

УДК 544.163:544.22

**МАГНИТНО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МАГГЕМИТА,
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ****Т.А. Ластовина, А.П. Будник, В.А. Поляков, А.В. Солдатов**

Международный исследовательский центр "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: lastovina@sfnedu.ru

*Статья поступила 30 декабря 2016 г.**С доработки — 16 февраля 2017 г.*

Методом соосаждения были получены частицы маггемита, допированные ионами Sm^{3+} , со средним размером частиц в пределах 9,9—10,9 нм. Показано, что самарий присутствует преимущественно в приповерхностном слое наночастиц. Установлено, что функционализация поверхности наночастиц маггемита органическими молекулами не приводит к ухудшению их магнитных свойств.

DOI: 10.26902/JSC20170716

Ключевые слова: магнитные частицы, маггемит, сурфактанты.**ВВЕДЕНИЕ**

Повышенный интерес исследователей к наноразмерным веществам обусловлен тем, что при уменьшении размера частиц от макромасштабов к микромасштабам начинают меняться их магнитные и электрические свойства за счет изменений в валентной зоне и зоне проводимости [1]. Возникающие уникальные физико-химические свойства требуют всестороннего изучения наночастиц (НЧ) [2]. В частности, активно исследуются их магнитные свойства [3] благодаря большому потенциалу применений в биомедицине в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, материалов для гипертермии и адресной доставки лекарств.

Синтез является определяющим этапом для получения НЧ с требуемыми свойствами. В настоящее время разрабатываются методы синтеза магнитных НЧ на основе оксидов железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 [4, 5], оксидов хрома $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, твердых растворов FePd, CoPt [6], FePt [7], а также нанопорошков ферромагнитных металлов Ni [8], Fe [9], $\epsilon\text{-Co}$ [10—12] и частиц, допированных ионами редкоземельных элементов [5]. Принципиальная схема синтеза включает в себя инициирование нуклеации, контроль за ростом частиц и их стабилизацию. Наибольшее распространение получил метод соосаждения ввиду простоты исполнения и достаточно "мягких" условий синтеза. Контроль за ростом частиц осуществляется подбором условий синтеза и состава реакционной смеси: вариацией температуры и времени реакции, использованием различных типов растворителей, введением поверхностно-активных веществ (ПАВ) и модуляторов и пр.

Важным этапом синтеза НЧ является их стабилизация, препятствующая слипанию НЧ в крупные агломераты, их окислению и протеканию других нежелательных процессов деградации. Среди различных методов стабилизации основными являются покрытие НЧ ПАВами или комплиментарными поверхностным группам лигандами [13—16]. Варьирование природы стабилизатора позволяет получить как гидрофильные частицы, так и гидрофобные [17, 18]. Ме-

ханизм действия стабилизаторов рассмотрен в работах [19—21]. Однако функционализация частиц может негативно отразиться на их магнитных свойствах [35], а молекула стабилизатора может разрушиться в процессе дальнейшего использования полученных материалов. Так, при определенной температуре происходит дегидрирование олеиновой кислоты, типичного стабилизатора, с образованием тонкого слоя углерода на поверхности частиц [22, 23].

Целью данного исследования было выявление возможного влияния природы стабилизатора на магнитно-структурные свойства получаемых НЧ оксида железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез магнитных частиц. Подробное описание методики синтеза дано в [4]. Готовили раствор гидразина (5 мл) в 100 мл деионизированной воды в закрытой колбе, в котором растворяли различные типы стабилизаторов: Нафион (образец ЛТА_2), полиэтиленгликоль (образец ЛТА_3), 2,2'-бипиридин (образец ЛТА_4) или олеат натрия (образец ЛТА_5). Затем при непрерывном перемешивании были добавлены хлориды железа (II) и (III) в молярном соотношении 1:2, хлорид самария и незамедлительно избыток аммиака. Раствор нагревали до 90 °С и перемешивали при данной температуре в течение 1,5 ч. Осадок отделяли декантацией с использованием магнита, промывали многократно деионизированной водой и высушивали при 60 °С в вакуумной печи. В качестве материала сравнения был получен образец без стабилизации (образец ЛТА_1). Все реактивы были получены от коммерческих производителей.

Методы исследования. Порошки исследуемых образцов были аттестованы методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15406$ нм). Рабочие значения напряжения и силы тока были 40 кВ и 40 мА соответственно. Профили регистрировались с шагом сканирования $0,02^\circ$ и временем экспозиции 2 с. Средний размер кристаллитов был рассчитан методом Вильямсона—Холла. Химический состав полученных материалов определяли на двухмерном микро-РФ спектрометре M4 TORNADO (Bruker). Электронно-микроскопические исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Картирование элементного состава образцов было проведено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью четырех беззаконных кремниевых дрейфовых детекторов на ПЭМ Talos F200X (FEI) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Термогравиметрический анализ (ТГА) был проведен на SDT Q600 анализаторе. Образцы нагревали от комнатной температуры до 800 °С со скоростью 10 град./мин в токе аргона. Исследование магнитных свойств было проведено на вибрационном магнитометре Lakeshore VSM 7404 при комнатной температуре в диапазоне полей от -19000 до 19000 кЭ.

ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 последовательно приведены дифрактограммы синтезированных образцов. Они имеют одинаковый профиль, а положения отражений соответствуют фазе шпинели. Как известно [24], кристаллическую структуру типа шпинели имеет как магнетит (Fe_3O_4), так и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а корреляция между их дифракционными профилями составляет более 99 % [25]. В этой связи нами ранее было установлено [4], что при используемом подходе синтезируемый материал представляет собой маггемит.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание самария в материалах составило 4,2 мас.%. Однако на дифрактограммах не наблюдалось дополнительных пиков, равно как и сдвигов положений имеющихся отражений. Локализация самария в образцах будет установлена ниже.

Рассчитанный средний размер кристаллитов для всех образцов составил 9,9—10,9 нм. Таким образом, введение стабилизаторов в реакционную смесь не ведет к каким-либо существенным изменениям в значениях среднего размера кристаллитов. Это также указывает, что при данных условиях синтеза используемые вещества слабо моделируют рост НЧ, но лишь стабилизируют сформировавшиеся частицы.

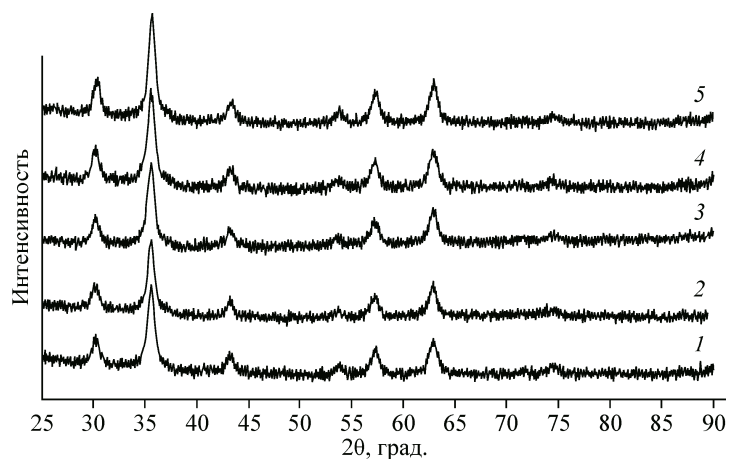


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ЛТА_1 (1), ЛТА_2 (2), ЛТА_3 (3), ЛТА_4 (4), ЛТА_5 (5)

По данным ПЭМ (рис. 2), на высушенных порошках в образце ЛТА_1 (без стабилизации) преимущественно наблюдаются агломераты (см. рис. 2, *A*). При добавлении стабилизатора степень агломерации в образцах понижается, позволяя наблюдать отдельные частицы. Так, в образце ЛТА_2 (см. рис. 2, *B*) видны как агломераты частиц, так и группы хорошо разделенных частиц. Для образцов ЛТА_3—ЛТА_5 использование ПЭГ-2000 (см. рис. 2, *C*), 2,2'-бипиридина (см. рис. 2, *D*) и олеата натрия (см. рис. 2, *E*) позволяет уверенно наблюдать сферические НЧ со средним размером ~ 11 нм, что хорошо согласуется с результатами оценки кристаллитов по

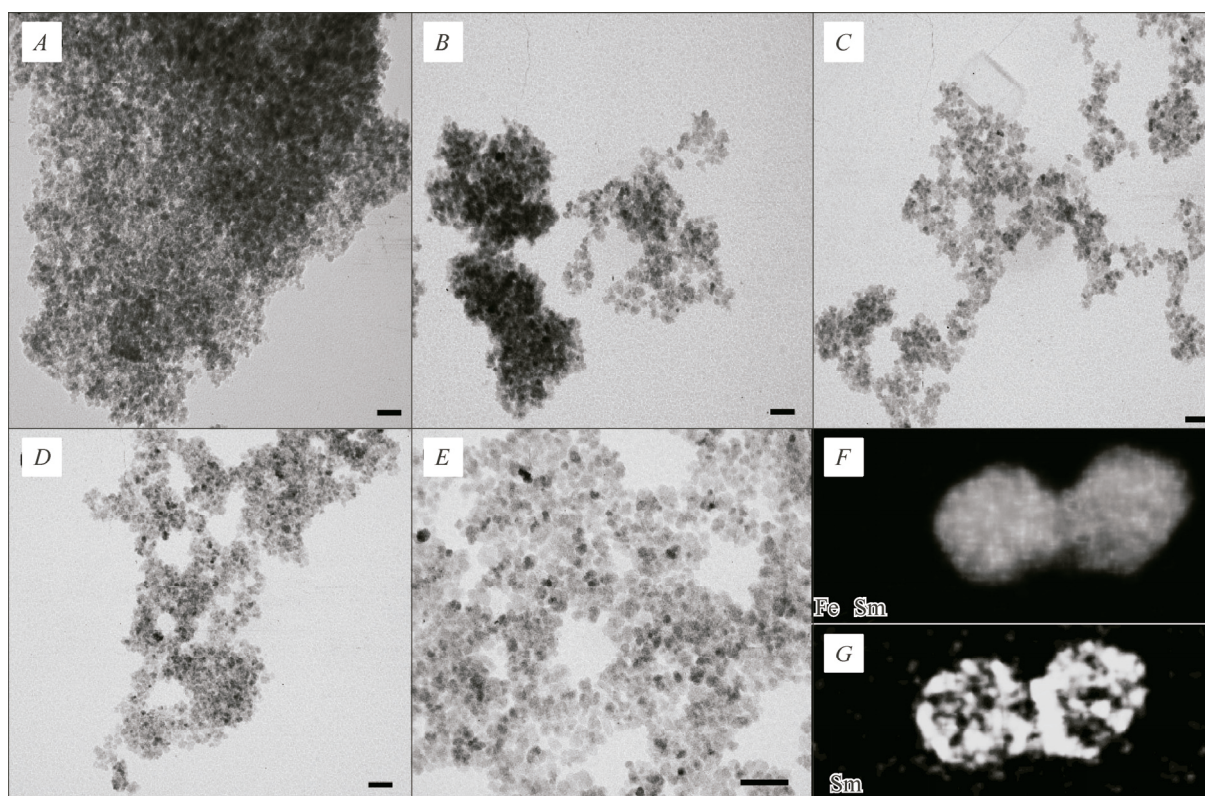


Рис. 2. ПЭМ изображения для образцов ЛТА_1 (*A*), ЛТА_2 (*B*), ЛТА_3 (*C*), ЛТА_4 (*D*), ЛТА_5 (*E*), а также распределение элементов железа и самария по частицам (*F*), распределение только самария в частицах (*G*). Шкала соответствует 50 нм

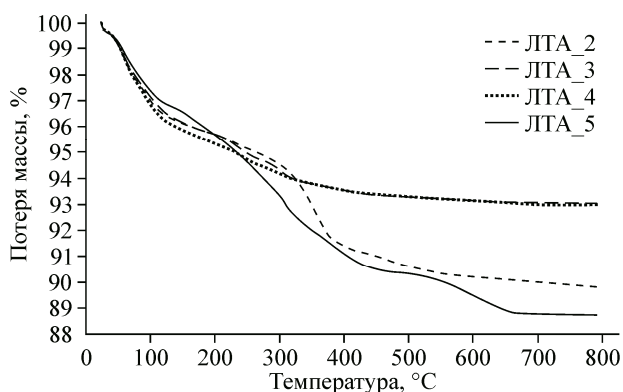


Рис. 3. Термограммы для образцов наночастиц маггемита со стабилизаторами

данным порошковой дифракции. Картирование образца с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии позволило визуализировать распределение атомов железа и самария в объеме частиц (см. рис. 2, *F*), а также выделить вклад только от самария (см. рис. 2, *G*). Как видно из представленной картины, наблюдается повышенная концентрация самария по краям наночастиц.

Его преимущественное расположение в приповерхностной области позволяет предположить, что на этапе нуклеации формируются зародыши преимущественно из оксида железа, а самарий встраивается в структуру уже на этапе роста НЧ.

ТГ кривые для образцов со стабилизацией представлены на рис. 3. Общая потеря массы составляет до ~11,5 %, что позволяет предположить формирование достаточно тонкого слоя стабилизатора на поверхности НЧ оксида железа. Наибольшую конечную потерю массы (10—11,5 %) наблюдали для образцов ЛТА_2 (Нафион) и ЛТА_5 (олеат натрия); кривые ТГ имеют ярко выраженные этапы деградации материала при нагреве. Эти два случая будут рассмотрены подробно ниже. ТГ кривые образцов ЛТА_3 и ЛТА_4 демонстрируют хорошо совпадающий профиль; после испарения воды до ~150 °С наблюдаются два слабо выраженных пика потери массы при ~200 и 280 °С, связанные с удалением молекул стабилизатора, которое быстрее протекает в случае бипиридина, чем полиэтиленгликоля.

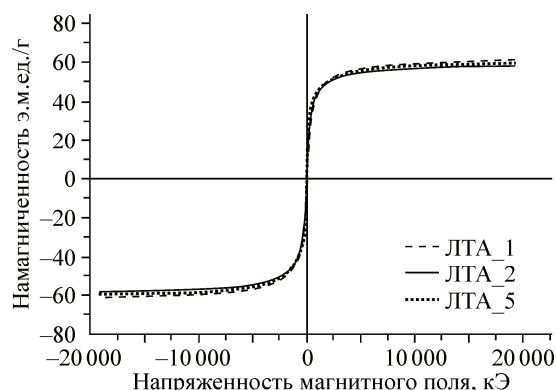
Нафион крайне редко применяют для покрытия НЧ оксидов железа, в основном для частиц, используемых в дальнейшем в качестве сенсоров [26], а также для сборки электродов, содержащих магнитные частицы [27]. На термограмме для магнитных частиц, стабилизированных Нафионом, можно выделить три участка: ~150—310 °С, ~310—390 °С и ~400—550 °С. В литературе на кривых ТГ для Нафиона или композитов типа магнитные частицы/мембраны Нафион обычно отмечается один участок, начинающийся при ~400 °С [28, 29]. Однако в [30] наблюдают три диапазона изменения масс: участок 75—300 °С объясняют удалением связанной с Нафионом воды, участок 300—400 °С — частичным разрушением Нафиона и удалением диоксида серы, а участок 420—550 °С — полным разрушением полимерной цепи молекулы. Кроме того, при температурах ~560—680 °С может происходить фазовый переход согласно уравнению (1) [31, 32]:



Как известно, в инертной атмосфере на термограммах магнитных частиц, покрытых олеатом, наблюдается две характеристические области [33]. На кривой можно выделить две области, характеризующиеся наибольшей потерей массы: от ~150 до 450 °С и от 450 до 670 °С. Изменение массы до 150 °С связаны с удалением воды из материала. Согласно литературным данным [33, 34], олеат и жирные кислоты, в том числе и олеиновая, могут образовывать на поверхности магнитных частиц два слоя. Потеря массы в первом из указанных температурных регионов может быть связана с десорбцией и разложением молекул олеата "внешнего слоя", изменения массы во втором регионе могут быть связаны с окислительным разложением олеата, что согласуется с литературными данными [33]. Также отмечается, что при 500 °С может начинаться протекать частичная карбонизация олеата, находящегося непосредственно на поверхности магнитных НЧ ("внутренний" слой), основной температурный диапазон этого процесса — 600—720 °С [33].

В ряде работ отмечается, что покрытие поверхности магнитных частиц может привести к ухудшению их магнитных характеристик [35]. На рис. 4 приведены кривые магнитной вос-

Рис. 4. Магнитная восприимчивость образцов ЛТА_1, ЛТА_2 и ЛТА_5



приимчивости для магнитных частиц без стабилизации (ЛТА_1) и магнитных частиц, стабилизированных Нафионом (ЛТА_2) и ПЭГ-2000 (ЛТА_5). Из полученных данных следует, что покрытие органическими молекулами магнитных частиц позволило сохранить их магнитные характеристики с максимальным значением намагниченности порядка 60 э.м.ед./г.

Суммируя, модифицированным соосаждением были получены частицы маггемита, допированные самарием, со средним размером кристаллитов 9,9—10,9 нм. Было показано, что в наибольшей степени формированию агломератов препятствуют Нафион и олеат натрия. При этом содержание самария в частицах неравномерно и уменьшается при движении от поверхности частицы вглубь. Было показано, что покрытие поверхности стабилизаторами не вызывает ухудшения магнитных характеристик, что позволяет сделать вывод о возможности получения использованным методом синтеза неагломерированных биосовместимых магнитных НЧ.

Авторы благодарят Минобрнауки РФ за финансовую поддержку в рамках проекта № 14.587.21.0027 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58716X0027).

Авторы выражают благодарность М.Н. Япрынцева, Я.Л. Трусовой, Е.А. Кудрявцеву за измерение спектров рентгеновской дифракции, регистрацию термограмм и получение изображений просвечивающей электронной микроскопии, выполненных в Центре коллективного пользования "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" Белгородского национального исследовательского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmid G. Nanoparticles: From Theory to Application. – New York: Wiley Interscience, 2004.
2. Tang Z., Sheng P. Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena. – New York: Taylor and Francis, 2003.
3. Srajer G., Lewis L.H., Bader S.P. et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2006. – **307**. – P. 1.
4. Ластовина Т.А., Бугаев А.Л., Кубрин С.П. и др. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 7. – С. 1523.
5. Положенцев О.Е., Кубрин С.П., Бутова В.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 7. – С. 1539.
6. Chen M., Nikles D.E. // J. Appl. Phys. – 2002. – **91**. – P. 8477.
7. Nandwana V., Elkins K.E., Poudyal N. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2007. – **111**. – P. 4185.
8. Park J., Kang E., Son S.U. et al. // Adv. Mater. – 2005. – **17**. – P. 429.
9. Cabot A., Puentes V.F., Shevchenko E. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – **129**. – P. 10358.
10. Puentes V.F., Krishnan K.M., Alivisatos A.P. // Science. – 2001. – **291**. – P. 2115.
11. Puentes V.F., Zanchet D., Endormez C.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 12874.
12. Sun S., Murray C.B. // J. Appl. Phys. – 1999. – **85**. – P. 4325.
13. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. // Неорган. материалы. – 2005. – **41**, № 10. – С. 1159.
14. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. // Int. J. Mater. Prod. Tech. – 2005. – **23**. – P. 2.
15. Nicolais L., Carotenuto G. Metal-Polymer Nanocomposites. – New York: Wiley Interscience, 2005.
16. Sergeev G.B., Petrukhnina M.A. // Prog. Solid. St. Chem. – 1996. – **24**. – P. 183.
17. Liu X., Kaminski M.D., Guan Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2006. – **306**. – P. 248.
18. Chen K., Bakuzis A.F., Luo W. // Appl. Surf. Sci. – 2006. – **252**. – P. 6379.
19. Hormes J., Modrow H., Bonnemann H., Kumar C.S.S.R. // J. Appl. Phys. – 2005. – **97**. – P. 10R102.
20. Kovalenko M.V., Bodnarchuk M.I., Lechner R.T. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – **129**. – P. 6352.
21. Shukla N., Svedberg E.B., Ell J. et al. // Mater. Lett. – 2006. – **60**. – P. 1950.
22. Perez-Dieste V., Castellini O.M., Crain J.N. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2003. – **83**. – P. 5053.
23. Shukla N., Liu C., Jones P.M., Weller D. // J. Magn. Magn. Mater. – 2003. – **266**. – P. 178.
24. Rao V., Shashimohan A.L., Biswas A.B. // J. Mater. Sci. – 1974. – **9**, N 3. – P. 430.

25. Kim W., Suh C. Y., Cho S. W. *et al.* // *Talanta*. – 2012. – **94**. – P. 348.
26. Kim D.-J., Lyu Y.-K., Choi H.N. *et al.* // *Chem. Commun.* – 2005. – **23**. – P. 2966.
27. Zhang L., Liu B., Dong S. // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – **111**. – P. 10448.
28. Narei Z.A., Shafiee B., Khosropour A.R. // *RSC Adv.* – 2015. – **5**. – P. 20132.
29. del Valle Martínez de Yuso M., Arango-Diaz A., Bijani S. *et al.* // *Appl. Sci.* – 2014. – **4**, N 2. – P. 195.
30. Gupta G., Sharma S., Mendes P.M. // *RSC Adv.* – 2016. – **6**. – P. 82635.
31. Lastovina T.A., Efimova S.A., Kudryavtsev E.A. *et al.* // *BioNanoScience*. – 2016. – DOI: 10.1007/s12668-016-0385-8.
32. Rahman O., Mohapatra S.C., Ahmad S. // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – **132**. – P. 196.
33. Roth H.-C., Schwaminger S., Garcia P.F. // *J. Nanopart. Res.* – 2016. – **18**. – P. 99.
34. Zhao S.Y., Lee D.K., Kim C.W. *et al.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2006. – **27**, N 2. – P. 237.
35. Rogers H.B., Anani T., Choi Y.S. *et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* – 2015. – **16**. – P. 20001.