

СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ДЛЯ НАНОРЕАКТОРОВ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 И СИЛОХРОМА С-80

Неясов П.П., Алимбеков И.Р.

Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет

Наличие высокой магнитной восприимчивости у наночастиц магнетита (Рис. 1) позволяют использовать их в качестве магнитоуправляющих элементов в спин-селективных реакциях и в частности реакциях триплет-триплетной аннигиляции, характер протекания которой около таких частиц в нанореакторе подробно описан в работе [1].

В настоящее время разработано множество методов синтеза магнитных наночастиц [2], включая наночастицы магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma-Fe_2O_3$.

Магнетит является смешанным оксидом железа (II, III), имеющим кристаллическую структуру обращенной шпинели. Выше температур Вервея, $T_V \sim 120$ К, магнетит обладает структурой шпинели с кубической симметрией и параметром решетки равным $8,396 \text{ \AA}$. При комнатной температуре объемный магнетит является магнитомягким материалом с коэрцитивной силой $H_c \sim 200-400 \text{ Э}$ и намагниченностью насыщения $92 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ [3].

Ниже критического размера D_c (для магнетита данная величина, по разным литературным источникам, может принимать значения от 3 до ~ 100 нм [4]) магнитные наночастицы находятся в однодоменном состоянии и проявляют такие специфические свойства, как спин-кантинг [5], состояние суперспинового стекла [6], а также высокую поверхностную анизотропию [7].

В связи с разработкой методов синтеза оболочечных наночастиц магнетита и в том числе покрытых металлической оболочкой [8], они могут найти применение в такой области физики как наноплазмоника, как при усовершенствовании уже рассмотренных задач [9, 10], так и для задач, связанных с магнитным круговым дихроизмом [11, 12].

Целью данной работы является, как исследование параметров синтеза магнитных наночастиц магнетита в целом, так и влияние типа и концентрации ионогенных стабилизаторов на частицы, подбор оптимальных параметров, ве-



Рис. 2. Микросуспензия нестабилизированных магнитных частиц при действии внешнего магнитного поля.

ществ и концентраций. Последний раздел посвящен получению нанопористых систем, содержащих магнитные частицы.

Материалы и методы

Реагенты: хлорид железа (III) гексагидрат, железо металлическое восстановленное, кислота хлороводородная (HCl), этановая (CH₃COOH), лимонная ((HOOCCH₂)₂C(OH)COOH), гидроксид аммония (NH₄OH), натрия (NaOH), калия (KOH), микропорошок пористого оксида алюминия (Al₂O₃), силохрома С-80.

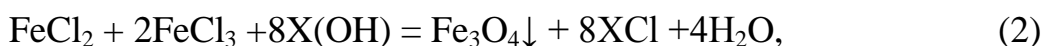
Из всех возможных методик синтеза магнетита нами была выбрана методика химического синтеза путем соосаждения из солей (II) и (III) валентного железа [13], а именно хлоридов железа, состава: FeCl₂·4H₂O и FeCl₃·6H₂O. Данная методика была выбрана исходя из критериев: доступности исходных реагентов, простоты проведения эксперимента и возможности контролирования формирования наночастиц и их характеристик.

Для проведения синтеза использовалась соль FeCl₂·4H₂O, полученная по методике, описанной в [14], схему ее синтеза можно записать в виде следующего уравнения химической реакции:



Дополнительная очистка реагента FeCl₂·4H₂O проводилась методом перекристаллизации.

Процесс образования магнетита можно изобразить следующей схемой реакции:



где X(OH) основание вещества X.

Выбранное нами отношение количеств веществ FeCl₂, FeCl₃, участвующих в реакции равняется 1:2, что также видно из уравнения (2). В качестве восстановителей были выбраны следующие основания: NH₄OH, NaOH и KOH.

Для получения частиц к раствору солей железа объемом 5 мл постепенно добавляли в избытке раствор восстановителя объемом 5 мл в течение 10 секунд и доводили, таким образом, значение pH раствора до ~10.

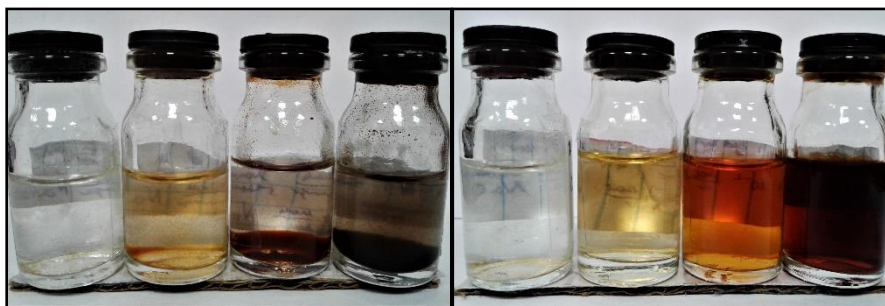


Рис. 3. Вид образцов, полученных при избыточной концентрации восстановителя NaOH равной (слева), при недостаточной $c_{\text{NaOH}}=8 \cdot c_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$ моль/л (справа). На обоих рисунках: концентрация солей $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в растворе слева на право: 10^{-4} моль/л, 10^{-3} моль/л, 10^{-2} моль/л, 10^{-1} моль/л.

Весь процесс происходил при постоянном перемешивании на скорости 1000 об/мин в течение 10 мин. Важным моментом являлся контроль pH среды, так как, выпадение осадка (частиц) осуществляется при значении pH равным 9-10 [13]. На Рис. 2 подтверждается, что выпадение осадка магнетита и смещение химического равновесия в сторону его образования происходит при $\text{pH} \approx 10$. Синтез проводился при комнатной температуре и в атмосфере воздуха.

Полученные частицы отделялись от раствора методом магнитной сепарации. Осадок конгломератов частиц в дальнейшем многократно промывался дистиллированной водой.

Результатами синтеза стали полученные водные суспензии, содержащие частицы магнетита. Было обнаружено, что оптимальным значением концентрации солей $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в растворе является 0,1 моль/л. (Рис. 2 слева). При концентрации $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ меньше 10^{-2} моль/л происходит выпадение немагниточувствительных частиц гидроксида железа (III). Размер полученных наночастиц при использовании в качестве восстановителя NH_4OH составляет 20 нм, при использовании NaOH – 84 нм и для KOH – 76 нм.

Результаты и обсуждения

Стабилизация наночастиц и получение ионной феррожидкости

Под действием магнитных сил и сил Ван-дер-Ваальса-Лондона, наночастицы в водных р-рах с $\text{pH} \geq 6$ коагулируют с образованием микрочастиц (Рис. 1). Для непосредственного получения коллоидных растворов наночастиц, в приготовленные по методике, описанной ранее, микросуспензии добавлялись растворы кислот и оснований.

В данной работе нами исследована возможность применения в качестве стабилизаторов ряда кислот и оснований: HCl, HNO_3 , CH_3COOH , $(\text{HO}-\text{OCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, NaOH, KOH.

Исходный размер коагулированных частиц магнетита в растворе составлял 870 нм и 40 мкм с процентным содержанием 41% и 56% соответственно (Рис. 3).

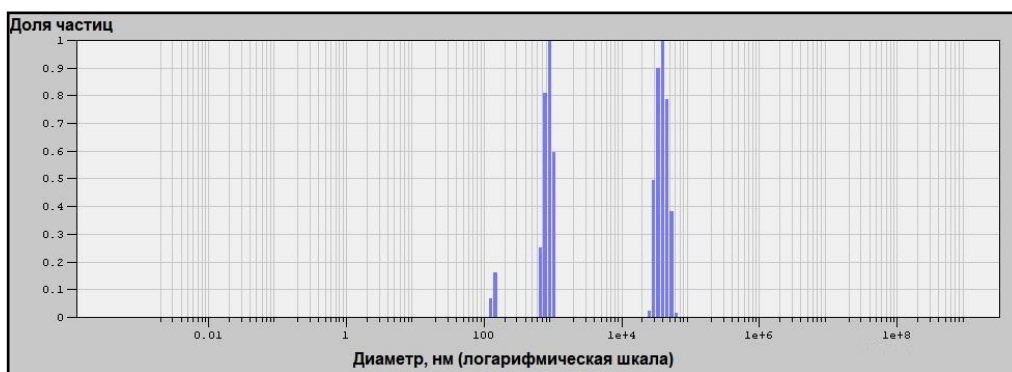
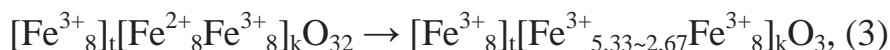
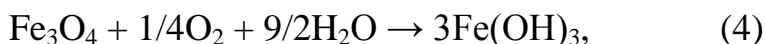


Рис. 4. Распределение частиц магнетита по размерам в нестабилизированном растворе. Слева на право: 2-ой пик – 870 нм, 3-ий пик – 40 мкм.

Было выявлено, что эффективная декоагуляция таких конгломератов возможна только в короткий период после синтеза (от нескольких десятков минут до нескольких часов, в зависимости от внешних условий). В результате окислительных процессов, происходящих с наночастицами, изначальная форма – магнетит переходит в маггемит, характеризующийся более слабой магнитной восприимчивостью, с перестройкой кристаллической решетки. Данный процесс можно записать в виде следующей схемы:



Так же возможен процесс окисления, происходящий на поверхности частиц, с образованием гидроксида железа (III):



Атомы железа, находящиеся на поверхности наночастиц магнетита, ведут себя как кислоты Льюиса и являются акцепторами электронов. Данная конфигурация позволяет частицам магнетита образовывать двойной электрический слой на поверхности с ионами стабилизатора. Наглядно данный процесс представлен на Рис. 4.

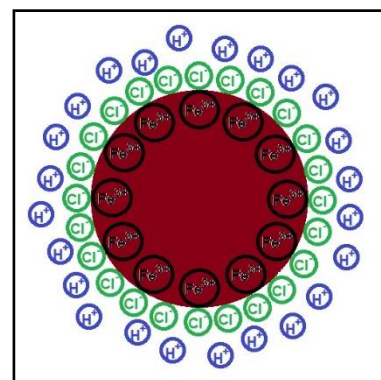


Рис. 4. Образование вокруг наночастицы магнетита двойного электрического слоя при стабилизации HCl.



Рис. 5. Распределение частиц магнетита по размерам в растворе, стабилизированном HCl ($c_{\text{HCl}}=0.3$ моль/л). Слева на право: 2-ой пик – 22 нм, 3-ий пик – 62 нм.



Рис. 6. Распределение частиц магнетита по размерам в растворе, стабилизированном HNO₃ ($c_{\text{HNO}_3} = 0.3$ моль/л). Слева на право: 1-ый пик – 11 нм, 2-ой пик – 64 нм.

Для получения наночастиц, к синтезированным микросуспензиям добавлялась соляная кислота, концентрация которой в р-рах доводилась до следующих значений: 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5 и 1 моль/л. В результате анализа полученных коллоидных растворов было выявлено, что эффективная стабилизация достигается при широких значениях концентрации, от 0.02 до 0.5 моль/л. Процентное количество наноразмерных частиц (1-100 нм), при этом варьируется от 50% до 80%. При концентрациях HCl превышающих 0.5 моль/л происходит растворение наночастиц в кислоте с образованием FeCl₃. На Рис. 5 приведено распределение частиц магнетита по размерам для концентрации HCl равной 0.3 моль/л, при этом частицы с диаметрами 22 и 67 нм составляют 22% и 67% соответственно от всех частиц.

Стабилизация наночастиц с помощью азотной кислоты, как показали эксперименты, так же осуществима, при этом оптимальные концентрации и доля наноразмерных частиц совпадают со значениями, полученными для HCl. На Рис. 6 приведено распределение частиц по размерам для концентрации HNO₃ равной 0.3 моль/л, при этом частицы с диаметрами 11 и 64 нм составляют 14% и 66% соответственно.

При повышении pH стабилизированных р-ров до значений ≥ 6 , наночастицы снова коагулировали в микроразмерные конгломераты.

Исследование показало, что стабилизация наночастиц не происходит при значениях $pH \geq 7$. Добавление р-ров щелочей NaOH и KOH не приводило к изменению размеров микрочастиц.



Рис. 5. Распределение частиц магнетита по размерам в растворе, стабилизированном CH_3COOH ($c_{CH_3COOH} = 0.3$ моль/л). Слева на право: 1-ый пик – 45 нм, 2-ой пик – 166 нм.



Рис. 8. Распределение частиц магнетита по размерам в растворе, стабилизированном лимон. кисл. ($c_{\text{лим. кисл.}} = 0.3$ моль/л). Слева на право: 2-ой пик – 73 нм.

Из органических кислот в роли стабилизаторов были выбраны уксусная и лимонная кислоты. Список их концентраций в растворах совпадает со списком для HCl. Оптимальный диапазон концентраций для них лежит в пределах от 0.1 до 1 моль/л, что объясняется тем, что данные кислоты более слабы по сравнению с неорганическими и при максимально возможных концентрациях образуют р-ры с $pH=2$. При концентрациях выше 1 моль/л также наблюдается интенсивное взаимодействие кислот с наночастицами, при концентрациях меньших 0.1 моль/л значительная часть частиц не декоагулирует. В отличие от неорганических кислот, р-ры, стабилизированные уксусной и лимонной кислотой, имеют более узкое распределение частиц по размерам. Для коллоидных р-ров с CH_3COOH процентное количество наноразмерных частиц (1-100 нм) при этом варьируется от 50% до 90%, а для лимонной кисл. - от 70% до 100%. Растворы с данными стабилизаторами показывают высокую степень стабильности и однородности в продолжительном периоде времени.

На Рис. 7 приведено распределение частиц по размерам для концентрации CH_3COOH равной 0.5 моль/л, при этом частицы с диаметрами 45 и 166 нм составляют 53% и 32% соответственно. На Рис. 8 для лимонн. кисл. той же концентрации основная доля частиц (77%) имеет диаметр 73 нм.

Получение систем типа – «нанореактор с магнитной частицей»

В связи с необходимостью в такой сложной системе, как нанореактор, содержащий магнитную частицу, впервые появившейся в задаче, описанной в [1], была предпринята попытка получения такой системы на основе нанопористых порошков оксида алюминия Al_2O_3 и силохрома С-80. Так как размер пор для Al_2O_3 равен ~ 40 нм, а для силохрома ~ 50 нм, использовались полученные ранее порошки с наночастицами магнетита диаметром 20 нм.

Для получения таких систем к микропорошкам Al_2O_3 и силохрома массой 3 г добавлялись коллоидные растворы наночастиц объемом 2 мл и производилось их упаривание в течении 1 ч при температуре $95^\circ C$ до полного высушивания. Фотографии полученных суспензий, представленные на Рис. 9-10 демонстрируют появившуюся, после адсорбции наночастиц магнетита, магнитную восприимчивость микрочастиц.

Попытка синтеза наночастиц непосредственно в порах порошков не увенчалась успехом, что связано с обрастанием и блокированием каналов на поверхности сорбентов образующимся магнетитом, а также изменением локальной концентрации солей в порах.

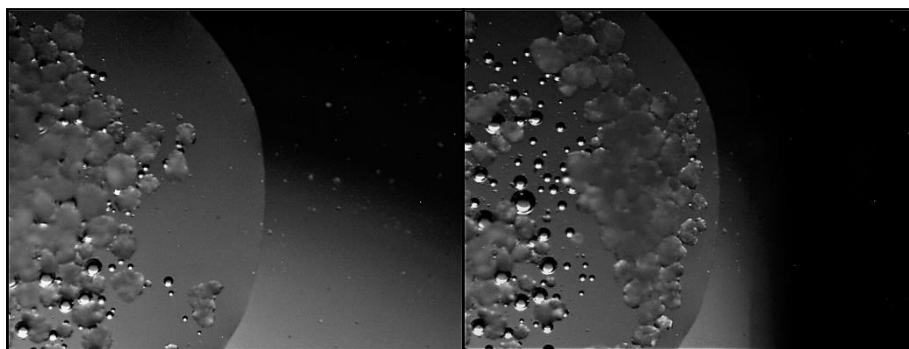


Рис. 9. Фотографии с каплей микросуспензии, содержащей частицы пористого оксида алюминия Al_2O_3 , включающего в себя адсорбированные магнитные наночастицы. Слева: частицы сорбента до внесения в магнитное поле. Справа: частицы сорбента в магнитном поле собираются в области его наибольшей напряженности у поверхности неодимового магнита.

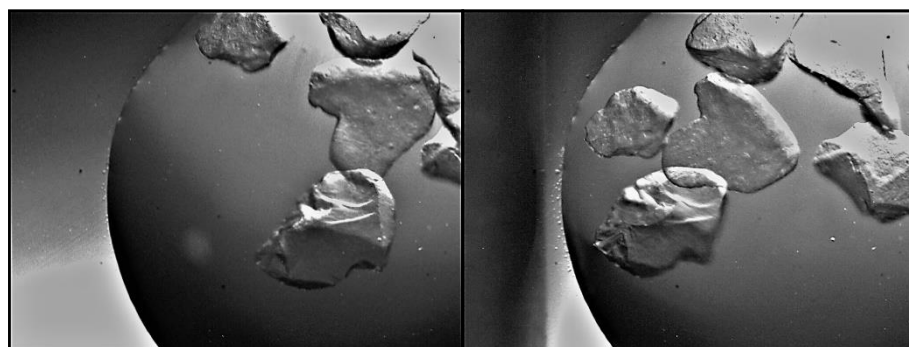


Рис. 10. Фотографии с каплей микросуспензии, содержащей пористые частицы силохрома С-80 с адсорбированными магнитными частицами. Слева: частицы сорбента до внесения в магнитное поле. Справа: частицы сорбента после внесения в магнитное поле.

Авторы выражают благодарность Вострецову Р.С. за помощь в проведении синтеза наночастиц магнетита.

Список литературы

1. Кучеренко М. Г. Аннигиляция триплетных молекулярных возбуждений в сферических порах с ферромагнитными частицами / Кучеренко М. Г., Неясов П. П. // Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Универ. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры». Оренбургский гос. ун-т. – 2017. – С. 1787-1795.
2. Губин С.П. Магнитные наночастицы: метод получения, строения и свойства / Губин С.П., Кокишаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. - 2005. - Т. 74. - С. 539-574.
3. O’Grady K. Particle size analysis in ferrofluids / O’Grady K., Bradbury A. // J. Magn. Magn. Mater. - 1983. - V. 39. - С. 91–94.
4. Krishnan K. M. Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties / Krishnan K. M., Pakhomov A. B., Bao Y., Blomqvist P., Chun Y., Gonzales M., Griffin K., Ji X., Roberts B. K. // J. Mater. Sci. - 2006. - V. 41. - С. 793–815.
5. Roca A. G. Magnetite nanoparticles with no surface spin canting / Roca A. G., Niznansky D., Poltierova-Vejpravova J., Bittova B., Gonzalez-Fernandez M.A., Serna C. J., Morales M. P. // J. Appl. Phys. - 2009. - V. 105. - С. 114-309.
6. Bedanta S. Superparamagnetism / Bedanta S., Kleemann W. // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2009. - V. 42. - С. 013001.
7. Jamet M. Magnetic Anisotropy of a Single Cobalt Nanocluster / Jamet M., Wernsdorfer W., Thirion C., Maily D., Dupuis V., Melinon P., Perez A. // Phys. Rev. Lett. - 2001. - V. 86. - С. 4676 – 4679.
8. Рудаковская П.Г. Синтез наночастиц магнетит-золото, имеющих структуру типа ядро-оболочка / Рудаковская П.Г., Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Клячко Н.Л., кабанов А.В., Зык Н.В. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2015. – Т.56. - №3. – С. 181-189.
9. Kucherenko M.G. Dipole Polarizabilities and Absorption Cross Sections of Two-Particle Nanoclusters of Conductive Homogeneous and Layered Particles with the Degenerate Electron Gas / Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M. // Russian Physics Journal. - 2017. - 59 (9). - P. 1425-1432.
10. Kucherenko M.G. Energy Transfer in a Cylindrical Nanostructure Consisting of a Metal Wire and a Coaxial Covering with Luminophore Molecules / Kucherenko M.G., Chmereva, T.M. // Journal of Applied Spectroscopy – 2017. - 84 (3) - P. 382-390.
11. Кучеренко М.Г. Спектры магнитного кругового дихроизма слоистых наночастиц с ферро- и диамагнитными компонентами / Кучеренко М.Г., Чме-

рева Т.М., Воронцов А.А. // Всероссийская научно-методическая конференция "Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры". - 2018. - Оренбург. ОГУ.

12. Кучеренко М.Г. Магнитный круговой дихроизм оптического поглощения биметаллических слоистых наночастиц с ферромагнитным кором и диаманитной оболочкой / Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. // 7-ая Междунар. конф. «Фотоника и информационная оптика». – 2018. – Москва, НИЯУ МИФИ.

13. Петракова А. В. Синтез магнитных наночастиц оксида железа для применения в иммуноанализе / Петракова А.В., Урусов А.Е., Костенко С.Н., Придворова С.М., Васильев М.А., Жердев А.В. // Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН. - Москва. - 2012. - С 7.

14. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества / Карякин Ю.В., Ангелов И.И. – Москва: «Химия» – 1974. – С. 406.