

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Влияние поверхностно-активных веществ на процесс кристаллизации и магнитные свойства наночастиц гетита

А. Н. Антонов^{1,a}, А. А. Новакова^{1,2,b}, Т. С. Гендлер³

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН. Россия, 119285, Москва, ул. Пырьева, д. 2.

³Институт физики Земли РАН. Россия, 123995, Москва, ул. Б. Грузинская, д. 10.

E-mail: ^asasha-ant1987@yandex.ru, ^bnovakova.alla@gmail.ru

Статья поступила: 07.11.2011, подписана в печать 14.12.2011

Для того чтобы препятствовать процессу агрегации и росту наночастиц α -FeOОН во время химического осаждения, в раствор осаждения были добавлены поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы: катионоактивный цетилпиридиний хлорид (ЦПХ), анионоактивный додецилсульфат натрия (ДСН) и комплексон ЭДТА с концентрацией 3 г/л. С помощью комплекса методов было обнаружено, что молекулы ПАВ оказывают двойственное влияние на получаемые наночастицы: с одной стороны, применение ПАВ приводит к увеличению доли мелких частиц α -FeOОН размером 2–5 нм. С другой стороны, молекулы ПАВ взаимодействуют с атомами поверхности наночастиц и образуют дополнительные соединения.

Ключевые слова: наночастицы α -FeOОН, поверхностно-активные вещества, магнитные свойства, суперпарамагнетизм, мёссбауэровская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия.

УДК: 549.521.51, 530.537.623, 532.785. PACS: 61.05.Qr.

Введение

Основной проблемой получения наночастиц α -FeOОН с узким распределением по размерам методом химического осаждения из водного раствора является протекание процессов агрегации наночастиц α -FeOОН на стадии синтеза. Наночастицы характеризуются избыточной энергией, связанной с высокоразвитой межфазной поверхностью раздела. Для получения частиц заданной дисперсности необходимо вовремя остановить их рост. Одним из способов получения наночастиц нужной дисперсности является добавление в раствор осаждения поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти вещества взаимодействуют с атомами поверхности зарождающихся частиц и образуют на ней защитный слой, препятствуя процессу агрегации. В нашей работе [1] были изучены наночастицы гидроокиси железа α -FeOОН, полученные методом химического осаждения при добавлении ПАВ различной природы. С помощью мёссбауэровской спектроскопии и электронной просвечивающей микроскопии исследовалось влияние молекул ПАВ на формирование частиц гидроокиси. В настоящем исследовании особое внимание уделено магнитным характеристикам этих наночастиц.

Образцы и методы эксперимента

Наночастицы α -FeOОН были получены методом химического осаждения из водного раствора хлорида железа $FeCl_3$ и щелочью NaOH при постоянном перемешивании раствора. Температура раствора $T = 25^\circ C$ поддерживалась с помощью термостата. Кроме того, поддерживалась постоянная кислотность pH 10.5. По-

сле осаждения частицы отмывались и высушивались около 10 дней при комнатной температуре на воздухе. Поверхностно-активные вещества с концентрацией 3 г/литр добавлялись в водный раствор во время осаждения. В качестве ПАВ использовались додецилсульфат натрия (ДСН — анионоактивный ПАВ), цетилпиридиний хлорид (ЦПХ — катионоактивный ПАВ) и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА-комплексон).

ТЕМ изображения образцов были получены на микроскопе LEO 912 AB OMEGA. Все магнитные измерения проводились на магнитометре VFTB EM. Температурные зависимости намагниченности (термомагнитные кривые) были сняты в режиме нагрев–охлаждение в интервале температур 20–700–20°С в поле 400 мТ. Зависимости удельной намагниченности образцов были получены при комнатной температуре в магнитном поле от 0 до 1 Т.

Результаты

Электронная микроскопия, выполненная в работе [1], показала в образце гидроокиси, осажденном без ПАВ (рис. 1, а), наличие крупных игольчатых структур α -FeOОН (размерами 50–100 нм длиной и 10–20 нм толщиной) и большое количество плохо окристаллизованных мелких частиц размером 1–4 нм. Их количество уменьшается в образцах гидроокиси, приготовленных при добавлении ДСН (рис. 1, б) и ЦПХ (рис. 1, в), и практически одни мелкие частицы присутствуют в образце, полученном при добавлении ЭДТА (рис. 1, г). С помощью мёссбауэровской спектроскопии

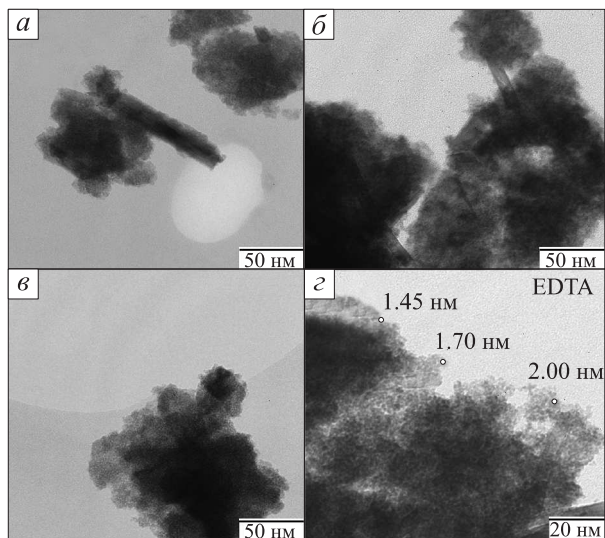


Рис. 1. ТЕМ изображения наночастиц α -FeOOH, осажденных без ПАВ (а) и с применением ЦПХ (б), ДСН (в) и ЭДТА (г)

была сделана сравнительная оценка количества крупных и мелких частиц в зависимости от типа ПАВ [1]. Показано, что если в случае синтеза без применения ПАВ доля невзаимодействующих наночастиц с размерами < 13 нм составляет 60%, то при использовании ПАВ эта доля увеличивается до 70 и 80% в случае использования ЦПХ и ДСН соответственно. При применении ЭДТА в качестве ПАВ эта доля близка к 100%, что, очевидно, делает это ПАВ наиболее эффективным для получения наиболее мелких частиц гидроокиси. Относительная доля крупных частиц падает от 30% при синтезе без ПАВ до 0% в ряду ЦПХ, ДСН, ЭДТА.

Проведенный в настоящем исследовании термомагнитный анализ (ТМА) показал, что добавление ПАВ во время синтеза влияет не только на размер частиц осажденной гидроокиси. Термомагнитная кривая образца, приготовленная без ПАВ (рис. 2), имеет вид, характерный для наночастиц α -FeOOH: при нагревании до 120°С на кривой наблюдается изгиб, который можно объяснить тем, что наночастицы α -FeOOH испытывают процесс дегидратации и превращаются в гематит α -Fe₂O₃, обладающий более высокой температурой

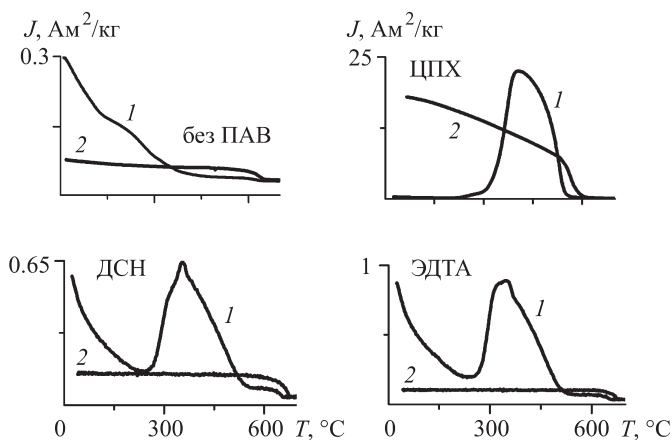


Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности образцов наночастиц α -FeOOH от температуры (1 — первый нагрев, 2 — второй нагрев)

Кюри (выше 600°С). В случае применения во время синтеза различных ПАВ на термомагнитных кривых полученных образцов появляются пики намагниченности в районе температур 250–400°С (рис. 2), которые не характерны для наночастиц чистого α -FeOOH. Из этого можно сделать вывод, что система становится неомогенной: часть ее составляют наночастицы гетита, однако присутствуют и некие дополнительные метастабильные фазы, испытывающие при нагреве на воздухе необратимые фазовые переходы с образованием сильномагнитных соединений. В случае применения ЦПХ выше 250°С образуется магнитное соединение с температурой Кюри $T = 550^\circ\text{C}$. Можно сделать вывод, что в этом состоянии основной вклад в намагниченность дает маггемит (γ -Fe₂O₃), который мог появиться при нагревании только за счет дегидратации лепидокрокита (γ -FeOOH), образовавшегося в этом образце в качестве второй фазы. В случае применения ДСН и ЭДТА пики могут быть следствием разложения комплексов Fe³⁺-ДС [2] и Fe³⁺-ЭДТА [3], образовавшихся на поверхности наночастиц α -FeOOH.

Полевые зависимости удельной намагниченности $J(H)$ были измерены для двух состояний образцов: для образцов в исходном состоянии и этих же образцов после их нагревания до температуры пика намагниченности и последующего охлаждения до комнатной температуры. В результате были рассчитаны намагниченность насыщения J_s , остаточная намагниченность J_r , коэрцитивная сила $H - c$ и остаточная коэрцитивность H_{cr} .

Зависимости $J(H)$ всех образцов в исходном состоянии представляют собой прямые линии с различным наклоном (рис. 3). Такие зависимости характерны для парамагнетиков и суперпарамагнитных частиц. Следовательно, несмотря на присутствие относительно крупных частиц, основу синтезированных образцов составляют наночастицы в суперпарамагнитном состоянии.

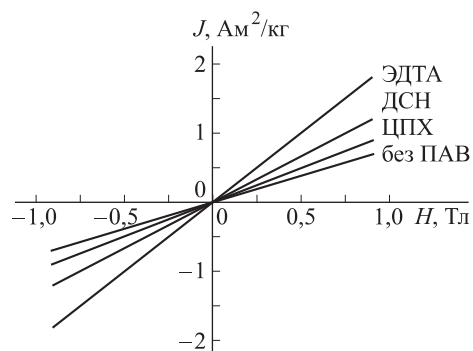


Рис. 3. Зависимости удельной намагниченности от внешнего магнитного поля для образцов в исходном состоянии

Зависимости $J(H)$ для образцов, нагретых до температуры пика намагниченности и затем охлажденных до комнатной температуры (рис. 4), существенно отличаются от $J(H)$ исходного состояния и друг от друга. В случае наночастиц, приготовленных с применением ЦПХ, образуется сильномагнитное соединение ($J_s = 43.3 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, $J_r = 13.8 \text{ Ам}^2/\text{кг}$), что подтверждает предположение о появлении в этом

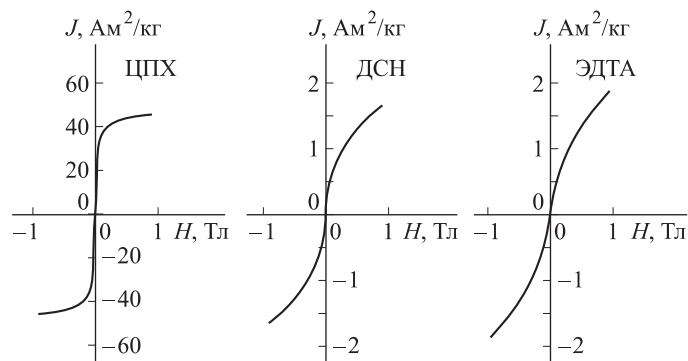


Рис. 4. Зависимости удельной намагниченности от поля для образцов, предварительно нагретых до температуры пика намагниченности и охлажденных до комнатной температуры

состоянии γ - Fe_2O_3 , который образуется при дегидратации γ - FeOOH . Петли гистерезиса метастабильного состояния наночастиц гетита, синтезированных с применением ДСН и ЭДТА, представляют собой сумму вкладов от магнитной и парамагнитной (суперпарамагнитной) компоненты. Вычисленные после вычитания пара/суперпарамагнитной составляющей величины J_s равны 0.11 и 0.07 $\text{Am}^2/\text{кг}$ соответственно. Остаточная намагниченность $J_r = 0.05$ $\text{Am}^2/\text{кг}$ в случае ДСН и 0.03 $\text{Am}^2/\text{кг}$ в случае ЭДТА. По гистерезисным параметрам, а также по точкам перегиба на термомагнитных кривых 520–550°С можно предположить, что во время температурного нагревания этих двух образцов помимо основной фазы α - Fe_2O_3 образуется некоторое количество магнетита Fe_3O_4 . Фаза магнетита могла

образоваться при нагревании органических комплексов Fe^{3+} -ДС и Fe^{3+} -ЭДТА, которые при сгорании могли создавать восстановительную атмосферу. Поэтому вместо предельно окисленного α - Fe_2O_3 образовывался магнетит, который и давал пики на термомагнитных кривых.

Заключение

Проведенное исследование показало, что поверхностно-активные вещества, добавленные в раствор во время синтеза, оказывают двойственное влияние на формирование наночастиц гидроокиси. С одной стороны, они адсорбируются на поверхности зарождающихся частиц α - FeOOH , тем самым препятствуя их агрегации и росту частиц. С другой стороны, взаимодействуя с атомами Fe поверхности, они образуют дополнительные соединения: применение ЦПХ за счет избыточных ионов хлора стимулирует образование фазы γ - FeOOH , который при нагревании дает фазу γ - Fe_2O_3 . Молекулы ДСН и ЭДТА образуют комплексы Fe^{3+} -ДС и Fe^{3+} -ЭДТА соответственно, которые при нагревании вызывают образование Fe_3O_4 .

Список литературы

1. Novakova A.A., Savilov A.R., Antonov A.N., Gendler T.S. // Solid State Phenomena. 2011. **170**. P. 160.
2. Kandori K., Horii I., Yasukawa A., Ishikawa T. // J. Mater. Sci. 1995. **30**. P. 2145.
3. Ishikawa T., Kataoka S., Kandori K. // J. Mater. Sci. 1993. **28**. P. 2693.

The influence of surface-active substances on the crystallization process and magnetic properties of goethite nanoparticles

A. N. Antonov^{1,a}, A. A. Novakova^{1,2,b}, T. S. Gendler³

¹ Department of solid state physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

² Institute of Nanotechnologies in Microelectronics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119285, Russia.

³ Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow 123995, Russia

E-mail: ^a sasha-ant1987@yandex.ru, ^b novakova.alla@gmail.ru.

To prevent the process of aggregation and growth of α - FeOOH nanoparticles during chemical synthesis various surface-active substances (SAS) with concentration of 3 g/dm^3 were added in solution. The applied SAS were: cetylpyridinium chloride (CPC), sodium dodecyl sulphate (SDS) and complexone EDTA. By means of various methods it was found that SAS molecules have a dual effect on the obtained nanoparticles: on one hand SAS application increases the amount of small α - FeOOH nanoparticles with sizes 2–5 nm. On another hand SAS molecules react with surface atoms of the nanoparticles and form additional compounds.

Key words: α - FeOOH nanoparticles, surface-active substances, magnetic properties, superparamagnetism, Mössbauer spectroscopy, transmission electron microscopy.

PACS: 61.05.Qr.

Received 7 November 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2012).

Сведения об авторах

1. Антонов Александр Николаевич – аспирант; тел.: (495) 939-12-26, e-mail: sasha-ant1987@yandex.ru.

2. Новакова Алла Андреевна – докт. физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-12-26, e-mail: novakova.alla@gmail.ru.

2. Гендлер Татьяна Семеновна – вед. науч. сотрудник; e-mail: gendler06@mail.ru.