

ВПЛИВ ГІДРОТЕРМАЛЬНОЇ ОБРОБКИ НА ДИСПЕРСНІСТЬ І МАГНІТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕТИЧНОГО МАГНЕТИТУ

П.П. Горбик, І.В. Дубровін, А.Д. Четиркін, М.В. Абрамов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, afourkin@gmail.com*

Розроблена методика формування нанорозмірних частинок магнетиту рекристалізацією прекурсору при гідротермальній обробці. Встановлена кореляція між технологічними умовами росту частинок та їх розмірами, структурними та магнітними властивостями. Досліджено режими одержання наноматеріалу при термічній обробці та мікрохвильовому нагріванні. Фазовий склад і морфологія наночастинок вивчені методами рентгенівського фазового аналізу, просвічуючою електронною та атомно-силовою мікроскопією.

Вступ

Нанотехнології – один з напрямків сучасної науки, що найбільш активно розвивається, в останні роки звертає все більшу увагу дослідників з різних областей хімії, фізики, біології та медицини.

Підвищений інтерес дослідників до нанооб'єктів викликаний наявністю у них незвичайних фізичних і хімічних властивостей, що пов'язані з проявом квантових розмірних ефектів. Ці ефекти викликані тим, що зі зменшенням розміру фізичного тіла щільність станів у валентній зоні і в зоні провідності різко змінюється, що докорінним чином відображується на магнітних і електричних властивостях, обумовлених поведінкою електронів. Характерна для макромасштабів «безперервна» щільність станів замінюється на дискретні рівні з залежними від розмірів частинок відстанями між ними [1]. У нанорозмірній області матеріал перестає демонструвати фізичні властивості, притаманні макростану речовини, або проявляє їх в зміненому вигляді. Завдяки такій розмірною залежній поведінці фізичних властивостей і нетиповість цих властивостей в порівнянні з властивостями атомів з одного боку і макроскопічних тіл з іншого, наночастинок виділяють в окрему, проміжну область, і називають «штучними атомами» [2].

В даний час унікальні фізичні властивості наночастинок інтенсивно вивчаються [3]. Особливе місце серед них займають магнітні властивості, в яких найбільш виразно проявляються відмінності між масивним (монолітним) матеріалом і наноматеріалом. Магнітні властивості наночастинок визначаються багатьма факторами, серед яких слід виділити хімічний склад, тип кристалічної ґратки та ступінь її дефектності, розмір і форму частинок, морфологію, взаємодію частинок з матрицею і сусідніми частинками. Змінюючи розміри, форму, склад і будову наночастинок, можна в певних межах керувати магнітними характеристиками матеріалів на їх основі. Проте контролювати всі ці фактори при синтезі близьких за розмірами і хімічним складом наночастинок вдається далеко не завжди, тому властивості однотипних наноматеріалів можуть сильно відрізнятись.

Для монодисперсних ансамблів не взаємодіючих частинок магнетиту питома намагніченість насичення (σ_s) зменшується при зменшенні розміру частинок. За

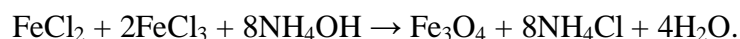
визначенням намагніченість одиниці маси (σ) пов'язана з намагніченістю одиниці об'єму (M) співвідношенням $\sigma = M/\rho$, де ρ – густина матеріалу.

Авторами роботи [3] були синтезовані монодисперсії частинок магнетиту кубічної форми з розмірами ребра 30, 15 і 7,5 нм. Значення σ_s частинок в монодисперсіях при 300 К становили, відповідно, 82, 80 і 40 Гс·см³/г. Монокристал магнетиту при 300 К характеризується $\sigma_s \sim 92$ Гс·см³/г [9]. Для сферичних частинок магнетиту розміром $14,6 \pm 3,2$ нм $\sigma_s \sim 74$ Гс·см³/г, а для частинок розміром $10 \pm 2,8$ нм $\sigma_s \sim 65$ Гс·см³/г [4]. Методом хімічної конденсації при температурі 343° К отримані частинки магнетиту середнього розміру 12 ± 2 нм і значенням σ_s в полі 17 кЕ $\sim 59,8$ Гс·см³/г; ці ж частинки після гідротермічного впливу в автоклаві збільшувалися до розміру 40 ± 5 нм і мали значення $\sigma_s \sim 82,5$ Гс·см³/г [5]. Зменшення величини σ_s при зменшенні розміру частинок можна пояснити переорієнтацією магнітних моментів атомів у частинках [6].

Серед магнітних матеріалів, що знайшли широке технологічне застосування, слід виділити феромагнетики і ферімагнетики. Однією з найбільш важливих їх характеристик є коерцитивна сила (H_c) – величина зворотного магнітного поля, яка повинна бути прикладена до магнітного матеріалу, намагніченого до насичення, щоб усунути його залишкову намагніченість (M_r). При розробці нових магнітних матеріалів часто прагнуть досягти максимальних значень H_c , що особливо важливо для магнітних наночастинок, оскільки в такому випадку зміну напрямку вектора намагніченості за рахунок теплових флуктуацій буде ускладнено.

Сучасні методи синтезу наночастинок магнітних матеріалів можна розділити на дві групи – засновані на отриманні наночастинок з компактних матеріалів, або навпаки, на складанні наночастинок з атомів, іонів, молекул. У порівнянні з методами отримання магнітних наночастинок за принципом подрібнення (випаровування-конденсація [7], лазерна абляція [8, 9], дроблення компактних матеріалів в кульових млинах [10, 11]), концепція збірки «знизу» дає більше можливостей для контролю розмірів, форми, складу, структури, процесів самоорганізації та фізичних властивостей наночастинок. Зручним інструментом для втілення такого підходу є методи хімічного синтезу наночастинок, що поєднують в собі неорганічний, металоорганічний і органічний синтез з процесами гетерогенного фазоутворення в колоїдних системах.

У роботах Массарта колоїдний магнетит був отриманий гідролізом суміші хлоридів заліза (II) і (III) у співвідношенні 1 до 2 за допомогою розчину гідроксиду амонію, після чого готувалися стабільні золі у лужному середовищі – за допомогою гідроксиду тетраметиламонію, і в кислому – після впливу розбавленим розчином хлорної кислоти [14]. Схематично реакцію утворення магнетиту можна записати так:



Одним з актуальних завдань нанохімії залишається оптимізація умов синтезу наночастинок бажаного розміру, форми і властивостей, розробка нових більш досконалих методів отримання наноструктур [15, 16]. Хімічні методи синтезу стабільних магнітних наноструктур в колоїдних розчинах вважають найбільш продуктивними, дешевими, простими і надійними [17].

Незважаючи на простоту методик і широке використання, ряд питань, пов'язаних з механізмом протікання реакції і факторами, що впливають на розмір і стабільність наночастинок магнетиту, залишається невирішеним до цих пір, і лише відносно недавно почали робитися спроби цілеспрямованих досліджень впливу тих чи інших параметрів експерименту на властивості отримуваних наночастинок. Наприклад, в роботі [18] детально досліджується і обговорюється залежність розмірів наночастинок магнетиту і його колоїдна стабільність у водних, лужних і кислотних

розчинах, а також складено діаграму окислювально-відновної рівноваги в системі магнетит/гематит/Fe(II).

Метою даної роботи є розробка методики формування нанорозмірних частинок магнетиту рекристалізацією прекурсору при гідротермічній обробці, встановлення кореляції між технологічними умовами росту частинок та їх розмірами, структурними та магнітними властивостями.

Експериментальна частина

Особливістю синтезу магнетиту за методикою Массарта є те, що з її допомогою порівняно легко може бути отриманий матеріал, що складається з частинок розміром $\sim 6 \div 8$ нм і вузьким розподілом за діаметром. Як можливий метод отримання частинок магнетиту з розміром в діапазоні від 30 до 120 нм, найбільш придатних для їх використання в медицині для створення магнітних носіїв лікарських препаратів та засобів рідкої магнітної гіпертермії, нашли використання здатність раніше синтезованих частинок магнетиту до рекристалізації при гідротермічній обробці (ГО), яка сприяє плавному збільшенню їх розміру [5]. Матеріал, виготовлений за методикою Массарта, піддавали ГО при температурі ~ 373 К в інтервалі 0 – 10 год. Для нагрівання використовували термічну (ТМ) і мікрохвильову обробку (МХ) водної суспензії магнетиту (потужність МХ печі 1,3 кВт, відношення періоду повторення електричних імпульсів опромінення до їх тривалості складало 80%, частота 2500 МГц).

Отримані наночастинки досліджували методами рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3М з використанням Co K_λ ($l = 1,7889$ нм) випромінювання, електронної мікроскопії за допомогою мікроскопа JEM100CX-II за стандартною методикою [19] і атомної силової мікроскопії (АСМ) на приладі NanoScope-300 (компанія Digital Instruments, США).

Криві намагнічування зразків вимірювали за допомогою вібраційного магнітометра на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Установка і методика вимірювань описані в [20]. Зразками для досліджень служили сухі немагнічені порошки магнетиту. Як еталони для порівняння використовували нікелевий зразок і наночастинки Fe_3O_4 (98%) виробництва фірми "Nanostructured and Amorphous Materials Inc.", USA.

Результати експерименту та їх обговорення

Мікрофотографії, отримані методом просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 1), показують, що зразок складається переважно з октаедричних частинок. Така форма є основною теоретичною морфологією кристалів магнетиту, що вказує на монокристалічний стан окремих частинок.

На рис. 2 представлені спектри дифракції рентгенівського випромінювання для зразків з порошку магнетиту. Всі дифракційні піки в спектрі магнетиту можна було проіндексувати відповідно до зворотної шпінельної структури магнетиту. В спектрі не спостерігалися будь-які піки, які можна було співвіднести з гематитом або гідроксидами заліза.

Оцінка розміру частинок, проведена за допомогою методів ПЕМ, АСМ (рис. 1, 3) і визначення величини області когерентного розсіювання по формулі Шеррера (дифракційний максимум 311) (рис. 2), дали близькі результати. ГО призводить до плавного збільшення середнього діаметра частинок і дозволяє зробити оцінку часу рекристалізації для синтезу їх необхідної величини. Так, частинки магнетиту з середнім діаметром 60 нм були отримані при часі рекристалізації рівному 5 год при МХ ГО (рис. 4). Розмір приблизно 70% частинок знаходився в інтервалі 50 – 70 нм.

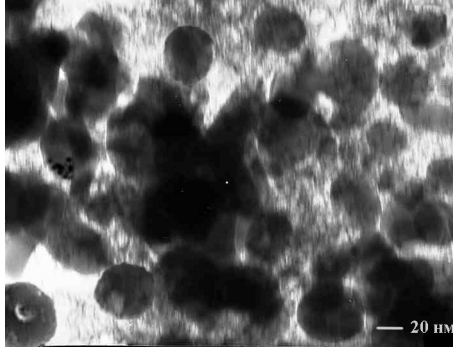


Рис. 1. ПЕМ зображення частинок магнетиту.

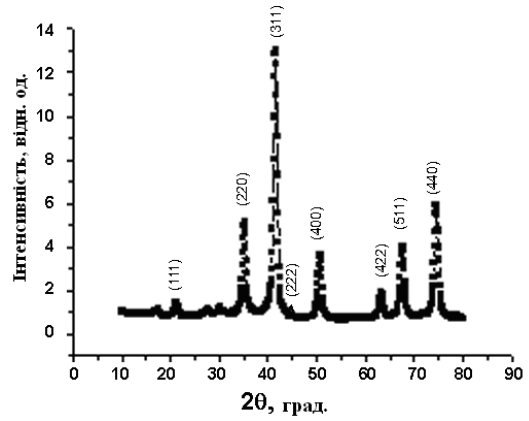


Рис. 2. Дифрактограма порошку магнетиту.

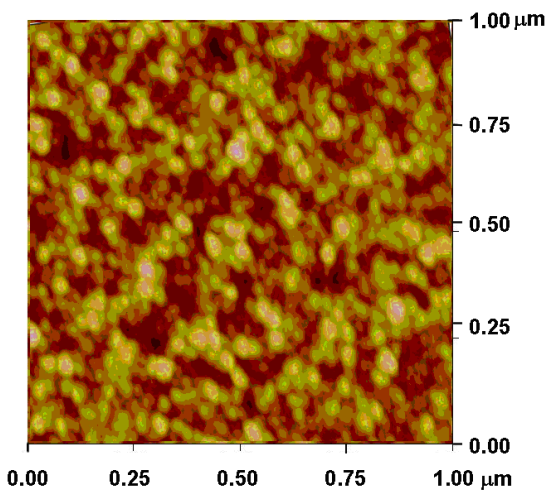


Рис. 3. АСМ зображення наночастинок магнетиту (МХ обробка; 5 год).

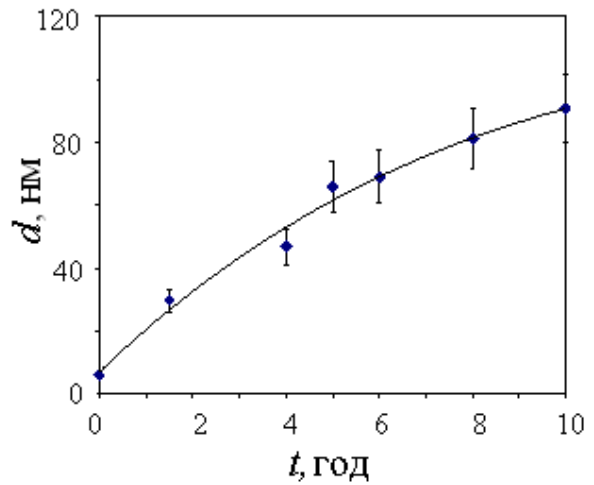


Рис. 4. Залежність середнього діаметра наночастинок магнетиту від часу МХ ГО.

Були виміряні криві магнітного гістерезису отриманого матеріалу, що складається з нанорозмірних частинок магнетиту, при різному часі і методиці рекристалізації. На основі цих експериментальних даних розрахували питому намагніченість зразків σ_i і будували експериментальні залежності $\sigma_i = f(H)$ при 373 К (частково представлені на рис. 5). Використовуючи ці залежності, визначали граничну намагніченість за умови насичення σ_s , залишкову намагніченість σ_r , коерцитивна силу H_c .

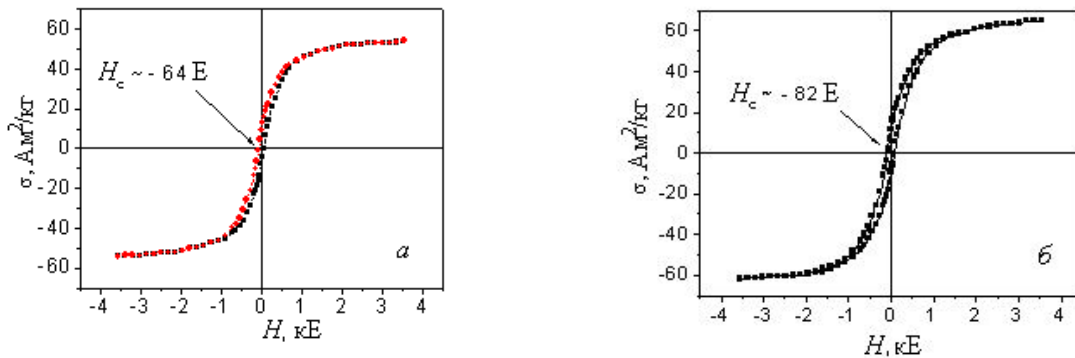


Рис. 5. Криві магнітного гістерезису ансамблів частинок: *a* - вихідний магнетит, *б* - після МХ обробки (6 год) ($1 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г} = 1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$).

Як видно з рис. 6, величина коерцитивної сили частинок при температурі 373 К приймає максимальне значення в межах 10 годин ТМ обробки матеріалу. При гідротермічній обробці 5 - 6 годин значення коерцитивної сили зростає від 60 до 100 – 110 Е. Характер зміни коерцитивної сили від часу ГО обробки пов'язаний з ростом і ступенем кристалічності окремих нанорозмірних частинок, одержаних в результаті рекристалізації матеріалу. Початковий період (3 – 4 години обробки) відповідає збільшенню розміру частинок і їх переходу з суперпарамагнітного стану в область блокованого стану. Максимальне значення коерцитивної сили відповідає, вірогідно, матеріалу, що складається з монодомених частинок. Зниження значення коерцитивної сили означає перехід розміру частинок через критичний розмір однодомених і формування багатодомених частинок. Залежність питомої намагніченості насичення частинок магнетиту від часу ГО матеріалу також має максимум при ~ 6 год (рис.7).

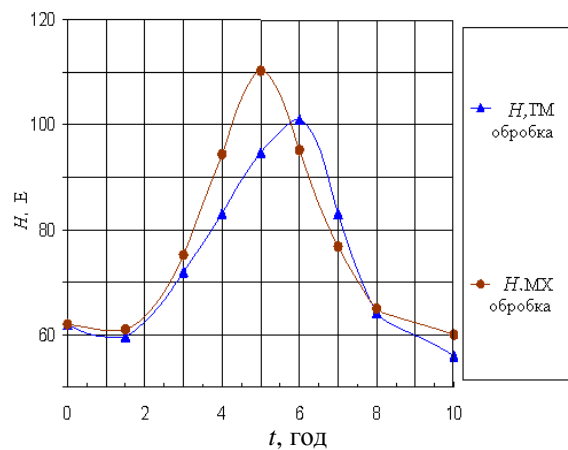


Рис. 6. Залежність коерцитивної сили нанорозмірних порошків магнетиту від часу і виду ГО.

Вважаючи, що об'ємна густина магнетиту становить $5,24 \text{ г/см}^3$, для намагніченості насичення було виміряно максимальне значення 422 кА/м ($81,6 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$), що становить 89% від величини 475 кА/м для масивного зразка магнетиту. Зазвичай величини намагніченості насичення M_s менші, ніж значення для монолітного матеріалу, і обумовлені поверхневими ефектами, такими як перевертання спіна, частковим окисненням і відхиленням приповерхневого шару від стехіометрії, або адсорбцією молекул. Поверхневі ефекти починають відігравати більш важливу роль в міру зменшення середнього розміру частинок, і саме цим пояснюється та обставина, що чим менше стає їх розмір частинки, тим меншими стають значення M_s .

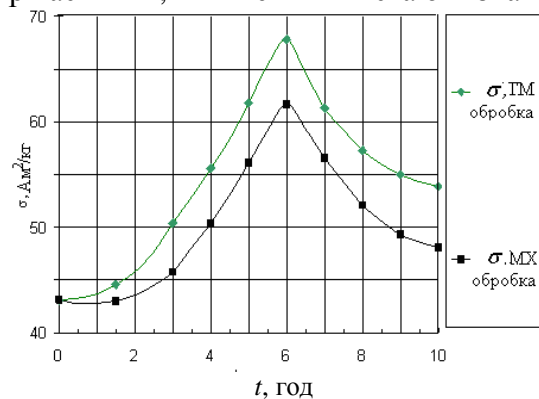


Рис. 7. Залежність питомої намагніченості насичення нанорозмірних частинок магнетиту від часу і виду ГО.

На коерцитивну силу одержуваного матеріалу крім часу ГО обробки, впливає тип обробки. Так, видно, що при МХ ГО коерцитивна сила матеріалу стає на 10% більше, ніж при ТО, що пов'язано з рівномірним нагріванням матеріалу і швидким перебігом процесів по всьому його об'єму. На це вказує також те, що для досягнення максимального значення коерцитивної сили потрібно на ~ 20% менше часу при МХ обробці матеріалу (рис. 6).

Висновки

Розроблено методику гідротермальної обробки нанорозмірних частинок магнетиту, яка заснована на рекристалізації вихідного матеріалу і дозволяє отримати, змінюючи фізико-хімічні умови формування і вид термічної обробки, високодисперсний матеріал, що складається з наночастинок із заданими морфологією, розмірами, структурними та магнітними властивостями. Використовуючи розроблену методику при часі гідротермальної обробки 5 – 6 год були отримані зразки магнетиту, що складаються з монодомених частинок діаметром 50 – 70 нм і значенням коерцитивної сили 100 – 110 Е, тобто вони можуть бути використані для створення магнітних носіїв лікарських препаратів та засобів рідкої магнітної гіпертермії.

Література

1. Schmid G. Nanoparticles: from theory to application. – New York: Willey, 2004. – 443 p.
2. Ashoori R.C. Electrons in artificial atoms // *Nature*. – 1996. – V. 379. – P. 413–419.
3. Haitao Yang . Synthesis and magnetic properties of monodisperse magnetite nanocubes // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 103. – P. 07D526–07D530.
4. Thach C.V., Hai N.H., Chau N. Size controlled magnetite nanoparticles and their drug loading ability // *J. Korean Phys. Soc.* – 2008. – V. 52, N 5. – P. 1332–1335.
5. Daou T.J., Pourroy G., Begin-Colin S. Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 4399–4404.
6. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 4. – С. 539–574.
7. Zhang J., Takahashi Y.K., Gopalan R., Hono K. Microstructures and coercivities of SmCo_x and $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ films prepared by magnetron sputtering // *J. Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – V. 310. – P. 1–7.
8. He Y., Sahoo Y., Wang S., Luo H., Prasad P.N., Swihart M.T. Laser-driven synthesis and magnetic properties of iron nanoparticles // *J. Nanoparticle Res.* – 2006. – V. 8. – P. 335–342.
9. Seto T., Koga K., Akinaga H., Takano F., Orii T., Hirasawa M. Laser ablation synthesis of monodispersed magnetic alloy nanoparticles // *J. Nanoparticle Res.* – 2006. – V. 8. – P. 371–378.
10. Frandsen C., Morup S. Reversible aggregation and magnetic coupling of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2006. – V. 18. – P. 7079–7084.
11. Khedr M.H., Omar A.A., Abdel-Moarty S.A. Magnetic nanocomposites: preparation and characterization of Co-ferrite nanoparticles. // *Coll. and Surf.* – 2006. – V. 281. – P. 8-14.
12. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. – Москва: Мир, 1989. – 467 с.
13. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. – Москва: Мир, 1993. – 272 с.
14. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // *IEEE Trans. Magn.* – 1981. – V. 17, N 2. – P. 1247–1248.

15. Buluy O., Ouskova E., Reznikov Yu., Glushchenko A., West J., Reshetnyak V. Magnetically induced alignment of ferro-nematic suspension on PVCN-F Layer // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2002. – V. 375. – P. 81–87.
16. Scherer C., Figueiredo Neto A.M. Ferrofluids: properties and applications // Brazil. J. Phys. – 2005. – V. 35. – P. 718–727.
17. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – Москва: Техносфера, 2006. – 336 с.
18. Pang S.C., Chin S.F., Anderson M.A. Redox equilibria of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: effect of the pH and redox potential // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – V. 311. – P. 94–101.
19. Williams D.B., Carter C.B. Transmission electron microscopy. – New York – London: Plenum. – 1996. – 750 p.
20. Богатырев В.М., Борисенко Н.В., Дубровин И.В., Абрамов Н.В., Гаевая М.В., Горбик П.П. Синтез и свойства магниточувствительных нанокompозитов на основе пирогенного крамнезема // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. / А.П. Шпака, П.П. Горбика. – Киев: Наук. думка, 2007. – С. 394–406.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИСПЕРСНОСТЬ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕТИЧЕСКОГО МАГНЕТИТА

П.П. Горбик, И.В. Дубровин, А.Д. Четыркин, Н.В. Абрамов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, afourkin@gmail.com*

Предложена методика формирования наноразмерных частиц магнетита путем рекристаллизации прекурсора при гидротермальной обработке. Установлена корреляция между технологическими условиями роста частиц, их размерами, структурными и магнитными свойствами. Исследованы режимы получения наноматериала при термической обработке и микроволновом нагреве. Фазовый состав и морфология наночастиц исследованы методами рентгеновского фазового анализа, просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии.

EFFECT OF HYDROTHERMAL TREATMENT ON DISPERSITY AND MAGNETIC CHARACTERISTICS OF SYNTHETIC MAGNETITE

P.P. Gorbyk, I.V. Dubrovin, A.D. Chetyrkin, N.V. Abramov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, afourkin@gmail.com*

The procedure of fabrication of nanosized magnetite particles by recrystallization of the precursor under hydrothermal conditions has been proposed. A correlation between the growth process parameters and the size, structural and magnetic properties of grown particles has been established. The regimes of nanomaterial fabrication under heat treatment and microwave heating were investigated. Phase composition and morphology of nanoparticles were studied by X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy, and atomic force microscopy.