

© Е.С. БРИКОВ, Д.В. ЖУРАВСКИЙ, В.А. МИХЕЕВ,
В.Ф. НОВИКОВ, И.А. СМИРНОВ

brikov@mail.ru, d.zhuravskij@gmail.com, vmikheev@utmn.ru,
physics1@tgngu.tyumen.ru, 3dotsmrx@gmail.com

УДК 544.7:544.032.53:54.057:546.723'722-31

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В ВОДНОЙ ИОНООБМЕННОЙ РЕАКЦИИ С ИЗБЫТКОМ ЩЕЛОЧИ ВО ВНЕШНЕМ ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ СРЕДНЕЙ ВЕЛИЧИНЫ

АННОТАЦИЯ. Авторами исследованы: форма, размеры и магнитные свойства наночастиц золя, полученного из порошка ультразвуковым диспергированием методами атомной и магнитной зондовой микроскопии. Выявлено, что с возрастанием поля: у частиц уменьшаются отклонения размеров от среднего, а формы приближаются к дискообразным ($\langle D \rangle \approx 70$ нм при $H = 473$ кА/м); объемы выхода порошка уменьшаются. Представлены предварительные объяснения.

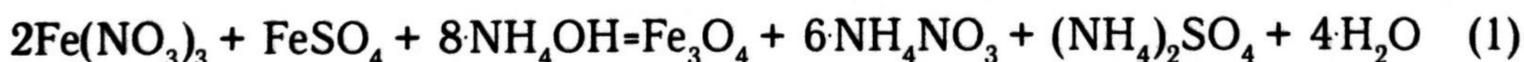
SUMMARY. The authors studied: shape, size and magnetic properties of sol nanoparticles are obtained from powders by ultra sound dispersions by probe methods of atomic and magnetic microscopy. It is revealed that when the field increases, the deflection of sizes from average decrease and the shapes approach the forms of disks ($\langle D \rangle \approx 70$ nm with $H = 473$ kA/m), volumes of powder products decrease as well. Some preliminary explanations are represented.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Ионнообменная реакция осаждения, наночастицы магнетита, влияние постоянного магнитного поля.

KEY WORDS. Ion-exchange reaction of precipitation, magnetite nanoparticle, influence of magnetostatic field.

На сегодняшний день остается актуальной проблема изучения способов синтеза частиц магнетита субмикронного размера с определенными свойствами, которые во многом определяются формой, фазовым составом и структурой [1], [2], [3].

В статье обсуждается наиболее доступная для синтеза водная ионообменная 2-стадийная реакция осаждения Fe_3O_4 (с $30 \pm 5\%$ избытком щелочи с массовой долей аммиака в водном растворе: $\omega = 25 \pm 1\%$) [4]:



Осадки, полученные в реакции с массовой долей солей железа: $\omega = 21,8 \pm 0,1\%$, без перемешивания в нормальных условиях (н.у.) при воздействии на реакцию постоянных магнитных полей с напряженностями H : 473 ± 4 , 324 ± 3 , 0 кА/м, промывались дистиллированной водой до pH 8-9 и выпаривались при $80 \div 90^\circ\text{C}$. Далее, проводились: съемки дифракции и рассеяния рентгеновских CuK_α лучей (ДРОН-7); зондовые исследования с помощью атомной и магнитной силовой микроскопии (АСМ, МСМ) с CoCr магнитным слоем игл: NSG01/Co/15 (NTEGRA AURA) [5]. Для этого готовились коллоидные растворы: частицы порошка помещались в этанол ($\omega = 98,5\%$) с $V_{\text{п}}/V_{\text{эт}} = 12 \pm 1 \cdot 10^{-5}$, обрабатывались в ультразву-

ковой ванне ($P=160$ Вт), отстаивались 3 ч. Частицы из взвешенного золя наносились на слюдяную подложку и высушивались сутки при н.у.

Результаты исследований. По кривым дифракции на порошке Fe_3O_4 (идентифицирован) при $20^\circ < 2\theta < 33^\circ$ выявлен сильный диффузный фон (объяснимый резонансным рассеянием излучения CuK_α линии на ионах Fe), интенсивность которого увеличивается с ростом H поля (с 130 до 168 имп/с). Тонкая структура дифракционных линий в указанном диапазоне углов изменяется при различных значениях поля: при $H=473 \pm 4$ кА/м структурные пики исчезают (табл. 1) [4].

Таблица 1

Особенности рентгеновских дифрактограмм, полученных на порошках Fe_3O_4 . Дифракционные интенсивности (I) структурного и диффузного рассеяния при относительно малых углах 2θ : 20° - 33° (ДРОН-7) [4].
Объемный выход продукта реакции $V/V_{H=0}$ в %, $V_{H=0}$ — объем продуктов реакции без внешнего магнитного поля

Реакции, № п.п.	Величина маг. поля H , кА/м	Средняя диффузная интенсивность I , имп/с	Угол структурного пика и соответствующая интенсивность $2\theta I$; ° имп/с	Объемная доля магнетита $V/V_{H=0}$, %
1.	0	130	32.9 175; 32.2 172; 30.75 178; 30.2 173; 28 217; 27.1 184; 26.9 186	100
2.	324 ± 3	160	30.1 206; 30.75 210; 28.75 227; 28.1 240; 21.5 181	75 ± 5
3.	473 ± 4	168	30.25 177; 30.75 170	50 ± 5

Установлено, что объемный выход продуктов реакции (осадка частиц магнетита) монотонно убывает с увеличением поля (в ед. $V_{H=0}$): $1 \div 0,75 \div 0,5$ (табл. 1).

Выявлено, что с увеличением поля синтезированные наночастицы все больше приближаются к форме дисков с уменьшением среднего размера и среднеквадратичного отклонения: σ . При $H=473 \pm 4$ кА/м: $\langle h \rangle = 6$ нм, $\langle D \rangle = 69,8$ нм, $\sigma_{(D)} = 4,3$ нм (табл. 2; рис. 1; рис. 2 а, б, в, рис. 3 а, б, в [4]).

Таблица 2

Средние размеры наночастиц Fe_3O_4 , определенные по изображениям АСМ

Реакции, № п.п.	Величина маг. поля H , кА/м	Наличие частиц вытянутой формы на 2-мерных изображениях; $\langle d_{max}/d_{min} \rangle$; (число изученных частиц, N)	3-мерные изображения формы случайно выбранных частиц $d_1 \times d_2 \times h_{max}$, нм x нм x нм
1	0	Отдельные частицы крупной фракции очень вытянутой формы; 1.70 ± 0.45 ; (25)	60x50x20
2	324 ± 3	Отдельные частицы мелкой фракции вытянутой формы; 1.72 ± 0.28 ; (14)	50x40x2
3	473 ± 4	Отдельные частицы всех размеров вытянутой формы; 1.36 ± 0.28 ; (30)	100x100x5,5

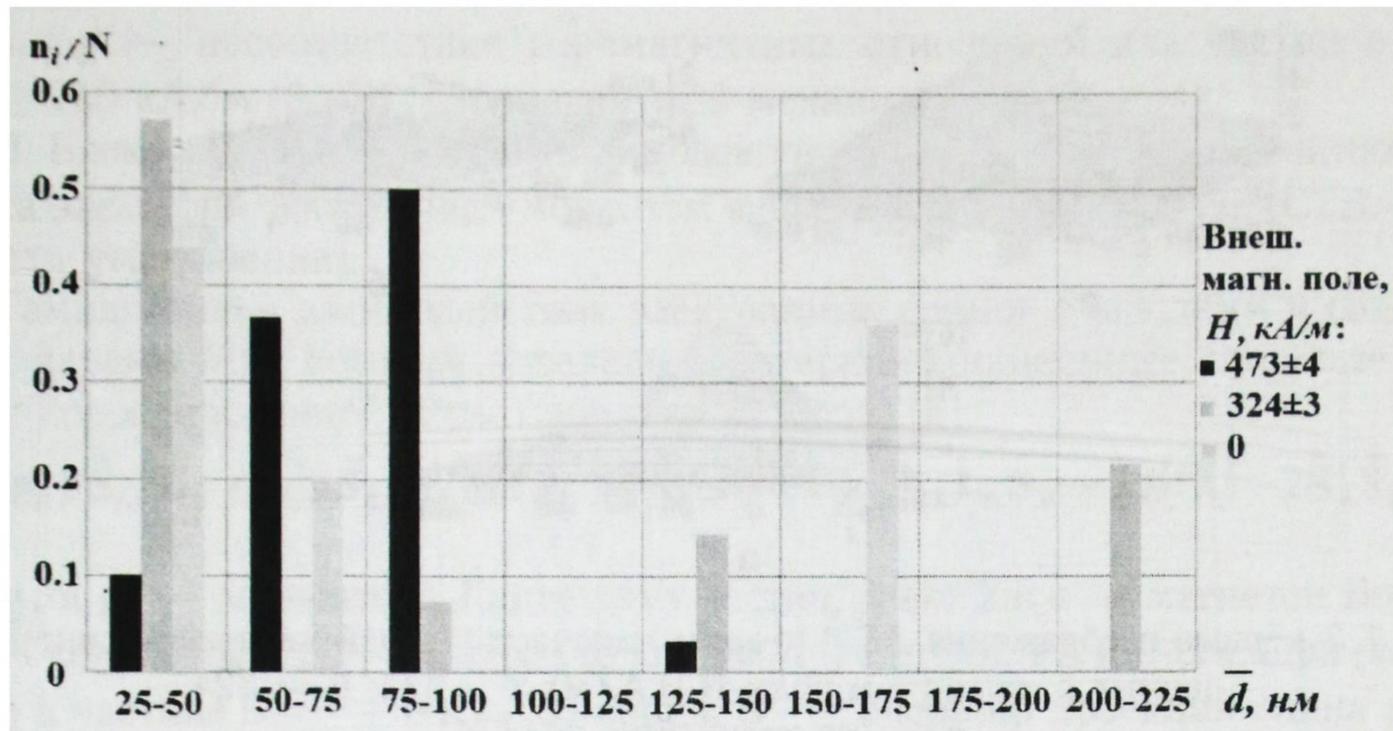


Рис. 1. Гистограммы распределения средних диаметров \bar{d} (нм) (полусумма макс. и мин. линейных размеров на 2-мерных топографических изображениях АСМ), наночастиц магнетита, полученных по реакции (1) во внешних постоянных магнитных полях различной величины [4]

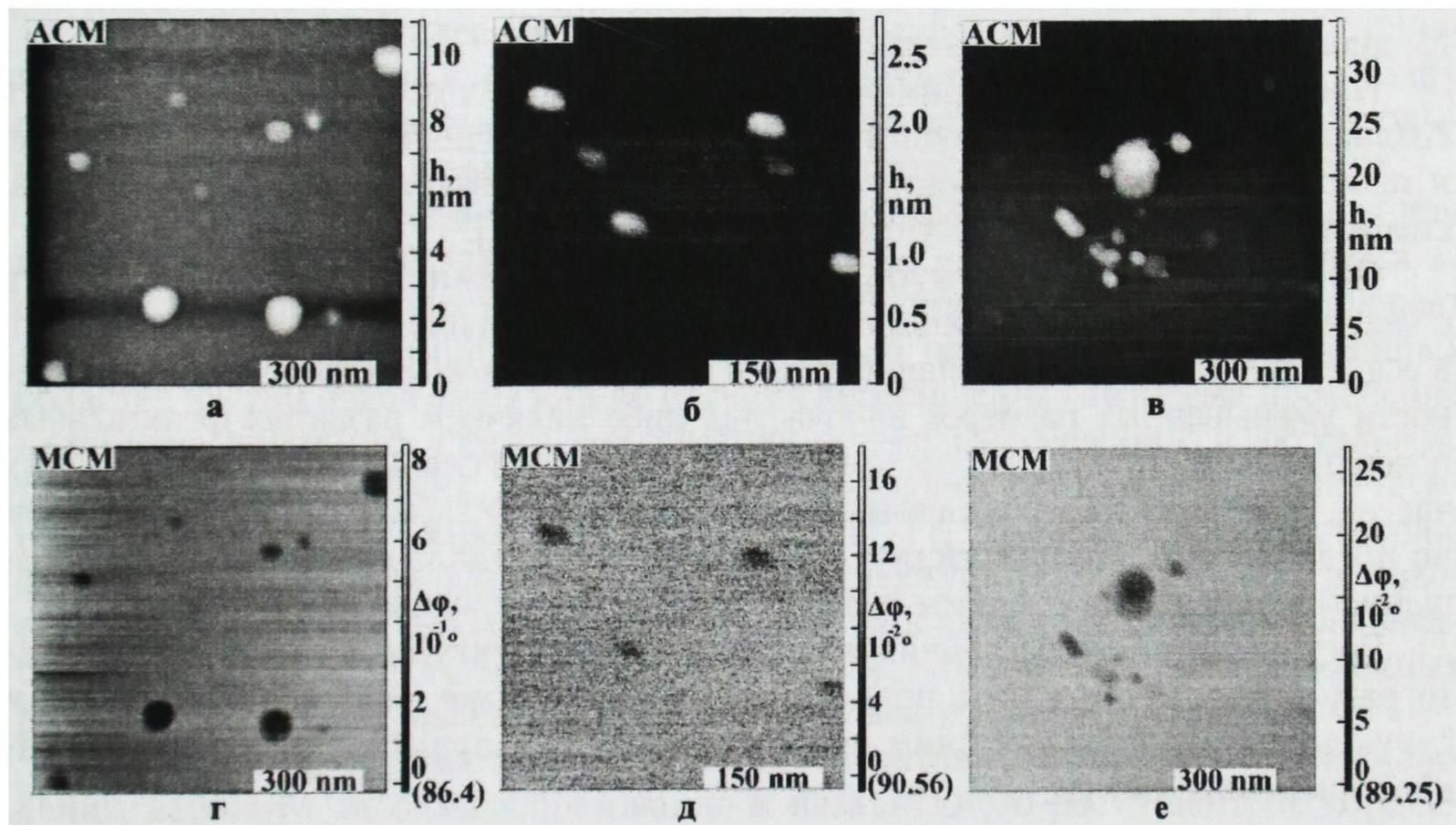


Рис. 2. 2-мерные топографические изображения АСМ высоты (h , нм) и изображения МСМ фазы колебаний ($\Delta\phi$, °) у наночастиц зольей магнетита, синтезированных в магнитном поле, H (кА/м): а, г — 473; б, д — 324; в, е — без магнитного поля [4]

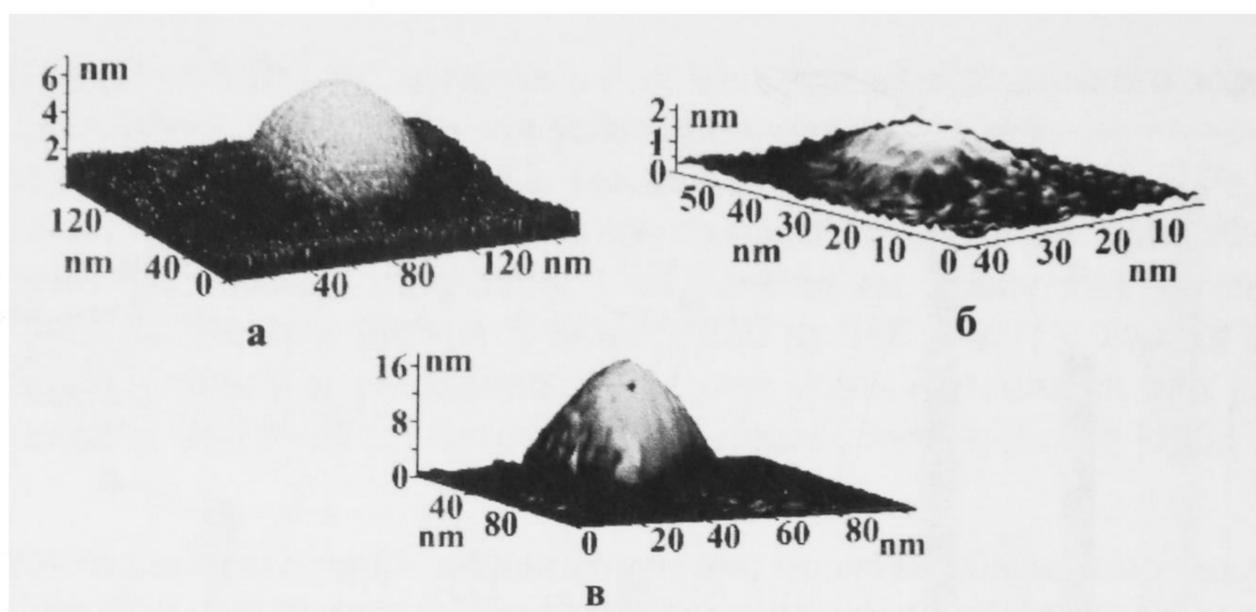


Рис. 3. 3-мерные изображения АСМ, формы наночастиц зольей магнетита, синтезированных в магнитном поле, H (кА/м): *а* — 473; *б* — 324; *в* — без магнитного поля [4]

Многодоменные структуры и магнитный порядок у частиц всех порошков методом МСМ не выявлены (рис. 2 г, д, е) [4]. У более крупных наночастиц (~100 нм) градиенты силы магнитного взаимодействия с контилевером возрастают в центрах наночастиц. С ростом величины поля при синтезе величина градиентов силы увеличивается (рис. 2 г, д, е) [5].

Представленные экспериментальные данные и их объяснения находятся в согласии с результатами группы F. Vegeta, которая использовала сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию наночастиц (гелей) магнетита, синтезированных в реакциях с хлорным железом [2].

Обсуждение результатов. Уменьшение объемного выхода магнетита с увеличением поля можно объяснить либо повышением плотности упаковки частиц в осадке вследствие анизотропии формы и наличием узкого распределения дисперсности уменьшенных размеров наночастиц, либо наличием развитых фрактальных поверхностей в структурной организации полученных в слабых полях гелеобразных частиц, состоящих из зародышевых наночастиц более мелкого размера. Также можно предположить, что присутствуют изменения в кристаллической структуре образующей шпинели (необходимы более детальные исследования этого вопроса).

Рост диффузного рассеяния и исчезновение структурных пиков на дифрактограмме можно объяснить появлением частиц с более разрушенным дальним структурным кристаллическим порядком, а также с существенной анизотропией формы наночастиц.

Выявленная зависимость формы и магнитных свойств синтезированных наночастиц от величины МП определяется его влиянием на стадии осаждения магнетита:

- 1-я стадия — рекомбинация ионов в обменной реакции. Скорость образования $Fe(OH)_2$ выше по причине большей частоты 2-частичных соударений по сравнению с 3-частичными, что влияет на стехиометрию [3]. Присутствует также доокисление кислородом, растворенном в воде. Можно предположить, что постоянное МП изменяет скорости рекомбинации и распада гидроксидов, а также варианты конденсации на ранних и более поздних стадиях осаждения вследствие изменения эффективного перемешивания спиновых состояний по следующим механизмам:

1. Δg — несоответствие гиромагнитных отношений для частиц в паре: $H_{\text{нас}} \geq 240$ кА/м (3 кЭ) (парамагнитный механизм увеличения).

2. Блокировка сверхтонкого взаимодействия (СТВ) спинового магнитного момента электрона с магнитным моментом ядра: $H_{\text{нас}} \geq 4$ кА/м (50 Э); (СТВ — механизм уменьшения).

Гамильтониан взаимодействия электронных спинов с внешним и создаваемым ядрами МП, который определяет интеркомбинационные спиновые переходы коррелированной пары (ионов, радикалов) [6]:

$$\hat{H} = g_A \beta \hat{S}_{Az} H_0 + g_B \beta \hat{S}_{Bz} H_0 + \hbar \sum_j^a A_j \hat{I}_{aj} \hat{S}_A + \hbar \sum_k^b A_k \hat{I}_{bk} \hat{S}_B - \hbar J(r) \left(\frac{1}{2} - 2 \hat{S}_A \hat{S}_B \right), \quad (2)$$

где g_A и g_B — множители Ланде двух частиц, $\beta = e\hbar/2m_e c$ — магнетон Бора, A_j , A_k — константы СТВ j -ого ядра (со спином \hat{I}_{aj}) в частице A и k -ого ядра (со спином) в частице B , \hat{S} — оператор спина, \hat{S}_z — оператор проекции спина на направление поля, $J(r)$ — константа обменного взаимодействия, H_0 — внешнее магнитное поле.

В экспериментах использовался парамагнитный механизм воздействия на фактор нарастания пересыщения прекурсоров осаждения, влияющий на все стадии конденсации.

- 2-я стадия — нуклеация (зародышеобразование) частиц новой фазы с одновременным ростом уже сформировавшихся закритических кластеров. Ввиду сильного пересыщения, по-видимому, зависящего от внешнего поля, все зародыши быстро переходят в закритический режим, продолжая независимый рост.

- 3-я стадия — «независимый рост» зародышевых частиц твердой фазы при конденсации три- и тетрамеров на них [7]. Объем новой фазы увеличивается за счет роста закритических кластеров, при этом количество последних продолжает увеличиваться. Зародыши растут независимо до перекрывания диффузионных областей частиц новой фазы или до падения пересыщения (проблема прояснения механизма начальных стадий конденсации остается нерешенной и актуальной, т.к. свойства критических, докритических и закритических кластеров существенно зависят от их размеров, формы и состава [7]). Выявленную анизотропию формы частиц авторы объясняют характером доступа промежуточных высокоактивных продуктов рекомбинации и осаждения к активным центрам конденсации («сжатие» полем по мере роста зародышей, объединение до определенных размеров, рост в направлениях, нормальных к вектору поля).

Скорости нарастания пересыщения высокоактивными прекурсорами осаждения, варианты зародышеобразования и независимого роста центров конденсации [7], по-видимому, определяются величиной внешнего МП (в соответствии с закономерностями интеркомбинационных спиновых переходов).

- 4-я стадия — коалесценция (стадия «оствальдовского дозревания»). На этой стадии объемная доля новой фазы практически постоянна, а процесс сопровождается увеличением в размере больших частиц за счет растворения и исчезновения мелких зародышей («переконденсационное пожирание» более мелких центров), взаимодействие происходит только через раствор. Влияние стадии незначительно при больших пересыщениях и плохой растворимости конденсируемых продуктов. Растворимость гидроксидов железа в воде при н.у. незначительна.

Коалесценция рассматривается теорией Лифшица-Слезова-Вагнера (ЛСВ), которая приводит к унифицированному распределению частиц новой фазы по

размерам [7]. «Стадия переконденсации» блокируется связью с ОН при осаждении магнетита с избытком щелочи. «Оствальдовское старение» коллоидного золя в нейтральной среде при н.у. происходит длительное время (несколько суток).

• 5-я стадия — «колмогоровское наталкивание» и объединение в крупные кластеры [7]. В рассматриваемом осаждении на стадию оказывает влияние щелочная среда (для достаточно крупных частиц она также понижает поверхностную активность [2]). В частности, стадия определяет «узкую» дисперсность размеров частиц, осажденных в поле.

Можно предположить, что высокая вероятность «колмогоровского» результирующего «слияния» центров осаждения с благоприятной поверхностной активностью (соотношение рН раствора и размеров конденсационных центров) реализуется у наталкивающихся центров конденсации с наиболее низкой магнитной энергией взаимодействия и с большой коэрцитивной силой, которая препятствует перемагничиванию после тепловых броуновских вращательных флуктуаций в состоянии с повышенной энергией взаимодействия «наталкивающихся» частиц.

Величины: коэрцитивной силы и магнитного момента частицы зависят от размера, формы, объемной и поверхностной магнитной анизотропии, атомной структуры частиц, в частности, коэрцитивная сила имеет колоколообразную зависимость от размера (рис. 4 [3]). Объединяются, в основном, частицы оптимальных размеров и форм (с высокой коэрцитивной силой, но небольшими магнитными моментами в поле, а также с высокой поверхностной активностью — так называемые «блокированные» частицы [3]).

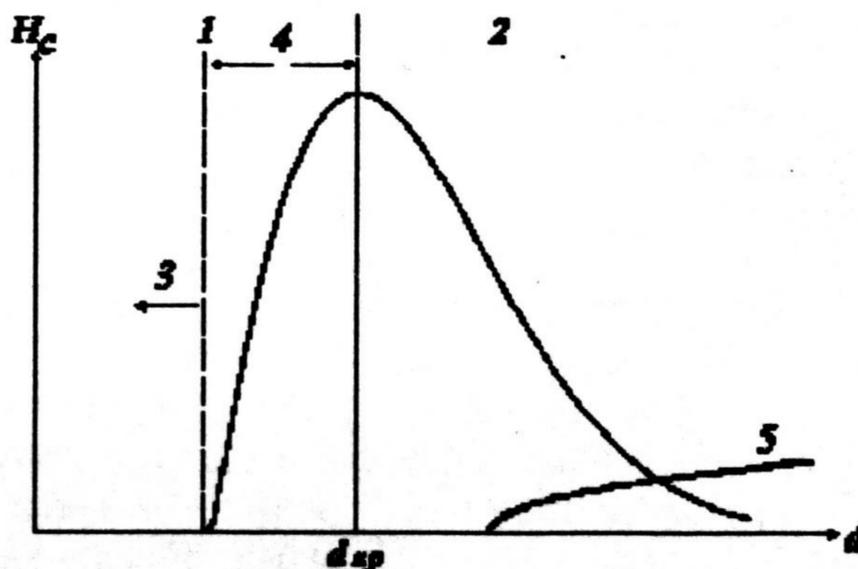


Рис. 4. Качественная зависимость коэрцитивной силы H_c от диаметра частицы d (вклад от поверхностной магнитной анизотропии) [3]: 1 — однодоменные, 2 — многодоменные, 3 — суперпарамагнитные, 4 — блокированные, 5 — вклад от объемной анизотропии (приведено для сравнения)

Большие магнитные многодоменные частицы сжимаются без слияния: коэрцитивная сила у них слабо зависит от формы частиц и, как правило, невысока [3], поверхностная активность частиц низкая, но намагниченность в поле уже большая.

Выявленную узкодисперсную зависимость размеров и формы синтезированных наночастиц в реакции (1) во внешнем МП $H=473\pm 4$ кА/м, можно объяснить частичной блокировкой уровнем рН стадии результирующего «колмогоровского слияния». Слияние происходит в плоскости, нормальной к вектору поля (вдоль поля у укрупненных частиц-«дисков» поверхностная активность низкая, но энергия магнитного взаимодействия благоприятна «сжиманию»; по нормали к полю: поверхности краев дисков еще обладают высокой активностью и возможен

доступ конденсированных зародышей небольшого закритического размера для «слияния»; кроме того, влияние оказывает энергия магнитного взаимодействия, которая определяется объемом, формой и, соответственно, магнитными свойствами наталкивающихся зародышевых частиц).

Необходимо отметить, что процесс промывки порошка магнетита и его выпаривание для исследований в некоторой степени активизирует стадии «колмогоровского слияния» и, отчасти, «оствальдовского созревания». Авторы полагают, что процедуры ультразвукового кавитационного диспергирования в этаноле и высушивания золя наночастиц на подложке практически не влияют на переформирование наночастиц.

Выводы

Выявленные статистические распределения размеров, форм и магнитных свойств сформированных наночастиц магнетита подтверждают предположение о влиянии постоянных МП средней силы на стадии осаждения магнетита по реакции (1) [4]. Проведен предварительный анализ механизмов такого влияния на стадии осаждения. Каждой стадии осаждения соответствует свое характерное время неравновесных процессов и свои малые параметры, что затрудняет конкретизацию механизмов влияния внешнего поля. Вместе с тем было бы правильно не разделять рассмотрение стадий конденсационного осаждения вследствие их существенного взаимовлияния.

Несмотря на глубоко проработанную теорию спиновых эффектов рекомбинации и распада сольватированных коррелированных пар частиц в МП, которые определяют механизм синтеза первичных продуктов осаждения [6], авторы пока не обнаружили сообщений, в которых исчерпывающе раскрывались бы механизмы стадий осаждения с учетом влияния МП.

Авторы признательны: Е.И. Сальниковой, Д.И. Калиеву и Г.П. Ласкину за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
2. Vereda, F., Vicente, J. de, Hidalgo-Álvarez, R. Influence of Magnetic Field on the Formation of Magnetic Particles via Two Precipitation Methods // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 3581-3589.
3. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б. и др. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 6. С. 539-574.
4. Смирнов И.А., Журавский Д.В., Бриков Е.С., Михеев В.А., Новиков В.Ф. Исследование влияния постоянного магнитного поля средней силы на водную ионно-обменную реакцию осаждения наночастиц магнетита // М-лы Всерос. науч.-тех. конф. «Физические основы диагностики материалов и изделий и приборов для ее реализации» / Под ред. В.Ф. Новикова. Тюмень: ТюмГНГУ, 2010. С. 67-72.
5. Hartmann, U. Magnetic force microscopy // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1999. V. 29. P. 53-87.
6. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнито-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // *УФН*. 1988. Т. 155. № 1. С. 3-45.
7. Sugimoto, T. *Monodispersed particles*. Amsterdam: Elsevier, 2001. 792 p.