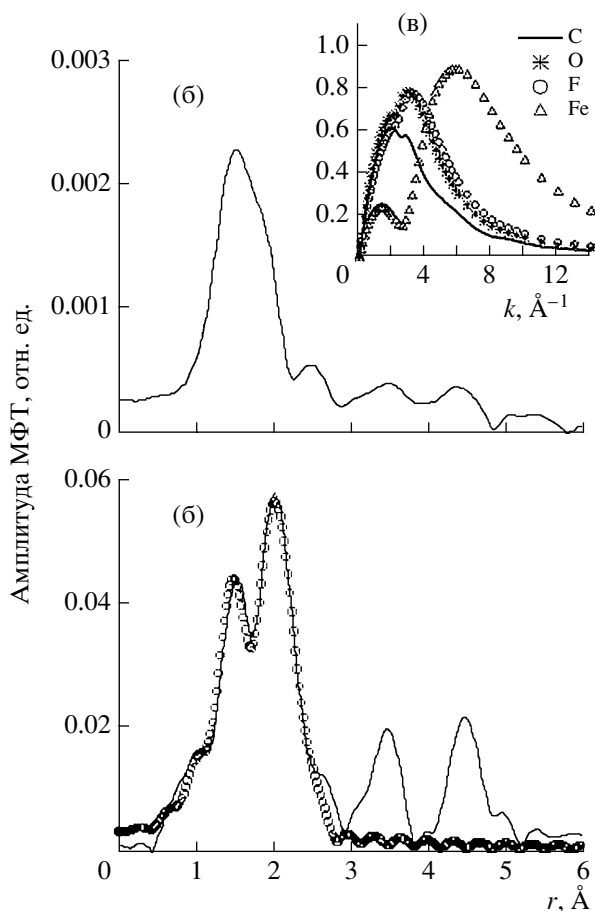
железа в наночастицах образца, что хорошо согласуется с мессбауэровскими данными о наличии 15% фазы металла. Присутствие на МФТ максимумов в области  $r \approx 3.5$  и  $\approx 4.5$  Å, характерных для объемноцентрированной кубической структуры  $\alpha$ -Fe, также свидетельствует о наличии металлической фазы в наночастицах.

Структурные EXAFS-характеристики, такие как тип атомов ближайшего окружения железа в наночастицах, межатомное расстояние  $R$  и фактор Дебая-Валлера  $\sigma^2$ , определялись путем нелинейной подгонки параметров (фиттинга) экспериментального спектра в  $r$ -пространстве с использованием программы FEFFIT [11]. Поскольку первый и второй пики МФТ (рис. 5б) частично перекрываются и каждый из них дает существенный вклад в амплитуду другого, фиттинг проводился в два этапа. На первом этапе определялись структурные характеристики связей металл–металл для металлической фазы наночастиц. Для уменьшения влияния вкладов рассеяния на легких атомах анализ проводился в интервале  $k = 4.9\text{--}13.3$  Å<sup>-1</sup> и  $r = 1.8\text{--}2.8$  Å.

Амплитуды и фазы рассеяния фотоэлектрона на атомах ближайшего окружения железа рассчитывались при помощи программы FEFF7 [16] для структуры  $\alpha$ -Fe. При фиттинге были найдены следующие значения  $\Delta E_0 = -4.21$  эВ (поправка к потенциалу ионизации  $E_0$ ) и  $S_0^2 = 0.84$  (интеграл неортогональности). Результаты фиттинга пред-

ставлены в табл. 3. Как видно, полученные средние координационные числа  $N_j$  для связей металл–металл значительно ниже, чем в объемном металле, где первая координационная сфера состоит из 8 атомов. Значения  $R_j$  и  $\sigma_j^2$  оказались завышенными по сравнению с объемным металлом. Заниженные значения  $N_j$  и завышенные значения  $R_j$  и  $\sigma_j^2$  характерны для наноструктур и свидетельствуют как о дефектах структуры, так и о малых размерах образованной в них металлической фазы.

На втором этапе фиттинга уточнялись параметры и состав первой координационной сферы железа в наночастицах исследуемого образца. Здесь ввиду перекрывания 1-го и 2-го пиков МФТ фиттинг проводился в интервале  $r = 1.0\text{--}2.8$  Å и  $k = 3.1\text{--}12.4$  Å<sup>-1</sup>. При этом найденные ранее из фиттинга металлической сферы структурные характеристики связей металл–металл и значения параметров  $S_0^2$  и  $\Delta E_0$  были зафиксированы. Расчет амплитуд и фаз рассеяния проводился для различных фаз, образованных в результате синтеза, согласно мессбауэровским и рентгеновским эмиссионным данным, а именно: для карбида, оксида и дифторида железа. Фиттинг первой координационной сферы легкими атомами одного сорта, образующими структуры или карбидов, или оксидов, или фторидов железа, не позволил получить



**Рис. 5.** МФТ нормализованных EXAFS-функций  $\chi(k)k^{-1}$  (а) и  $\chi(k)k^3$  (б) FeK-края образца Fe + УДПТФЭ (сопоставление экспериментального и модельного МФТ (б)). На вставке показаны модули функции обратного рассеяния фотоэлектрона на электронных оболочках углерода, кислорода, фтора и железа.

количественное и качественное согласие экспериментального и модельного спектров.

**Таблица 3.** Состав и структурные характеристики ближайшего окружения атомов железа в исследуемом образце

Атом	$N_j$	$R_j, \text{Å}$	$\sigma_j^2, \text{Å}^2$
C	1	1.96 (1)	0.0040 (10)
C	1	1.98 (1)	0.0043 (10)
C	1	2.23 (2)	0.0140 (30)
O	2	2.06 (2)	0.0093 (14)
F	2	1.86 (1)	0.0120 (30)
Fe	3.2 (3)	2.50 (6)	0.0140 (10)
Fe	1.0 (1)	2.96 (2)	0.0150 (20)

Примечание.  $N$  – координационное число,  $R$  – межатомные расстояния,  $\sigma^2$  – амплитуды относительных среднеквадратичных смещений атомов.

Поскольку EXAFS-спектроскопия позволяет получить усредненную структурную информацию вокруг поглощающего атома, мы провели фиттинг в предположении многофазности данного образца. В качестве начального приближения были взяты реальные расстояния Fe–C, Fe–O и Fe–F, соответствующие структурам карбидов, оксидов и дифторидов железа, т.е. при фиттинге была учтена вероятность образования вышеперечисленных структур. Учет присутствия в образце перечисленных выше фаз позволил получить при фиттинге минимальное значение невязки (1%), дающей численную оценку качества фиттинга. При этом вклад каждой фазы учитывался введением весового коэффициента, что позволило оценить процентный состав указанных фаз в наночастицах. Результаты фиттинга представлены в табл. 3, а сравнение экспериментального и модельного МФТ показано на рис. 5б.

Спектры ЭПР при различных температурах показаны на рис. 6. Спектры имеют сложное строение. Они содержат по крайней мере три составляющие: 1) типичный сигнал ферромагнитного резонанса (ФМР) в низких полях, 2) относительно узкую линию при  $g = 2.05$  с шириной (“peak-to-peak”)  $\Delta H_{pp} \approx 7 \times 10^4$  А/м и 3) очень широкую плохо разрешенную линию, тянущуюся вплоть до  $6 \times 10^5$  А/м. Учитывая относительно небольшой разброс наночастиц по размерам, сложный спектр ЭПР свидетельствует о многокомпонентности наночастиц в образце. Принимая во внимание данные Мессбауровской и эмиссионной спектроскопии (а также EXAFS), касающиеся количественного соотношения между фазами железа, его карбида и фторида, можно предположить, что относительно узкий сигнал ЭПР обусловлен оксидом железа (количество которого минимально, а значит, соответствующие области частицы имеют небольшие размеры), а низкополевой сигнал ФМР связан с карбидом железа (наиболее крупная часть каждой частицы). Широкую линию ЭПР можно отнести к фториду железа, поскольку ее не наблюдали в наночастицах железа в полиэтилене [17], где фтор заведомо отсутствует, или к аморфному  $\alpha$ -Fe, для которого характерен очень широкий сигнал ЭПР [18]. При увеличении температуры центральная узкая линия ЭПР сужается (до  $\Delta H_{pp} \approx 5 \times 10^4$  А/м при 355 К), что характерно для спектров ЭПР наночастиц. Сигнал ФМР в низких полях при повышении температуры становится более отчетливым (рис. 6).

На рис. 7 представлены спектры ЭПР, записанные при последовательном увеличении магнитного поля магнита (до  $4 \times 10^5$  А/м), а затем при уменьшении до нуля. Перед измерениями образец подвергся интенсивному встряхиванию, чтобы начальный интегральный магнитный момент стал равен нулю. Из рис. 7 видно, что при намагничивании образца сигнал производной микро-



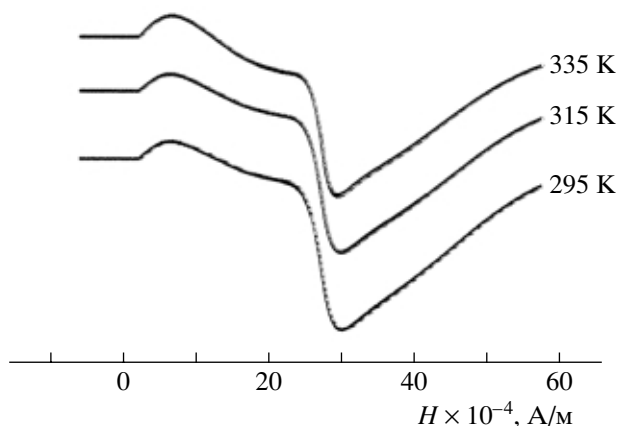


Рис. 6. Спектры ЭПР при различных температурах.

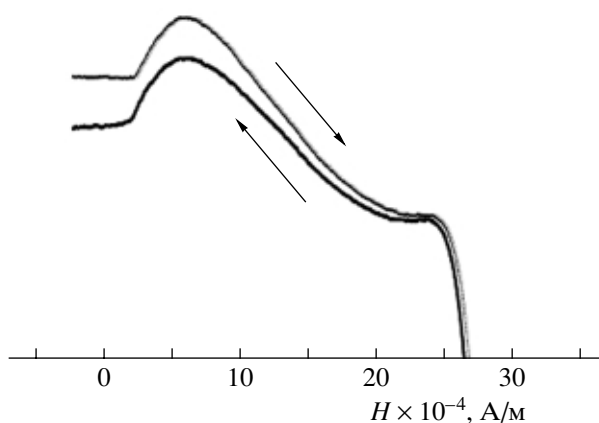


Рис. 7. Гистерезис микроволнового поглощения при комнатной температуре (стрелками показано направление сканирования магнитного поля).

волнового поглощения не возвращается к исходному уровню. Это свидетельствует о ненулевой остаточной намагниченности  $M_{ост}$ . Используя метод, описанный в [19], мы получили  $M_{ост} \approx 4 \times 10^5$  А/м.

Таким образом, можно констатировать, что часть атомов железа координирована атомами углерода с соответствующими различными расстояниями, часть атомов железа координирована атомами кислорода, часть атомов железа координирована атомами фтора, а также присутствует часть атомов железа, координированных атомами железа. А именно основную фазу образует карбид железа ( $\approx 48\%$ ), соединение металлической фазы оценивается в 15%, оксид железа и фторид железа составляют около 25 и 12% соответственно. Такая модель позволила получить наилучшее согласие с экспериментальными данными и

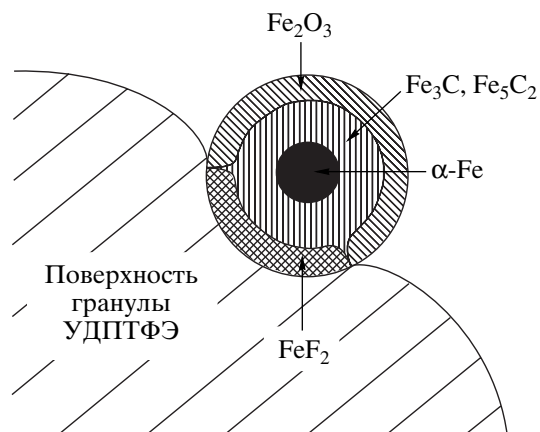


Рис. 8. Модель строения железосодержащей наночастицы, стабилизированной на поверхности наногранулы УДПТФЭ.

хорошо согласуется с данными Мессбауэровской спектроскопии.

На основании количественных оценок сложного состава исследованных железосодержащих наночастиц предложена модель их строения (рис. 8). Согласно этой модели, полученные Fe-содержащие наночастицы являются многослойными. Ядро составляет  $\alpha$ -Fe, второй слой представляет собой фазу карбида железа. Третий (внешний) слой является двусоставным: в области взаимодействия наночастицы с поверхностью наногранулы УДПТФЭ он состоит из фторида железа, а поверхность наночастицы, не взаимодействующая с наногранулой УДПТФЭ, является окисленной и представляет собой оксид железа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен новый наноматериал, представляющий собой наногранулы ультрадисперсного ПТФЭ с изолированными на поверхности железосодержащими наночастицами. Материал представляет собой порошок черного цвета, который известными методами может быть переработан в различные изделия (пленки, таблетки и др.). Основной фазой в составе наночастиц является карбид железа. Установлено наличие чисто металлической фазы. Доказано взаимодействие поверхностных атомов железа наночастиц с атомами фтора наногранул УДПТФЭ, что позволяет изолировать наночастицы друг от друга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 02-03-32321, 02-03-32435, 03-03-06386, 03-03-06387, 01-03-32783 и 01-03-32955), МНТЦ (проект 1991) и программы фундаментальных исследований РАН "Фундаментальные

проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М. 1977. Т. 3. С. 643–647.
2. *Anderson G.M., Iobal L., Sharp D.H. et al.* Redox Reaction In volving Molybdenium, Tungsten and Uranium Hexafluorides in Acetonitril // *J. Fluorine Chem.* 1984. V. 24. № 3. P. 303–317.
3. *Машков Ю.К., Калистратова Л.Ф., Овчар З.Н.* Структура и износостойкость модифицированного политетрафторэтилена. Омск: Изд-во ОмГТУ, 1998. 144 с.
4. *Козинкин А.В., Север О.В., Шуваев А.Т., Дубовцев И.А.* Кластеры в полимерной матрице. 1. Исследование состава и строения железосодержащих кластеров во фторопластовой матрице // *Неорган. материалы.* 1994. Т. 30. № 5. С. 678–684.
5. *Бузник В.М., Цветников А.К., Матвеев Л.А.* Химия в интересах устойчивого развития. 1996. № 4. С. 489–496.
6. *Цветников А.К., Уминский А.А.* Способ переработки политетрафторэтилена: Пат. 1775419 РФ // Официальный бюллетень “Изобретения, полезные модели”. № 42 от 15.11.92 г.
7. *Козинкин А.В., Власенко В.Г., Губин С.П. и др.* Кластеры в полимерной матрице. 2. Исследование состава и строения железосодержащих кластеров в полиэтиленовой матрице // *Неорган. материалы.* 1996. Т. 32. № 4. С. 422–428.
8. *Губин С.П., Козинкин А.В., Афанасов М.И. и др.* Кластеры в полимерной матрице. 3. Состав и строение Fe-содержащих наночастиц в керамикообразующих кремнийорганических полимерах // *Неорган. материалы.* 1999. Т. 35. № 2. С. 237–243.
9. *Кособудский И.Д., Губин С.П.* Новый тип металл-полимеров – металлические кластеры в полимерных кластерах // *Высокомолекулярные соединения.* 1985. Т. 27. № 3. С. 689–695.
10. *Губин С.П., Коробов М.С., Юрков Г.Ю. и др.* Нанометаллизация ультрадисперсного политетрафторэтилена // *Докл. АН.* 2003. Т. 388. № 4. С. 493–496.
11. *Stern E.A., Newville M., Ravel B. et al.* The UWXAFS Analysis Package: Philosophy and Details // *Physica B.* 1995. V. 208 & 209. P. 117.
12. *Нефедов В.И., Курмаев Э.З., Порай-Кошиц М.А.* Использование  $K_{\beta_5}$ -линии переходного металла для анализа электронного строения и геометрической структуры комплексных соединений // *Журн. структур. химии.* 1972. Т. 13. № 4. С. 637–643.
13. *Нефедов В.И.* Валентные электронные уровни химических соединений // *Строение молекул и химическая связь.* Т. 3. М.: ВИНТИ, 1975. 177 с.
14. *Нарбут К.И., Смирнова И.С.*  $K_{\alpha_{1,2}}$  и  $K_{\beta_{1,2}}$ -спектры железа, входящего в состав минералов и некоторых химических соединений // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1972. Т. 32. № 2. С. 354–366.
15. *Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замаев К.И. и др.* Рентгеноспектральный метод исследования структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988. 303 с.
16. *Zabinski S.I., Rehr J.J., Ancudinov A. et al.* Multiple-scattering Calculations of X-ray-Absorption Spectra // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. P. 2995–3009.
17. *Koksharov Yu.A., Gubin S.P., Kosobudsky I.D. et al.* Low-Temperature Electron Paramagnetic Resonance Anomalies in Fe-Based Nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. № 1. P. 587–592.
18. *Grinstaff M.W., Salamon M.B., Suslick K.S.* Magnetic Properties of Amorphous Iron // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. № 1. P. 269–273.
19. *Кокшаров Ю.А., Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н., Шерле А.И.* Гистерезис низкополевого микроволнового поглощения в поликристаллах ферромагнетиков // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 10. С. 1856–1860.