

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОДОМЕННИХ НАНОЧАСТИНОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

П.П. Горбик, І.В. Дубровін, М.В. Абрамов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, abramovnv@rambler.ru*

Синтезовані однодомні наночастинки твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. Досліджено їх кристалічну структуру, морфологію поверхні і магнітні характеристики методами рентгенофазового аналізу, просвічуючої електронної мікроскопії та вібраційної магнітометрії. Визначено залежності намагніченості насичення та коерцитивної сили ансамблю наночастинок від концентрації кобальту. Відзначається, що одержаний матеріал може бути використаний в мікро- та оптоелектроніці, електротехніці, біомедицині та в інших областях.

Вступ

Одержання мікро- і наночастинок феритів становить значний інтерес, як з точки зору вирішення фундаментальних проблем фізики твердого тіла і фізичної хімії, так і в зв'язку з суто прикладними питаннями. Так нанорозмірні структури з феримагнітними властивостями знайшли своє застосування при виготовленні ряду функціональних матеріалів в електроніці, наприклад, магнітних носіїв інформації, в техніці – в різноманітних вживаннях магнітних рідин у системах герметизації валів, що обертаються, зокрема в електродвигунах, в амортизаторах, гучномовцях, магнітокерованих датчиках, каталізаторах, сенсорах, пігментах, сепараторах немагнітних матеріалів, апаратах для очистки води від нафтопродуктів, а також в теплових насосах. Існує велика кількість варіантів медико-біологічного застосування наночастинок феритів [1], наприклад, для поділу біомолекул, цілеспрямованої доставки ліків, електромагнітної локальної гіпертермії, як контрастної речовини для магніторезонансної томографії тощо.

На практиці для цих цілей часто використовують частинки магнетиту [1], металевого нікелю [2], фериту кобальту [3]. Значний інтерес представляють матеріали, фізичні властивості яких займають проміжні значення, що дозволяє плавно змінювати в широких межах характеристики створених на їхній основі приладів і пристроїв, розширює коло використаних в цій області сполук. Такі можливості надає застосування твердих розчинів на основі відомих оксидних сполук.

Ферити заліза і кобальту є одними з найпоширеніших сполук зі структурою оберненої шпінелі. Завдяки їх унікальним фізичним і хімічним властивостям інтенсивно досліджуються шляхи синтезу, зокрема частинок контрольованої дисперсності, з використанням широкого спектру методів, таких як золь-гель [4,5], мікроемульсій [6, 7], хімічного співосадження [8], гідротермічної обробки [9, 10], НВЧ [11] і керамічного [12] синтезу, а також спалювання [13]. Серед наявних методів синтез за методикою Ельмора є найбільш простим у технологічному відношенні, економічним за вартістю, витраченому часу та споживанню електроенергії в порівнянні з методами, зазначеними вище [14]. Крім того, наночастинки, синтезовані з використанням звичайних хімічних методів, часто схильні до агломерації. Для вирішення цієї проблеми в даній роботі використовується метод синтезу високодисперсних наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, що включає введення в реакційну зону (у суміш продуктів-

попередників) інертної розчинної солі NaCl, яка разом з побічними продуктами реакції поліконденсації руйнує сітчасту структуру агломерованих нанокристалітів, що призводить до утворення наночастинок із високою питомою поверхнею.

Важливим параметром частинки є розмір (d), що визначає її доменний стан і час релаксації магнітного моменту. Це, у свою чергу, впливає на величину втрат при дії на частинку електромагнітного поля. Якщо частинки дисперговані в рідині, розмір визначає їхню здатність до дифузії ($D \sim d^{-1}$, де D – коефіцієнт дифузії) і седиментації ($u \sim d^2$, де u – швидкість седиментації).

Автор [3] вважає, що для локальної магнітної гіпертермії треба використовувати частинки Fe_3O_4 та Ni розміром 20 – 100 нм і відзначає обмежений успіх, досягнутий на сьогоднішній день в одержанні монодисперсних частинок у цьому діапазоні. Він синтезував монодисперсні частинки розміром ~ 39 нм за допомогою методу співосадження з наступною гідротермічною обробкою. В [4] повідомляється про дослідження ряду суспензій, кожна з яких містила частинки магнетиту певного середнього розміру в діапазоні від 7,5 до 416 нм. Автори визначили, що найбільш ефективно енергію електромагнітного поля при амплітудному значенні напруженості магнітного поля 32,5 кА/м і частоті 80 кГц поглинають частинки розміром ~ 48 нм.

Метою роботи є розробка методики синтезу та дослідження процесу формування однодомених частинок оксидних феримагнетиків - твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0 \dots 1$, $\Delta x = 0,2$, дослідження їхнього фазового складу, структури і основних магнітних характеристик.

Опис експерименту

Для синтезу наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ з високою питомою поверхнею була використана модифікована методика Ельмора. Як реагенти застосовували наявні у відкритому продажу кристалогідрати солей металів з високим ступенем чистоти: $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$) і NaOH ($\geq 96\%$), NaCl ($\geq 99,5\%$). Щоб обмежити коагуляцію частинок при синтезі як індиферентний диспергант використовували хлорид натрію. Для приготування всіх розчинів і промивання феромагнітного осаду після процесу синтезу використовувалися дистильовану воду.

Вихідні речовини розчиняли у воді з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів, потім розчини змішували. Реакція легко починалася в процесі перемішування, супроводжувалася виділенням значної кількості тепла, суміш поступово перетворювалася в колоїд.

Після цього осад кілька разів промивався водою методом декантації доти, доки питома провідність надосадової рідини не знижувалася до значення менш 2 мкСм/см. Для прискорення процесу осадження та полегшення процесу відмивання використовували постійний магніт. Відмитий осад піддавали рекристалізації при температурі 373 К впродовж часу, необхідного для утворення частинок певного середнього розміру. Потім осад промивали в ацетоні і залишали в етиловому спирті. На останній стадії осад збирали на фільтр і висушували при температурі 80 °С впродовж 2 год, потім відпалювали 2 год при 700 °С для одержання кінцевого порошку.

Синтезовані продукти вивчалися методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН 3М в режимі відбиття (геометрія Бреґґа-Брентано) джерела $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154056$ нм) випромінювання у діапазоні кутів 2θ від 20° до 70° з кроком 0,02° при експозиції в точці протягом 2 с – для проведення фазового аналізу. Зйомку здійснювали у кварцових кюветах з використанням утримувача зразка для текстурних досліджень без усереднюючого обертання. Розмір кристалітів розраховували по розширенню лінії для піка (311) дифрактограми по формулі Шерера, у якій постійна (коефіцієнт форми

частинки) приймалася рівною 0,9 А. Для вивчення морфології поверхні і розподілу наночастинок за розмірами з отриманого осаду готували дисперсії в ацетоні, які досліджували на просвічуючому електронному мікроскопі (ПЕМ) JEM100CX-II за стандартною методикою [10].

Петлі гістерезису – циклічні залежності питомої намагніченості $\sigma = M/\rho$, де M і ρ – намагніченість і густина відповідно – одержували за допомогою магнітометра з вібруючим зразком на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Опис установки та методика вимірювання наведені в [17]. Зразками для досліджень слугували сухі розмагнічені порошки. Як еталони використовували спеціальний нікелевий зразок і наночастинок Fe_3O_4 (98 %) виробництва фірми "Nanostructured & Amorphous Materials Inc.", USA з відомим розподілом за розмірами. Питому площу поверхні і криву ізотерми адсорбції порошоків вимірювали за допомогою аналізатора з використанням методу багатоточкової адсорбції БЕТ. Середній розмір частинок оцінювали за формулою $D_{\text{БЕТ}} = 12/(\rho S_{\text{БЕТ}})$.

Експериментальні результати

Аналіз фазового складу і морфології поверхні. Результати рентгенівської дифракції для зразків, відпалених при різних температурах, представлені на рис. 1. Наночастинок $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ зі структурою

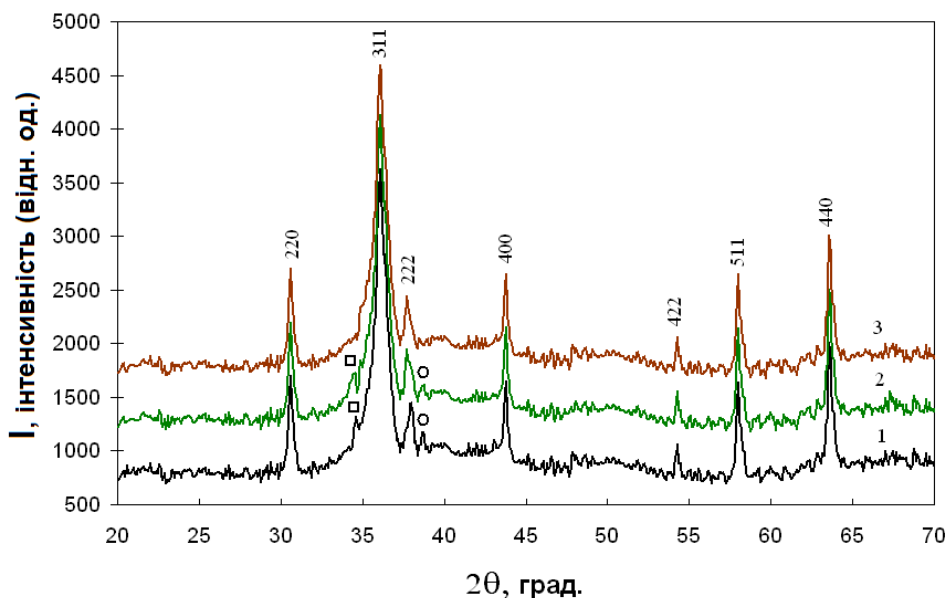


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми наночастинок $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ відпалених при температурах: (1) 400° С, (2) 600° С, (3) 700° С; □ – Fe_2O_3 , о – Со.

шпінелі утворювалися в тому випадку, коли кінцевий порошок відпалювали 2 год при температурах понад 400 °С. На дифрактограмах зразків, які піддавали термічній обробці при 400 і 600 °С, є слабкі дифракційні піки від фаз Fe_2O_3 і СоО. При збільшенні температури спікання до 700 °С фази Fe_2O_3 і СоО фактично зникали і в спектрі з'являвся інтенсивний пік $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. Це підтверджує, що тривалість і температура є достатніми для повного протікання реакції синтезу. Ступінь кристалічності фериту кобальту зі структурою шпінелі підвищувалася при збільшенні температури відпалювання. Розмір кристалітів, розрахований по рівнянню Шерера, становив приблизно 18, 30 і 36 нм для частинок $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ відпалених при температурі 400, 600 і 700 °С відповідно.

Параметри елементарних комірок (a) зразків із значеннями $X = 0$ і 1 близькі до значень, представлених у літературі (рис. 2). Спостерігається зменшення a в зразках із збільшенням в складі системи Co , пов'язане зі зменшенням іонного радіуса Co^{2+} (0,073 нм) у порівнянні з Fe^{2+} (0,074 нм) [18]. Наявність лінійної залежності при постійній температурі a від концентрації одного з компонентів системи говорить про виконання закону Vegarda і про утворення твердих розчинів заміщення в даній системі.

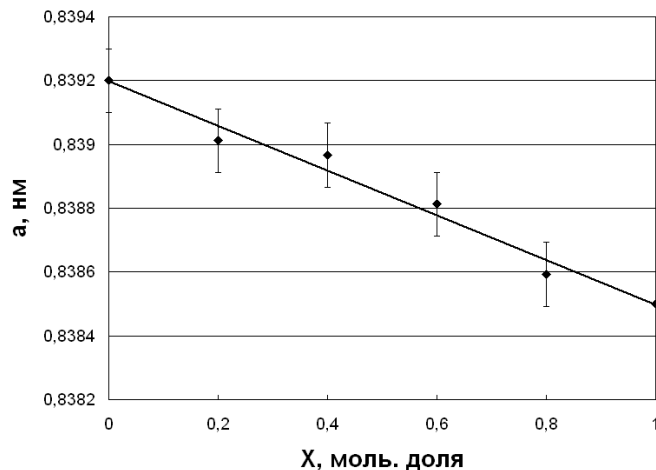


Рис. 2. Параметри елементарної комірки твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$.

На рис. 3 представлено ПЕМ зображення наночастинок фериту кобальту, отриманого після відпалювання при температурі 700°C .

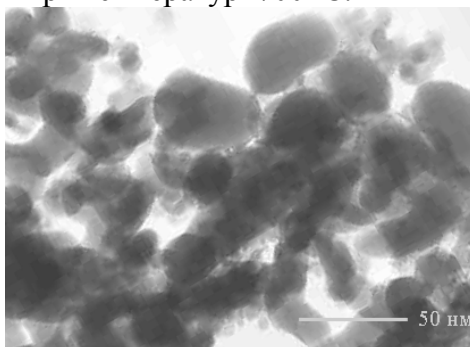


Рис. 3. ПЕМ зображення наночастинок $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Частинки твердого розчину демонструють відсутність значної агломерації, чому сприяло, імовірно, введення в реакційний простір інертної неорганічної солі, як інгібітору агломерації. Із рис. 3 видно, що наночастинки характеризуються розподілом за розміром в діапазоні від 20 до 50 нм і середнім розміром близько 30 нм. Це значення узгоджується із значеннями, розрахованими за шириною дифракційних піків і за кривими BET. Питома площа поверхні зразків визначена по теорії BET методом сорбції азоту становила $S_{\text{BET}} = (28,28 \dots 73,97) \text{ м}^2/\text{г}$.

Магнітні властивості системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

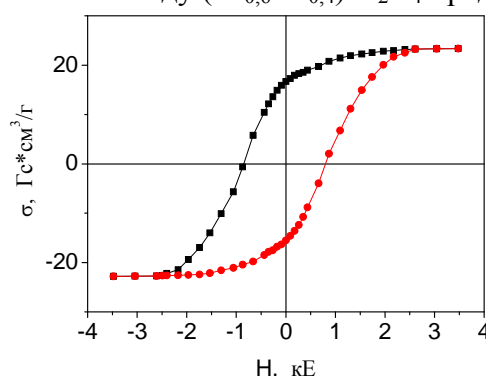
Питома намагніченість насичення (σ_s) зразків, отриманих з матеріалу, який проходив термообробку при 700°C , із збільшенням у ньому долі кобальту (X) немонотонно зростає з 21,3 до 43,2 ему/г ($\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$) з максимумом 51,2 ему/г при $X = 0,8$ (табл. 1). Вона має меншу величину ніж відповідна характеристика масивних кристалів FeFe_2O_4 і CoFe_2O_4 (відповідно 92 і 80 ему/г при 300 К) [19] і знаходиться у діапазоні значень, характерних для нанорозмірних матеріалів [20].

Таблиця 1. Магнітні характеристики зразків системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

№ зразка	1	2	3	4	5	6
X , моль. доля Co	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
H_c , Е	169	873	837	648	657	684
σ (2,6 кЕ) ¹ , Гс·см ³ /Г	15,8	15,3	22,8	29,1	37,9	32,0
σ_s , Гс·см ³ /Г	21,3	20,7	30,8	39,3	51,2	43,2

¹ Питома намагніченість при напруженості магнітного поля $\sim 2,6$ кЕ.

Коерцитивна сила (H_c) зразків – характеристика феро- чи феримагнетиків, яка показує в якій мірі в них ускладнені процеси намагнічування і перемагнічування – становить (870 – 840) Е у випадку твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ з $X = 0,2, 0,4$ і зменшується до (650 – 680) Е для інших феритів кобальту. Ця характеристика, яка пропорційна кристалографічній анізотропії матеріалу, ясно свідчить про суттєву різницю магнітних властивостей феритів кобальту і фериту заліза (зразок №1, $H_c \sim 169$ Е). Петля гістерезису зразка № 3 складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ представлена на рис. 4.

**Рис. 4.** Петля гістерезису зразка складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Магнітні характеристики синтезованих наночастинок свідчать про можливість застосування їх в медико-біологічному напрямку, насамперед, як інструментів локальної електромагнітної гіпертермії, а також магнітного носія, наприклад лікарських препаратів.

Висновки

Розроблена модифікована методика Ельмора з використанням $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і NaOH як прекурсорів, NaCl і NH_4Cl як індиферентного дисперганту (антикоагулянту) для синтезу наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ з високими значеннями питомої поверхні.

З використанням методів рентгенофазового аналізу, просвічуючої електронної мікроскопії, вібраційної магнітометрії і аналізу питомої поверхні по методу BET встановлено закономірності впливу кобальту на магнітні характеристики одержуваних шпінелей. Максимальні значення питомої намагніченості насичення твердих розчинів у системі $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ і коерцитивної сили становили 51,2 Гс·см³/Г і 873 Е.

Показано, що введення інертної неорганічної солі, як інгібітору агломерації в суміш прекурсорів призводить до утворення наночастинок із питомою поверхнею $\sim 28,28 - 73,97$ м²/г. Коригування їхніх розмірів може бути здійснено за допомогою гідротермальної рекристалізації.

Висловлено припущення про можливість застосування синтезованих наноматеріалів в медико-біологічному аспекті, наприклад в області локальної

електромагнітної гіпертермії, направленої доставки об'єктів чи для потреб магніторезонансної томографії.

Література

1. Gorbyk P.P., Dubrovin I.V., Yu.A. Demchenko Yu.A. Synthesis and characterisation of hollow spherical nano- and microparticles with silica and magnetite // *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications*. Springer Netherlands, – 2009. – P. 207–216.
2. Guo-Ping Wang, Er-Qun Song, Hai-Yan Xie, Zhi-Ling Zhang, Zhi-Quan Tian, Chao Zuo, Dai-Wen Pang, Dao-Cheng Wuc and Yun-Bo Shi Biofunctionalization of fluorescent-magnetic-bifunctional nanospheres and their applications // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 4276 – 4278.
3. Лобаз В.Р. Синтез і реакції полімер-мінеральних магнітних частинок Fe_3O_4 та Ni з олігопероксидною оболонкою : Автореф. дис.... канд. хім. наук – Львів. – 2006. – 19 с.
4. Першина А.Г., Сазонов А.Э., Итин В.И. Адсорбционные свойства наноразмерного феррита кобальта относительно белковых молекул / Тези конф. “Нанорозмірні системи. Будова, властивості, технології”, 21 – 23 листопада. 2007 р. – К., 2007. – с. 448.
5. Lee J.G, Park J.Y, Kim C.S: Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol-gel method and their magnetic properties. *J. Mater. Sci.* – 1998. – V. 33 (15) – P. 3965-3968.
6. Choi E.J., Ahn Y., Kim S., An D.H., Kang K.U., Lee B.G., Back K.S., and Oak H.N. Salt-assisted Low Temperature Solid State Synthesis of High Surface Area $CoFe_2O_4$ Nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – V. 262. – P. 69–72.
7. Pillai V. and Shah D.O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1996. – V. 163 (1-2), P. 243–248.
8. Wanger J., Autenrieth T. and Hempelmann R. Core Shell Particles consisting of Cobalt Ferrite and Silica as Model Ferrofluids [$CoFe_2O_4$ - SiO_2] Core Shell Particles // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – V. 252. – P. 4–6.
9. Cabañas Albertina and Poliakoff Martyn The Continuous Hydrothermal Synthesis of Nano-Particulate Ferrites in Near Critical and Supercritical Water // *J. Mater. Chem.* - 2001. – V. 11. – P. 1408 – 1416.
10. Cote L.J., Teja A.S., Wilkinson A.P. and Zhang Z.J. Continuous hydrothermal synthesis of $CoFe_2O_4$ nanoparticles // *Fluid Phase Equilib.* – 2003. – V. – 210 (2). – P. 307–317.
11. Bensebaa F., Zavaliche F., Ecuyer P.L., Cochrane R.W. and Veres T. Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 277. – P. 104 – 110.
12. Kim S.J., Lee S.W., An S.Y. and Kim C.S. Salt-assisted Low Temperature Solid State Synthesis of High Surface Area $CoFe_2O_4$ Nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2000. – V. 215–216. – P. 210–212.
13. Yan C.H., Xu Z.G., Cheng F.X., Wang Z.M., Sun L.D., Liao C.S. and Jia J.T. Nanophased $CoFe_2O_4$ prepared by combustion method // *Solid State Commun.* – 1999. – V. 111(5). – P. 287–402.
14. Hou X.M., Zhou F. and Liu W.M. Salt-assisted Low Temperature Solid State Synthesis of High Surface Area $CoFe_2O_4$ Nanoparticles // *Mater. Lett.*, 2006, V. 60, P. 3786 –3788.
15. Bensebaa F., Zavaliche F., L'Ecuyer P. Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles // *J. of Colloid and Interface Science.* – 2004. – V. 227. – P. 104 – 110.
16. Williams D.B. and Carter C.D. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science.* – 1996 – Plenum Press, New York, London. – 729 p.

17. Борисенко Н.В., Дубровин И.В., Абрамов Н.В. Богатырев В.М., Гаевая М.В., Горбик П.П. Синтез и свойства магниточувствительных наноконпозитов на основе оксидов железа и кремния. Сб. труд. под ред. акад. НАН Украины. А. П. Шпака и проф. П.П. Горбика “Физико–химия наноматериалов и супрамолекулярных структур”. – 2007. – Т. 1. – С. 394–406.
18. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия / Под ред. К.В. Астахова. – 1976 – М.: Химия. – 568 с.
19. Valenzuela R. Magnetic Ceramics. – 1994 – Cambridge: Cambridge University Press. – 336 p.
20. Ammar S., Helfen A., Jouini N., Fi’evet F., Rosenman I., Villain F., Molini’e Ph. and Danot M. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferriteparticles synthesized by hydrolysis in a polyol medium // J. Mater. Chem. – 2001. – V. 11. – P. 186–192.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОДОМЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Fe_{1-x} Co_x) Fe₂O₄

П.П. Горбик, И.В. Дубровин, Н.В. Абрамов

*Институт химии поверхности им. О.О. Чуйка Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина*

Синтезированы однодоменные наночастицы твердых растворов (Fe_{1-x}Co_x) Fe₂O₄. Исследованы их кристаллическая структура, морфология поверхности и магнитные характеристики методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и вибрационной магнитометрии. Определены зависимости намагниченности насыщения и коэрцитивной силы ансамблей наночастиц от концентрации кобальта. Отмечается, что полученные материалы могут быть использованы в микро– и оптоэлектронике, электротехнике, биомедицине и других областях.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF SINGLE-DOMAIN NANOPARTICLES OF SOLID SOLUTIONS (Fe_{1-x} Co_x) Fe₂O₄

P.P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, N.V. Abramov

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

Single-domain nanoparticles synthesized solid solutions (Fe_{1-x}Co_x) Fe₂O₄. Study their crystal structure, surface morphology and magnetic properties of X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and vibrating sample magnetometer. The dependence of the saturation magnetization and the coercive force of the ensembles of the cobalt nanoparticles. It is noted that the obtained materials can be used in micro– and optical electronics, electrical engineering, biomedical and other fields.