

УДК 54.057+54.31+577.1+537.622.6+537.623

Н.О. Дудченко

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: ndudchenko@igmof.gov.ua

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАГНЕТИТУ, СИНТЕЗОВАНОГО В ТЕМПЕРАТУРНОМУ ДІАПАЗОНІ 40–90 °С

Зразки синтетичних аналогів біогенного магнетиту отримано за двома технологіями співосадження солей дво- та тривалентного заліза гідроксидом калію в діапазоні значень температури (40–90 °С). Перша технологія полягала у співосажденні суміші сульфату заліза (II) та хлориду заліза (III), друга — хлориду заліза (II) та хлориду заліза (III). Визначено намагніченість насичення усіх синтезованих зразків. Показано, що намагніченість насичення наномагнетиту прямо залежить від температури синтезу. Отримані результати можуть бути використані для подальшого розвитку технологій створення синтетичних аналогів біогенного магнетиту.

Вступ. Магнетит є найбільш типовим представником магнітних мінералів та має кристалічну структуру типу оберненої шпінелі. Він виявляє феримагнітні властивості завдяки упорядкуванню спінових моментів катіонів заліза за рахунок обмінної взаємодії між електронами $3d$ -оболонки сусідніх катіонів. Відповідно до структури, магнітні спінові моменти іонів заліза (III), розташованих в окта- та тетраедричних позиціях, є взаємоскомпенсованими, а паралельне упорядкування магнітних спінових моментів іонів заліза (II), що розташовані в октаедричних позиціях, формує магнітний момент мінералу.

Окрім звичайного абіогенного магнетиту, у природі існує біогенний магнетит. Цей біомінерал має феримагнітні властивості, є найбільш щільним внутрішньоклітинним преципітатом [3], а також одним з найбільш твердих відомих біоорганічних мінералів.

Завдяки дослідженням біогенного магнетиту виявлено його унікальні властивості [2]. Наприклад, він демонструє квантові осциляції за кімнатної температури. Ці унікальні властивості біогенного наномагнетиту відкривають нові можливості для створення кван-

тових комп'ютерів, базованих на принципах функціонування мозку.

Для реалізації таких можливостей необхідно вирішити проблеми, пов'язані зі створенням синтетичних аналогів біогенного наномагнетиту. За останні два десятиліття розроблено багато різноманітних методів і способів синтезу магнітних наночастинок [1]. Серед них синтез у мікроемульсіях, золь-гель синтез, хімічні реакції з використанням ультразвуку, гідротермічні реакції, гідроліз та термоліз прекурсорів, проточно-ін'єкційний та електрохімічний синтез. Найбільш розповсюдженим методом отримання магнітних наночастинок був і залишається метод хімічного співосадження солей заліза, з яким, водночас, пов'язано багато невирішених питань: різноманітні чинники впливають на фазовий склад, розмір, форму, магнітні характеристики синтезованих магнітних наночастинок тощо. Наприклад, форму та розмір наночастинок можна регулювати за допомогою зміни рН, іонної сили, температури, типу солей заліза (перхлорати, хлориди, сульфати та нітрати), співвідношення концентрацій дво- та тривалентного заліза та ін. Для вирішення задачі створення синтетичного наномагнетиту — аналога біогенного магнетиту, важливо вивчити вплив

цих чинників на характеристики синтезованих зразків наномангнетиту.

З викладеного випливає **мета** роботи — дослідження магнітних властивостей зразків синтетичного наномангнетиту в залежності від температури їх синтезу та від природи аніона.

Матеріали та методи. Для синтезу наночастинок використано: воду бідистильовану, соляну кислоту (HCl) концентровану, гідроксид калію КОН (усі — "Хімлаборреактив"), сульфат заліза (II) семиводний $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, хлорид заліза (II) чотириводний $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хлорид заліза (III) шестиводний $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, γ -амінопропілтриетоксисилан (усі — *Sigma-Aldrich*). Всі розчини приготовано на бідистильованій воді.

Мангнетит синтезували за двома технологіями співосадження солей дво- та тривалентного заліза. Відповідно до першої технології, компоненти реакції співосадження (розчини $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у 1 М HCl) змішували у реакційній посудині та додавали до них 50 мл 2 М КОН. Посудину закривали кришкою. Перемішували розчин електричною мішалкою. Розчин уміщували в реактор та інкубували постійно перемішуючи за визначеної температури синтезу (40, 50, 60, 70, 80 та 90 °С) протягом 1 год. Одержану суспензію промивали 10 разів бідистильованою водою та тричі — спиртом. Опісля відділяли на-

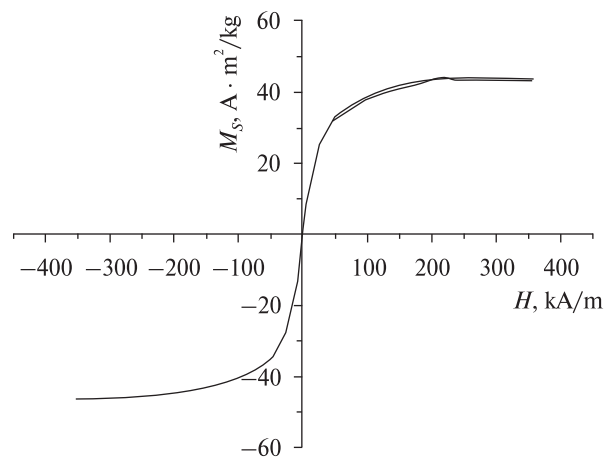


Рис. 1. Характерна залежність питомої намагніченості (M) від напруженості зовнішнього магнітного поля (H) для зразка, що був синтезований за першою технологією за температури 80 °С

Fig. 1. Characteristic dependence of relative magnetization (M) from intensity of external magnetic field (H) for the sample, synthesized by first technology by the temperature 80 °С

ночастинки мангнетиту за допомогою методу магнітної сепарації, додавали до них 25 мл 0,05 М КОН та 25 мл 10 %-го розчину γ -амінопропілтриетоксисилану в 0,05 М КОН. Цей розчин інкубували в реакторі за температури 90 °С протягом 2,5 год. Після чого суспензію промивали невеликою кількістю 0,05 М КОН (тричі) і спиртом (двічі). Одержаний зразок наномангнетиту висушували у ліофільній сушці.

Згідно з другою технологією, компоненти реакції співосадження (розчини $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у 1 М HCl) змішували у реакційній посудині та додавали до них 50 мл 2 М КОН. Посудину закривали кришкою. Перемішували розчин електричною мішалкою. Розчин уміщували в реактор та інкубували постійно перемішуючи за визначеної температури синтезу (40, 50, 60, 70, 80 та 90 °С) протягом 1 год. Отриману суспензію промивали 10 разів бідистильованою водою та тричі спир-

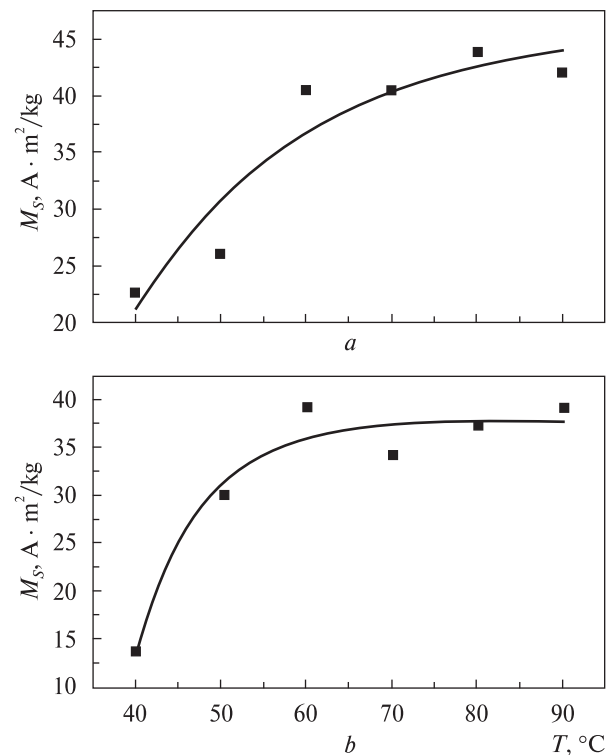


Рис. 2. Залежність намагніченості насичення від температури реакції співосадження. Криві (а) та (б) відносяться до зразків, отриманих за першою та другою технологіями

Fig. 2. Dependence of saturation magnetization from temperature of co-precipitation reaction. Curves (a) and (b) are related to the samples, synthesized by the first and second technologies

том. Після цього відділяли наночастинки магнетиту за допомогою методу магнітної сепарації, додавали 25 мл 0,05 М КОН та 25 мл 10 %-го розчину γ -амінопропілтриетоксисилану в 0,05 М КОН. Цей розчин інкубували в реакторі за температури 90 °С протягом 2,5 год. Опісля суспензію промивали невеликою кількістю 0,05 М КОН (тричі) та спиртом (двічі). Одержаний зразок наномагнетиту висушували у ліофільній сушці. У даному випадку γ -амінопропілтриетоксисилан використовували для створення захисного покриття, що захищає поверхню наночастинок від окиснення та фазового переходу магнетит — маггеміт.

Магнітні властивості отриманих наночастинок магнетиту досліджено за допомогою методу магнітометрії. Було використано магнітометр з датчиком Хола, призначений для вимірювань параметрів кривих намагнічення порошкових матеріалів за граничними та частковими гістерезисними циклами. Виміри параметрів кривих намагнічення відбуваються у розімкненому магнітному ланцюгу. Досліджуваний зразок у формі циліндра вводять у міжполюсний простір електромагніта. У безпосередній близькості від зразка розташована диференційна пара датчиків Хола, магнітні вісі яких зорієнтовані паралельно вектору зовнішнього магнітного поля електромагніта. Завдяки такій орієнтації вимірювальні перетворювачі не реагують на зовнішнє поле, тобто виникнення вимірювального сигналу пов'язано лише з нормальною до зовнішнього поля компонентою поля розсіяння зразка, прямо пропорційною величині його магнітного моменту. Вимірювання величини зовнішнього поля відбувається за допомогою окремого датчика Хола. Сигнали датчиків поля зразка та зовнішнього магнітного поля подаються на входи масштабувальних підсилювачів, що передають інформацію до персонального комп'ютера (ПК). Оскільки датчики Хола є знакочутливими вимірювачами величини поля, схема забезпечує реєстрацію залежності величини магнітного моменту зразка від зовнішнього магнітного поля в усіх чотирьох квадрантах кривої намагнічення. Для визначення абсолютної величини магнітного моменту (намагніченості) досліджуваних зразків виконано калібровку за еталонним зразком з відомою намагніченістю насичення, форма, розмір та маса якого дорівнюють таким параметрам досліджуваного зраз-

ка. Зазвичай як еталонний використовують зразок чистого нікелю, намагніченість насичення якого визначена з високою точністю і дорівнює 54,44 А·м²/кг за кімнатної температури.

Експериментальні результати та їх обговорення. Оскільки параметри кривих намагнічення не є сталими, а залежать від розміру частинок та їх доменного стану, вони можуть бути використані для визначення розміру та доменного стану частинок синтезованих зразків. Так, наприклад, криві намагнічення одnodоменних частинок зазвичай ширші від кривих намагнічення мультидоменних частинок через більшу коерцитивність та залишкову намагніченість у одnodоменних матеріалах. Суперпарамагнітні частинки не виявляють залишкової намагніченості або коерцитивності. Тому форма кривих намагнічення для таких частинок тонка. Суперпарамагнітні частинки проявляють дуже стрімке початкове зростання намагніченості зі зростанням поля, а потім поступове підвищення до насичення. Криві намагнічення усіх синтезованих зразків наномагнетиту мають однаковий вигляд (рис. 1).

Можна помітити, що форма кривих намагнічення для синтезованих зразків наномагнетиту надзвичайно тонка, залишкової намагніченості або коерцитивності вони не проявляють, тобто вони є суперпарамагнітними.

Намагніченість насичення зразків (M_s), синтезованих за першою і другою технологіями, зростає зі збільшенням температури синтезу (рис. 2).

Різке зростання намагніченості насичення відбувається для зразків наномагнетиту, синтезованих за температури від 40 до 60 °С. Подальше підвищення температури синтезу зразків наномагнетиту призводить до повільного незначного збільшення намагніченості насичення.

Зростання намагніченості насичення синтетичних зразків наномагнетиту з підвищенням температури реакції співосадження пов'язано, ймовірно, зі зменшенням кількості дефектів та дислокацій у кристалічній ґратці зразків, синтезованих за вищих значень температури. Водночас намагніченість насичення синтезованих зразків наномагнетиту набагато менша, ніж у природного магнетиту (92 А·м²/кг). Це можна пояснити невисоким ступенем кристалічності синтезованих зразків наномаг-

нетиту, а також імовірною присутністю у зразках слабомагнітних фаз оксидів заліза.

Слід відзначити також, що внаслідок реакції за участі сульфат-аніонів було отримано зразки наномагнетиту, що характеризуються вищою намагніченістю насичення, ніж отримані в результаті реакції лише з хлорид-аніонами.

Висновки. Для отримання зразків синтетичного наномагнетиту, що мають досить високу намагніченість насичення (40–45 А·м²/кг), необхідно використовувати реакцію співосадження за участі сульфат-аніонів за температури понад 60 °C. Отримані результати є дуже важливими та будуть використані надалі у ході розробки технологій створення аналогів біогенного магнетиту. Створення синтетичних аналогів біогенного магнетиту відкриває нові можливості для розробки пристроїв обробки та зберігання інформації.

Роботу виконано в рамках наукового проекту 7/11-Н цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій".

Автор висловлює подяку професору О.Б. Брику за постановку задачі і критичні зауваження під час виконання дослідження.

1. Дудченко Н.О. Магнетні наночастинки медико-біологічного призначення : методи синтези, дослідження властивостей, застосування // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2009. — 7, № 4. — С. 1027–1059.
2. Brik A.B. Anomalous signals registered by EPR spectrometer in nanoscale particles of organic and mineral components of biominerals // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2002. — 24, No 5/6. — P. 29–39.
3. Kirschvink J.L. Biogenic ferrimagnetism : a new biomagnetism. Chap. 14 // Biomagnetism : An Interdisciplinary Approach / Eds. S.J. Williamson, G.-L. Romani, L. Kaufman, I. Modena. — N.Y. : Plenum Press, 1983. — P. 501–532.

Надійшла 25.03.2011

Н.А. Дудченко

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАГНЕТИТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 40–90 °C

Образцы синтетических аналогов биогенного магнетита были синтезированы согласно двум технологиям соосаждения солей двух- и трехвалентного железа гидроксидом калия в температурном диапазоне 40–90 °C. Первая технология состояла в соосаждении смеси сульфата железа (II) и хлорида железа (III), вторая — хлорида железа (II) и хлорида железа (III). Показано, что намагниченность насыщения наномагнетита прямо зависит от температуры синтеза. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего развития технологий создания синтетических аналогов биогенного магнетита.

N.O. Dudchenko

MAGNETIC PROPERTIES OF NANOMAGNETITE, SYNTHESIZED IN THE TEMPERATURE RANGE OF 40–90 °C

As is generally known, the organism of human beings and the organisms of other animals contain magnetite (Fe₃O₄). Biogenic magnetite — is the object of nanomineralogy that has unique magnetic properties. It is known, that biogenic magnetite is the biomineral that ensures the navigation properties of animals (birds, fish, insects, etc.) and takes part in processing and saving of information in the brain tissues. But it is yet not known about the realization of magnetoreception in the organisms. The investigation of magnetic biominerals opens wide perspectives for creation of synthetic analogues of the physiological particles as hybrid of mineral and organic matter.

There are many technologies used for the magnetite nanoparticles creation. We have synthesized magnetite nanoparticles by two technologies of iron salts co-precipitation by potassium hydroxide at different temperatures (40–90 °C). First technology includes precipitation of iron (II) sulfate and iron (III) chloride mixture. Second technology includes precipitation of iron (II) chloride and iron (III) chloride mixture. It was shown, that the higher temperature of the reaction, the higher the magnetization of obtained nanomagnetite. The obtained results could be used when developing the technologies of biomimetic synthesis of biogenic magnetite analogues.