

СТАБИЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

ЖУМАЛИЕВ К.М., АМАНОВА Н.Т.

*Национальная академия наук Кыргызской Республики,
Институт физико-технических проблем и материаловедение
izvestiya@ktu.aknet.kg*

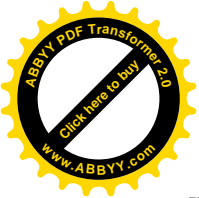
Проанализированы и обобщены экспериментальные результаты и рассмотрены основные теоретические представления о капсулировании магнитных наночастиц.

Наночастицы различных металлов активно исследуются в последнее время. В материалах, содержащих наночастицы, обнаружен ряд уникальных физических эффектов, в том числе и магнитных, таких как гигантская поверхностная анизотропия, гигантская коэрцитивная сила и т.д. [1]. Теоретическое описание свойств таких частиц и содержащих их материалов только начато: квантово-химическое описание либо описание с помощью континуальных моделей [1]. В том и другом случае не обходимы сведения о реальной структуре наночастиц. Дело в том, что в материалах подобного типа доля приповерхностных атомов сопоставима с долей объемных, поэтому в таких системах появляется избыточная поверхностная энергия, которая может приводить к возникновению высокодефектного состояния в индивидуальных наночастицах. В этом случае физические параметры должны значительно отличаться от аналогичных свойств частиц с размерами от долей микрона и выше. Экспериментальное изучение наночастиц чистых металлов и сплавов на основе Fe, Co, Ni осложнено тем, что в обычных атмосферных условиях наночастицы или окисляются полностью, или покрыты окисной пленкой, сопоставимой по толщине с размером самой частицы. Чтобы избежать этого, наночастицы либо приготавливают в специальных матрицах, либо капсулируют в оболочках из материала, предотвращающего окисление. Однако эта проблема решается не просто. Для наночастиц в силу их исключительной химической активности практически не существует инертной среды [2]. Примером наилучшего решения являются частицы Fe, Co, Ni и сплавов на их основе, используемые как катализаторы роста углеродных нанотрубок и, как следствие, размещенные внутри последних. Благодаря химически замкнутым и чрезвычайно прочным связям углерода, образующего стенки нанотрубы, углеродная нанотрубка служит наиболее инертной капсулой для наночастиц Fe, Co, Ni и сплавов на их основе.

SAM (Самособирающиеся и/или самоорганизующиеся монослои на поверхности наночастиц (self-assembled monolayer - SAM)) можно определить как мономолекулярный слой из амфифильных молекул на поверхности каждой наночастицы, предохраняющий их от агрегации и одновременно позволяющий удерживать наночастицы в растворе в определенных растворителях. Самоорганизующиеся монослои необходимы для создания водных дисперсий магнитных наночастиц [3]; на этой основе созданы изотропные магнитные коллоиды – магнитные эмульсии [4] и везикулы [5]; анизотропные – стерические и электростатические ферросмектики; лиотропные ферронематики с высоким содержанием магнитной фазы.

Известно, что наночастицы некоторых металлов пирофорны и самопроизвольно возгораются при экспонировании на воздухе при комнатной температуре. Образование защитной оболочки на каждой наночастице (капсулирование) является распространённым методом защиты и стабилизации наночастиц. Чаще всего в качестве защитного покрытия используют углерод, но образующиеся при этом слои, как правило, являются графитоподобными и, следовательно, проводящими; в тех случаях, когда покрытиям необходимо придать электроизолирующие свойства, используют слои из нитрида бора [6].

Капсулирование магнитных наночастиц делает их устойчивыми к окислению, коррозии и самопроизвольной агрегации, что позволяет сохранять их однодоменность. Такие покрытые магнитные наночастицы могут найти применение в качестве сред для записи информации, как магнитные тонеры в ксерографии, магнитные чернила, контрастные агенты для магниторезонансных изображений, феррофлюиды и т.п.. Если после компактирования таких порошков сохраняются наноразмерные магнитные частицы, то такие материалы могут служить прекрасными исходными компонентами для приготовления высокоэнергетических постоянных магнитов.



Впервые покрытие металлических частиц углеродом (науглероживание) почти 50 лет назад наблюдали специалисты в области гетерогенного катализа металлами. В дальнейшем этот вредный (для нефтепереработки и других технологий) процесс был всесторонне изучен и в последнее время стал специально использоваться для стабилизации наночастиц. Но первые структурно охарактеризованные капсулированные углеродом наночастицы были получены в качестве побочных продуктов синтеза фуллеренов дуговым методом. Позднее были проведены специальные исследования с целью выявить возможности метода для направленного синтеза капсулированных наночастиц, в особенности – магнитных [7]. Было показано, что в первоначальном варианте дугового метода удается надежно получать лишь капсулированные наночастицы карбидов редкоземельных элементов. Дальнейшие исследования в этом направлении привели к созданию варианта технологии, где существенно увеличен выход капсулированных наночастиц за счет снижения количества образующихся фуллеренов. В этом варианте метод стал пригоден для получения ощутимых количеств капсулированных магнитных наночастиц состава FeCo, MnAl. Отмечается, что в отдельных случаях этим методом были получены образцы капсулированных наночастиц Fe и Co. В дальнейшем техника эксперимента была модифицирована таким образом, что образование только углеродсодержащих продуктов было полностью исключено; при использовании такой методики в работе [8] были получены наночастицы (56, 40 и 37 нм, соответственно) Fe, Co и Ni, покрытые 3-4 слоями графитизированного углерода. При этом авторы работы специально отмечают, что ими ни в одном случае не обнаружено образование фаз карбидов перечисленных металлов. Однако попытки получения капсулированных наночастиц жестких магнитных материалов NdFeB или SmCo₅ были неудачными – каждый из элементов давал собственные капсулированные наночастицы. Другие методы получения капсулированных магнитных наночастиц – использование высокотемпературной плазмы, лазерный пиролиз, термическое испарение.

Пары кобальта и углерода, образующиеся при дуговом разряде в атмосфере He, конденсировались в газовой фазе перед осаждением на охлаждаемую подложку. В результате образуются сферические частицы с размерами от 10 до 100 нм, содержащие металлическое ядро, упакованное внутри углеродной оболочки; углеродные слои имеют графитоподобное строение, их число может достигать 30-ти. Считается, что такая оболочка препятствует окислению металлического ядра [13].

Слои BN (толщиной ~ 5 нм) на поверхности наночастиц Co (20-60 нм) получены в работе [6] обработкой смеси порошков бора и кобальта действием H₂ и NH₃ при температуре 800°C в течение 3-х часов.

Для получения значительных (промышленных) количеств капсулированных магнитных наночастиц наиболее перспективным считается синтез в плазменных горелках. Из-за высокой температуры испарения углерода в этом случае используют радиочастотные плазменные горелки; можно получать наночастицы металлов, сплавов, карбидов, оксидов; в качестве недостатка метода отмечается неомогенность и различия в составе наночастиц.

Столь же успешны и так называемые «химические» методы образования оболочки на поверхности магнитных наночастиц. Так, к водной суспензии наночастиц α -Fe₂O₃ добавляют раствор тетраэтоксисилана в спирте; после 24-х часового перемешивания при 50°C получают наночастицы (4-5 нм) Fe₂O₃, каждая из которых покрыта оболочкой аморфного SiO₂; показано, что после нагревания при 250°C в атмосфере O₂ частицы сохраняют свой состав, размеры и форму [9].

Проведение гидролиза алкоколятов Si, Ti, Zr в присутствии наночастиц становится общим методом создания оболочки на их поверхности из оксидов перечисленных элементов; в отдельных случаях можно проводить синтез наночастиц одновременно с гидролизом. Таким путем получены магнитные наночастицы Co, покрытые слоями SiO₂. Разработан CVD-процесс, позволяющий в проточном реакторе в одну стадию проводить окислительный термораспад (1000°C) паров Fe(acac)₃ и Si(OC₂H₅)₄ с образованием наночастиц (20-30 нм) γ -Fe₂O₃, покрытых слоем SiO₂ примерно тех же размеров [10].

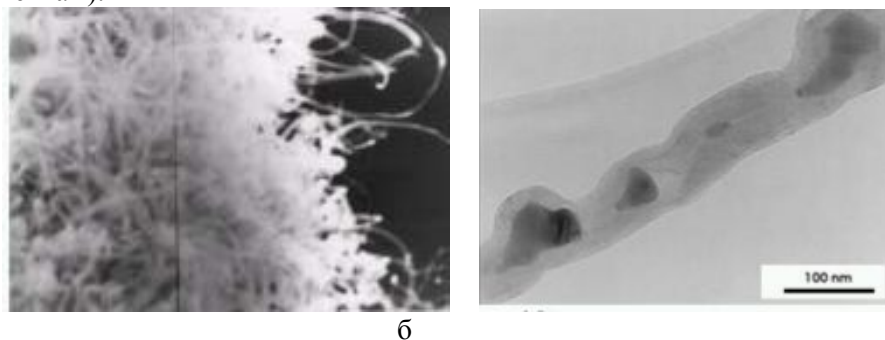
Перспективным методом стабилизации магнитных наночастиц считается покрытие их тонким слоем немагнитного металла. Так, в работе [11] наночастицы Fe₃O₄ покрыты металлическим золотом, размеры частиц 5 нм; авторы отмечают большие трудности, связанные с установлением состава и строения таких сложных объектов.

Особое внимание уделяется в последнее время созданию тонких полимерных покрытий на поверхности каждой магнитной наночастицы, в особенности с использованием биосовместимых полимеров и полимеров, легко биологически разрушаемых [12].

2. Капсулирование наночастиц Co-Ni в углеродных нанотрубках

Используемые экспериментальные методики основаны на изучении статических магнитных характеристик ферромагнитных наночастиц Co-Ni. В качестве катализатора для синтеза углеродных нанотрубок использовались наночастицы, состоящие из чистых металлов Ni и Co и их сплавов, образующихся при термическом разложении соответствующих солей малеиновой кислоты $C_6H_4(COO)_2Me$ (где Me обозначает металл) бималеатов. Для получения наночастиц Ni-Co сплавы растворов солей металлов смешивались в пропорции 0:1, 2:8, 1:1, 8:2, 1:0 и высушивались. Нагрев бималеата до $\sim 450^\circ C$ приводит к его разрушению и образованию композитного материала, состоящего из наночастиц металла, окруженных органическим полимером [1-2]. Средний размер этих металлических частиц составляет величину $\sim 10-20$ нм. Под действием высокой температуры ($\sim 800^\circ C$) органический полимер спекается и образует углеродную матрицу, которая предотвращает агломерацию отдельных наночастиц металла в более крупные частицы. На первой стадии синтеза алундовая лодочка с порошком исходного бималеата помещалась в холодную часть реактора. Затем воздух откачивали, заполняли реактор аргоном и нагревали, после чего в разогретую до $850^\circ C$ зону вводили алундовую лодочку с катализатором. Через 10 мин после разложения бималеата с образованием металлических наночастиц в реактор подавали пары ацетонитрила. Синтез длился 1 час. В результате синтеза было получено черно-серое вещество, объем которого превышал объем первоначальных частиц кристаллов соли в 3-5 раз. Гранулы полученного вещества рассыпались при небольшом механическом воздействии. Синтезированные образцы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (JEOL ET200), просвечивающего электронного микроскопа (JEOL 100 C), рентгено-электронного спектрометра (Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe) и дифрактометра (DRON - SEIFERT-RM4).

На рисунке 1 а, б приведены характерные изображения исследуемых образцов, полученные методами сканирующей (рис.1а) и просвечивающей (рис.1б) электронной микроскопии. Здесь видим, что образцы представляют собой порошки углеродных нанотрубок с внутренним диаметром 10-50 нм, частично заполненных ферромагнитным металлом. На рис.1б видно, как во внутренних полостях нанотрубок размещены наночастицы металла (темные области на электронно-микроскопических изображениях соответствуют частицам Co-Ni, полупрозрачные - графитовым стенкам).



а б
Рис. 1. Изображения исследуемых образцов, полученные методами сканирующей (а) и просвечивающей (б) электронной микроскопии

Литература

1. Губин С.П. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих нано-частиц / С.П.Губин, Ю.А. Кокшаров // Неорганические материалы.- 2002. -Т.38. - №11. - С.1287-1305.
2. Бучаченко А.Л. Нанохимия . прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бучаченко // Успехи химии. - 2003. - Т. 72. - №5. - С. 419-437.
3. J.C.Bacri, R.Perzynski, D.Salin, V.Cabuil, R.J.Massart. *J. Magn. Magn. Mater.*, **85**, 27 (1990)
4. F.L.Calderon, T.Stora, O.M.Monval, P.Poulin, J.Bibette. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2959 (1994)
5. C.Menager, V.Cabuil. *Colloid. Polym. Sci.*, **272**, 1299 (1994)
6. H.Kitahara, T.Oku, T.Hirano, K.Suganuma. *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1210 (2001)



7. M.E.McHenry, S.Subramoney. In *Fullerenes. Chemistry, Physics, and Technology*. Wiley-Interscience, New York, 2000. P.887
8. J.Jiao, S.Seraphin, X.Wang, J.C.Withers. *J. Appl. Phys.*, **80**, 103 (1996)
9. L.Zhang, G.C.Papaefthymiou, J.Y.Ying. *J. Appl. Phys.*, **86**, 576 (1997)
10. J.H.Yu, C.W.Lee, S.-S.Im, J.-S.Lee. *Rev.Adv.Mater. Sci.*, **4**, 55 (2003)
11. T.Kinoshita, S.Seino, K.Okitsu, T.Nakayama, T.Nakagawa, T.A.Yamamoto. *J. Alloys Comp.*, **359**, 46 (2003)
12. K.Landfester, L.P.Ramirez. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **15**, 1345 (2003)
13. E.M. Brunzman, R. Sutton, E. Bortz, S. Kirkpatrick, K. Midelfort, J. Williams, P. Smith, M.E. McHenry, S.A. Majetich, J.O. Artman, M.De Graef, S.W. Staley. *J. Appl. Phys.*, **75**, 5882 (1994)

