

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного
состояния Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1071-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015

© Тверской государственной
университет, 2015

УДК 544.032.13

**ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ВОДНЫХ КОЛЛОИДНЫХ
РАСТВОРОВ МАГНИТОТВЁРДЫХ НАНОЧАСТИЦ
ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ**

Е.О. Анохин, Л.А. Трусов, А.В. Васильев, Е.А. Горбачев, А.А. Елисеев, П.Е. Казин
*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»
119991, Москва, Ленинские горы, 1
anokhin.evgeny@gmail.com*

Аннотация: В данной работе методом динамического светорассеяния исследована стабильность водных коллоидных растворов магнитотвёрдых наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$ в зависимости от кислотности среды и концентрации добавленного электролита.

Ключевые слова: гексаферрит стронция, магнитные наночастицы, магнитная жидкость, коллоидный раствор, коллоидная стабильность.

Введение

Интерес к коллоидным растворам магнитотвердых частиц вызван существенными отличиями их свойств от свойств традиционных магнитных жидкостей на основе суперпарамагнитных частиц. До недавнего времени ставилась под сомнение возможность существования подобных коллоидов, что связано с наличием сильного магнитного диполь-дипольного взаимодействия, приводящего к неизбежной агрегации частиц и коагуляции. Однако недавно была показана принципиальная возможность изготовления стабильных коллоидов на основе наночастиц гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$, в которых сильная зарядовая стабилизация наночастиц в водной среде происходит посредством специфической адсорбции ионов на поверхность частиц [1, 2].

Наночастицы гексаферритов М-типа характеризуются сильным взаимодействием с магнитными полями вследствие наличия у них большого постоянного магнитного момента, обладают высокой коэрцитивной силой, а также имеют сильно анизотропную пластинчатую форму. Это открывает перспективы применения подобных материалов в медицине для направленной доставки лекарств [3], разрушения раковых опухолей [4], МРТ-диагностики [5], в магнитооптике (для визуализации магнитных полей и управления световыми потоками) [6], а также в качестве прекурсоров для получения магнитных покрытий и разнообразных наноструктур [7].

В настоящее время стабильность коллоидов на основе магнитотвёрдых частиц очень ограничена и практически не изучена. В данной работе исследуются интервалы стабильности подобных растворов на основе гексаферрита стронция.

Экспериментальная часть

Приготовление коллоидных растворов $SrFe_{12}O_{19}$ осуществляли по методике, описанной в работе [1]. Для этого сначала получили стеклокерамический композит, содержащий изолированные друг от друга частицы гексаферрита. Для изготовления стекла, имеющего номинальный состав $4Na_2O-9SrO-5,5Fe_2O_3-4,5Al_2O_3-4B_2O_3$, смесь порошков $NaHCO_3$, $SrCO_3$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 и H_3BO_3 подвергали плавлению при $1250\text{ }^\circ\text{C}$, выдерживали в течение 1 часа и затем закаливали расплав между вращающимися стальными валками. Полученное стекло изотермически отжигали при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов для кристаллизации частиц гексаферрита.

Для выделения частиц из боратной матрицы измельченный порошок стеклокерамики заливали 3% соляной кислотой и подвергали ультразвуковой обработке в течение 10 минут при нагреве раствора до $50\text{ }^\circ\text{C}$. Затем образовавшуюся смесь частиц осаждали в магнитном поле, раствор солей декантировали, после чего к осадку вновь приливали 3% соляную кислоту и подвергали раствор ультразвуковой обработке. После третьего промывания и декантации, частицы гексаферрита стронция заливали дистиллированной водой для образования суспензии, которую оставляли на сутки для осаждения агрегатов частиц. В результате получался стабильный коллоидный раствор, который использовался для дальнейших экспериментов. Стабильность исследованных коллоидных растворов изучали методом динамического светорассеяния (Malvern Instruments Zetasizer Nano ZS). Гидродинамический диаметр коллоидных частиц измеряли в интервале кислотности от 0,7 до 8,5 единиц pH и концентрации однозарядного индифферентного электролита ($NaCl$) от 0 до 200 ммоль/л. Величина кислотности регулировалась добавлением соляной кислоты или гидроксида натрия, контроль осуществлялся с помощью pH-метра ORION 420A. Коллоидные частицы исследовали методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku D-max 2500), просвечивающей электронной микроскопии (Carl Zeiss Libra 200MC) и магнитных измерений в постоянном магнитном поле с напряженностью до 18 кЭ (магнитометр типа «весы Фарадея»). Элементный анализ проводили методом ЛРСМА на электронном микроскопе Supra 50 VP LEO с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy 350X-Max.

Обсуждение результатов

Характеризация частиц

Для изучения свойств коллоидных частиц образец коллоидного раствора был высушен на воздухе при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$. Согласно

данным рентгенофазового анализа (см. рис. 1), полученный порошок был однофазным и представлял собой гексаферрит стронция. Частичное замещение атомов железа алюминием в структуре гексаферрита приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки ($a = 5,852(1) \text{ \AA}$ и $c = 22,93(1) \text{ \AA}$ для коллоидных частиц и $a = 5,8844(6) \text{ \AA}$ и $c = 23,050(3) \text{ \AA}$ для незамещенного $SrFe_{12}O_{19}$ [8]). По зависимости параметров ячейки от степени замещения можно оценить состав частиц как $SrFe_{11}AlO_{19}$. Такой химический состав подтвердили методом ЛРСМА.

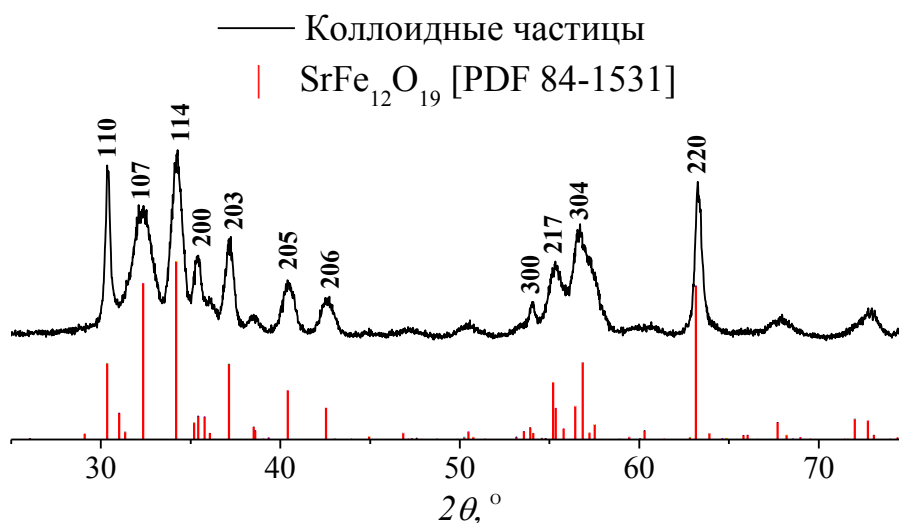


Рис. 1. РФА частиц, выделенных из коллоидного раствора.

Дифракционные пики на дифрактограммах заметно уширены, что свидетельствует о малом размере частиц. Кроме того, ширина рефлексов, соответствующих индексам $(h, k, 0)$, существенно ниже, чем для остальных, что говорит о сильно анизотропной форме частиц с малым размером вдоль направления оси c . По данным ПЭМ, коллоидные частицы представляют собой пластинки со средним диаметром 65 нм и средней толщиной 5 нм (см. рис. 2).

Магнитные измерения коллоидных частиц гексаферрита показывают, что они являются магнитотвёрдыми (см. рис. 3). Петли гистерезиса схожи с петлями хаотично ориентированных однодоменных стонер-вольфартовских частиц [9]. Значения остаточной намагниченности и намагниченности насыщения образца составляют 23 эме/г и 50 эме/г соответственно, а коэрцитивная сила – 5000 Э. Такие значения характерны для мелкодисперсных порошков гексаферрита стронция [10], что дополнительно подтверждает высокую степень кристалличности и фазовой чистоты частиц.

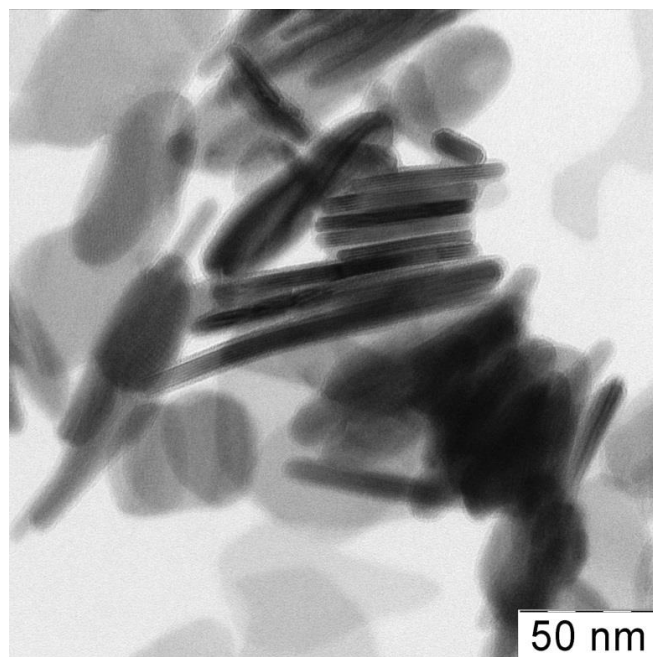


Рис. 2. Микрофотография коллоидных частиц.

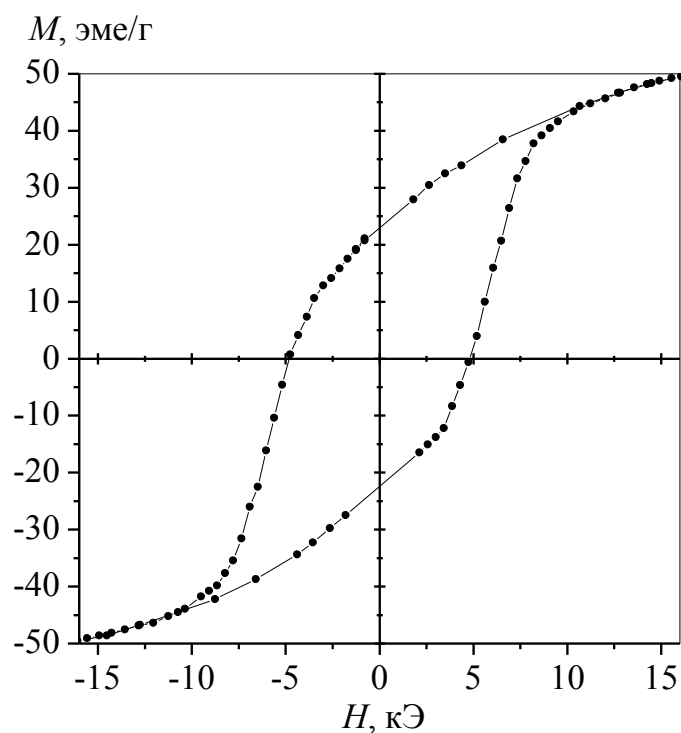


Рис. 3. Зависимость $M(H)$ для коллоидных частиц.

Таким образом, показано, что взвешенной твёрдой фазой коллоидного раствора являются однодоменные магнитотвёрдые пластинчатые наночастицы гексаферрита стронция.

Стабильность коллоидных растворов

Исследуемый коллоидный раствор представляет собой прозрачную жидкость красно-бурого цвета, в которой при просвечивании лазерным лучом наблюдается рассеяние (эффект Тиндаля). Кислотность исходного раствора составляет около 3,5 рН, проводимость 0,25 мСм/см, а дзета-потенциал частиц в этом растворе составляет около +40 мВ, что свидетельствует о сильной зарядовой стабилизации. Коллоидный раствор в течение длительного времени (более одного месяца) оставался стабильным, т.е. не наблюдалось выпадение осадка и изменения оптической плотности.

При переводе коллоидного раствора в нестабильное состояние (путем повышения или понижения кислотности или добавления электролита) раствор мутнеет, коллоидные частицы агрегируют и выпадают в осадок.

Коллоидные частицы гексаферрита в растворе стабилизируются за счет наличия на них положительного электрического заряда, возникающего в результате адсорбции протонов. Одноименно заряженные частицы отталкиваются друг от друга, что препятствует коагуляции частиц под действием сил Ван-дер-Ваальса и магнитного диполь-дипольного притяжения.

Величиной, характеризующей стабильность коллоидного раствора, был выбран гидродинамический диаметр коллоидных частиц. Гидродинамический диаметр частицы представляет собой размер объекта, рассчитываемый для сферических частиц по величине коэффициента диффузии в жидкости; представляет собой сумму размеров частицы и сольватной оболочки, движущейся вместе с ней. И хотя используемая модель расчета гидродинамического диаметра из данных динамического светорассеяния предполагает сферическую форму частиц, размерные распределения, полученные из данного метода, хорошо согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии о диаметре пластинчатых частиц гексаферрита. Данный метод напрямую не используется для определения размеров частиц, однако он однозначно указывает на начало образования агрегатов в растворе.

Измерение динамического светорассеяния исходного коллоида (см. рис. 4) показало, что распределение частиц по гидродинамическому диаметру представляет собой один пик при 45 нм, среднее значение гидродинамического диаметра составляет 80 нм. Это указывает то, что коллоидные растворы состоят по большей части из неагрегированных частиц гексаферрита стронция.

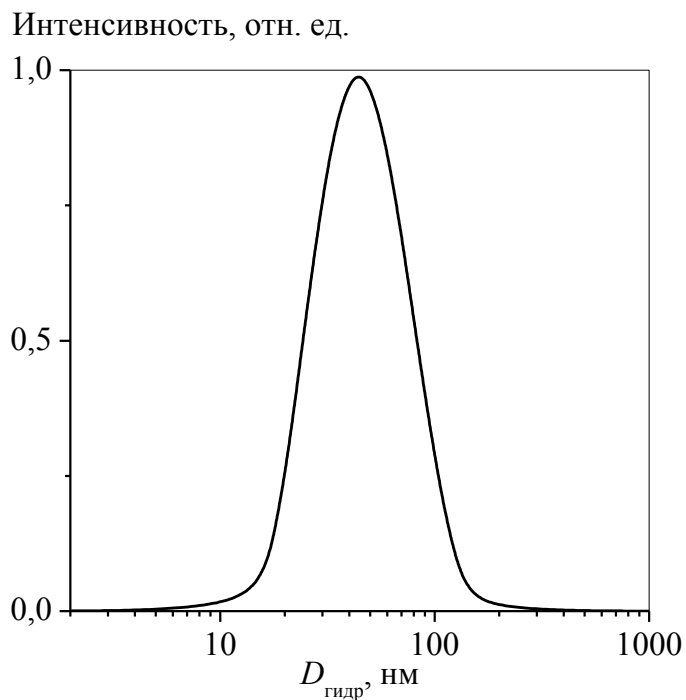


Рис. 4. Распределение частиц по гидродинамическим размерам в исходном коллоиде.

Согласно графику зависимости гидродинамического диаметра частиц раствора от кислотности среды (см. рис. 5), существуют три принципиально отличающихся области.

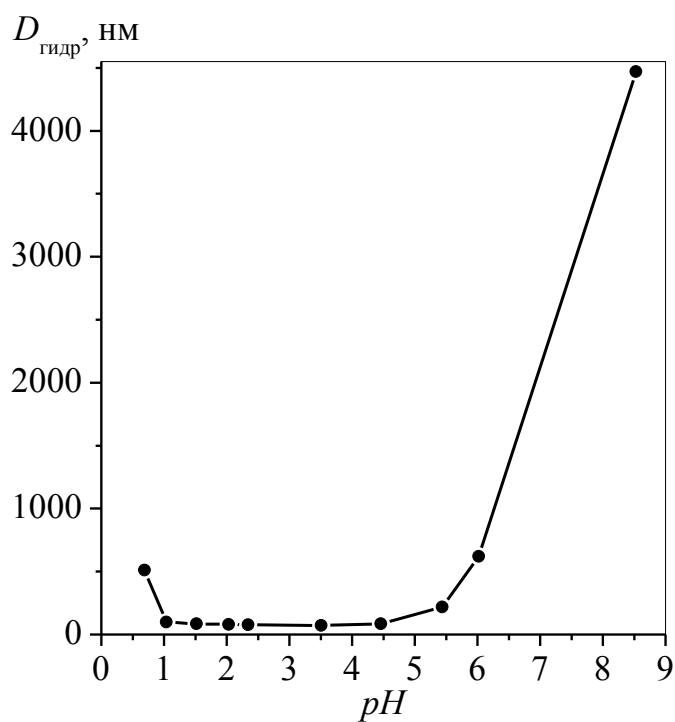


Рис. 5. Зависимость гидродинамического размера частиц в коллоиде от кислотности среды.

В интервале рН среды от 1 до 5 среднее значение гидродинамического диаметра и профиль распределения практически не изменяются, а коллоидный раствор остаётся стабильным и прозрачным, т.е. в нем отсутствуют агрегированные частицы. Коллоидный раствор в этом интервале рН сохраняет свои свойства в течение длительного периода времени.

При рН среды выше 5 происходит резкое увеличение размера коллоидных частиц. Это свидетельствует о коагуляции коллоидного раствора вследствие уменьшения поверхностного заряда частиц, вызванного депротонированием поверхности. В этой области коллоидные частицы образуют агрегаты размером более одного микрометра и быстро выпадают в осадок. Такие агрегаты очень прочны вследствие магнитного взаимодействия частиц, и частицы не могут быть переведены в коллоидное состояние повторным диспергированием.

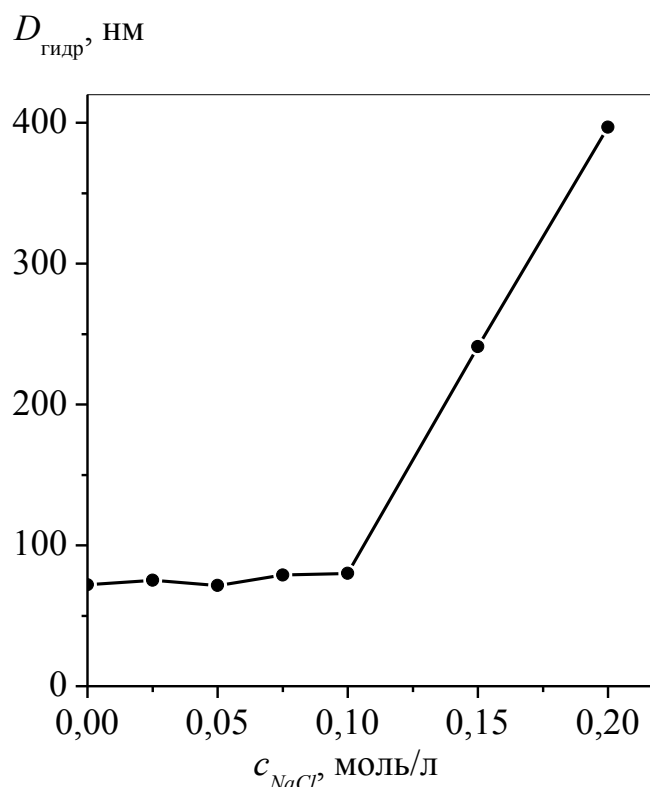


Рис. 6. Зависимость гидродинамического размера частиц в коллоиде от концентрации электролита.

При рН ниже 1 происходит формирование агрегатов размерами более 500 нм и выпадение осадка. Это связано с повышением ионной силы раствора вследствие роста концентрации электролита (кислоты) и экранированием поверхностного заряда частиц. Однако в этом случае

формирование агрегатов обратимо, т.е. при понижении концентрации ионов в растворе (например, за счет разбавления или частичной нейтрализации кислоты) снова образуются стабильные коллоиды. По-видимому, заряд поверхности не позволяет частицам в агрегатах сблизиться вплотную и препятствует их магнитному притяжению. Это явление лежит в основе получения стабильных коллоидных растворов методом растворения стеклокерамики. При кислотности выше 0,5 рН происходит постепенное растворение коллоидных частиц, поэтому не следует выдерживать частицы длительное время в таких условиях.

Аналогичное влияние на стабильность коллоидных растворов оказывает увеличение концентрации электролита (см. рис. 6). Коллоидный раствор остается стабильным вплоть до концентрации электролита 100 ммоль/л, после чего происходит экранирование заряда поверхности и коагуляция коллоидных частиц. Раствор мутнеет, и образуются агрегаты, которые со временем выпадают в осадок.

Выводы

Методом растворения стеклокерамического прекурсора получен стабильный коллоидный раствор на основе наночастиц гексаферрита стронция. Коллоидные частицы имеют пластинчатую форму со средним диаметром 65 нм и средней толщиной 5 нм. Частицы характеризуются намагниченностью насыщения 50 эме/г, остаточной намагниченностью 23 эме/г и коэрцитивной силой 5000 Э.

Показано, что в водной среде коллоидные растворы стабилизированы электростатически за счёт положительного заряда поверхности. При 3,5 рН значение дзета-потенциала составляет +40 мВ. Исследованы границы стабильности коллоида в зависимости от кислотности среды и концентрации электролита. Коллоидные растворы стабильны в интервале рН от 1 до 5 и концентрации однозарядного электролита менее 100 ммоль/л.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-31598.

Библиографический список:

1. **Trusov, L.** Stable colloidal solutions of strontium hexaferrite hard magnetic nanoparticles / L. Trusov, A. Vasiliev, M. Lukatskaya et al. // *Chemical Communications*. – 2014. – V. 50. – I. 93. – P. 14581-14584.
2. **Kushnir, S.E.** Synthesis of colloidal solutions of $SrFe_{12}O_{19}$ plate-like nanoparticles featuring extraordinary magnetic-field-dependent optical transmission / S.E. Kushnir, A.I. Gavrilov, P.E. Kazin et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – I. 36. – P. 18893-18901.

3. **Zapotoczny, B.** Preparation of the narrow size distribution USPIO in mesoporous silica for magnetic field guided drug delivery and release / B. Zapotoczny, N. Guskos, J.J. Koziół, M.R. Dudek // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – V. 374. – P. 96-102.
4. **Lima-Tenório, M.K.** Magnetic nanoparticles: In vivo cancer diagnosis and therapy / M.K. Lima-Tenório, E.A. Gómez Pineda, N.M. Ahmad, H. Fessi, A. Elaissari // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2015. – V. 493. – I. 1-2. – P. 313-327.
5. **German, S.V.** Liposomes loaded with hydrophilic magnetite nanoparticles: Preparation and application as contrast agents for magnetic resonance imaging / N.A. Navolokin, N.R. Kuznetsova et al. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2015. – V. 135. – P. 109-115.
6. **Wang M.** Magnetically actuated liquid crystals / M. Wang, L. He, S. Zorba, Y. Yin // *Nano Letters*. – 2014. – V. 14. – I. 7. – P. 3966-3971.
7. **Lukatskaya, M.R.** Controlled way to prepare quasi-1d nanostructures with complex chemical composition in porous anodic alumina / M.R. Lukatskaya, L.A. Trusov, A.A. Eliseev et al. // *Chemical Communications*. – 2011. – V. 47. – I. 8. – P. 2396-2398.
8. **Obradors, X.** Crystal structure of strontium hexaferrite $SrFe_{12}O_{19}$ / X. Obradors, X. Solans, A. Collomb, D. Samaras, J. Rodriguez, M. Pernet, M. Font-Altaba // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1988. – V. 72. – I. 2. – P. 218-224.
9. **Stoner, E.C.** A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys / E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1948. – V. 240. – I. 826. – P. 599-642.
10. **Koutzarova, T.** Structural and magnetic properties and preparation techniques of nanosized m-type hexaferrite powders / T. Koutzarova, S. Kolev, C. Ghelev, K. Grigorov, and I. Nedkov; ed. by B. Aktas and F. Mikailov. In book: *Advances in nanoscale magnetism. Proceedings of the International Conference on Nanoscale Magnetism ICNM-2007, Istanbul, Turkey, June 25–29* // *Springer Proceedings in Physics*. – 2009. – V. 122. – P. 183-203.