

УДК 546.05'06/548.736.453.2:[546.742'723-31]

О.В.Єленіч, С.О.Солопан, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК NiFe_2O_4 З НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Синтезовано наночастинки сполук NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі осадженням із неводних розчинів. Методом ЯМР-спектроскопії розглянуто особливості синтезу наночастинок у розчинах діетиленгліколю. Проведено кристалографічні, мікроскопічні і магнітні дослідження та зроблено аналіз впливу термічної обробки на розміри та властивості наночастинок.

ВСТУП. Нанокристалічні частинки сполук NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі представляють інтерес завдяки своїм цінним магнітним властивостям і можуть знайти широке використання в науці і техніці [1]. При цьому для потенційного застосування вони повинні бути нанорозмірними, порядку 10–15 нм та слабоагломерованими. В той же час частинки повинні характеризуватися вузьким розподіленням за розмірами та мати високі електрофізичні властивості. При цьому відомо, що при зменшенні розмірів частинок змінюються їх характеристики і, наближаючись до деякого критичного значення діаметру, вони становляться однодоменими [2]. Зменшення розмірів нижче критичного приводить до виникнення явища суперпарамагнітної релаксації магнітного моменту. Ці характеристики проявляються у тому, що наночастинки є немагнітними при відсутності зовнішнього магнітного поля, а також не зберігають намагніченість при відведенні зовнішнього магнітного поля. Такі особливості суперпарамагнітних часток є важливими при використанні, зокрема, в медичних цілях у терапії та лікуванні онкологічних хвороб.

Пред'явлені вимоги до нанокристалів вимагають пошуку відповідних методів синтезу наночастинок із необхідними властивостями. При цьому відомо, що синтез у водних розчинах не дозволяє одержати слабоагломеровані наночастинки, які б характеризувалися вузьким розподіленням за розмірами. У водних системах важко контролювати процеси зародження та росту нанокристалів. Одним із методів одержання слабоагломерованих наночастинок може бути синтез у неводних розчинах, зокрема діетиленгліколі. Використання гліколів в якості реакційного се-

редовища є особливо вигідним при співосаженні різнорідних металів, що мають велику різницю рН значень у водних середовищах. Завдяки особливим фізико-хімічним властивостям діетиленгліколю можна впливати на процес синтезу і стабілізацію утворених наночастинок [3]. Зокрема, автори робіт [4, 5] проводили синтез наночастинок MeFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) зі структурою шпінелі в середовищі розчину діетиленгліколю з використанням в якості вихідних реагентів хлоридів металів. Відмічено, що завдяки процесам комплексоутворення при синтезі вдається одержувати слабоагломеровані наночастинки. В той же час в літературі залишаються недостатньо дослідженими умови реакцій синтезу наночастинок NiFe_2O_4 у розчинах діетиленгліколю, а також не розкрито вплив природи вихідних реагентів та підвищення температури на властивості одержаних наночастинок.

У зв'язку з цим мета даної роботи — синтез наночастинок NiFe_2O_4 із структурою шпінелі у неводному середовищі діетиленгліколю і дослідження їх властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу наночастинок сполук NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі були використанні наступні реактиви: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH 97 %, діетиленгліколь (DEG) 99 % і олеїнова кислота.

Синтез наночастинок NiFe_2O_4 проводили по методиці [4]. Реакції синтезу наночастинок сполук типу NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі досліджували методом спектроскопії ядерного магнітного резонансу (ЯМР). В зв'язку з тим, що іони Ni^{2+} є парамагнетиками, оскільки мають в електронних оболонках неспарені електрони, що ускладнює спектри ЯМР, дослідження прове-

Параметри ЯМР ^1H та ^{13}C системи $\text{DEG—Zn(NO}_3)_2\text{—NaOH}$

Система	Хімічний зсув ^1H , м.ч.				Хімічний зсув ^{13}C , м.ч.	
	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6
	($\underline{\text{H}_2\text{O}}$)	(—OH)	($\text{HO—CH}_2\text{—}$)	($\text{—CH}_2\text{—O—}$)	($\text{HO—CH}_2\text{—}$)	($\text{—CH}_2\text{—O—}$)
DEG	4.42	3.71	2.95	2.82	69.00	57.82
DEG + Zn^{2+}	4.66	4.70	3.06	2.94	67.72	57.35
DEG + Zn^{2+} + NaOH	4.72	—	3.42	3.31	69.20	57.98

дені для подібної (мають подібну електронну оболонку) системи з діаманітними іонами Zn^{2+} : $\text{Zn(NO}_3)_2\text{—DEG—NaOH}$. Досліджені порошки аналізувалися із використанням рентгенівського фазового аналізу (РФА). Для визначення розмірів і морфології частинок проводили електронно-мікроскопічні дослідження на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1230. Для вивчення магнітних властивостей використовували вібраційний магнітометр. Зразки пресували в таблетки і знімали петлі гістерезису при фіксованій температурі, а також температурні залежності намагніченості у фіксованому магнітному полі. Питома потужність, яка виділяється при опроміненні нанопорошку NiFe_2O_4 електромагнітним полем, вираховувалась згідно із методикою, описаною в роботі [6].

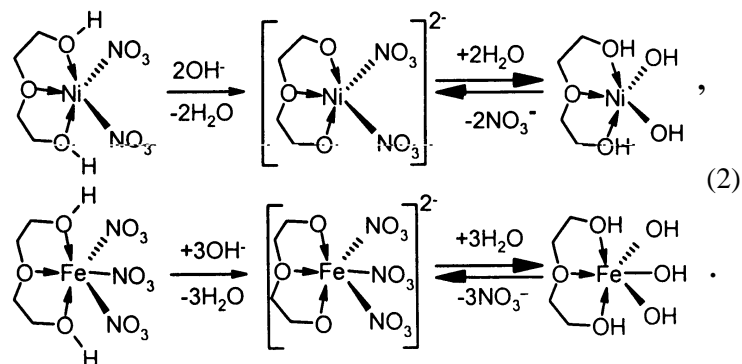
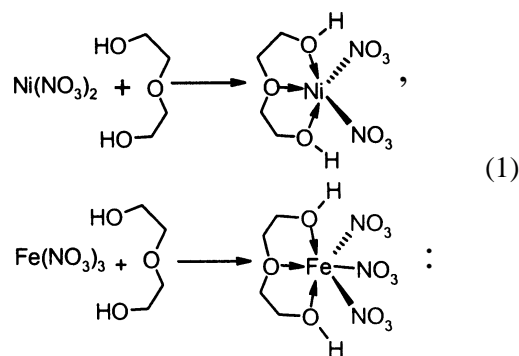
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для встановлення реального маршруту перебігу реакції синтезу наночастинок сполук NiFe_2O_4 із структурою шпінелі проводили ЯМР ^1H та ^{13}C дослідження на системі іонів із подібною електронною оболонкою, а саме на діаманітних іонах цинку. Для вимірювань вибрані зразки DEG, розчину $\text{Zn(NO}_3)_2$ в DEG, а також розчин $\text{Zn(NO}_3)_2$ в DEG, до якого введено еквівалентну кількість NaOH і такий же модельний (без Zn^{2+}) розчин NaOH в DEG для отримання двозарядженого аніона DEG. Параметри ЯМР ^1H та ^{13}C відповідних систем наведені в таблиці.

На основі аналізу літературних даних, а також проведених ЯМР досліджень складені відповідні схеми реакцій синтезу наночастинок NiFe_2O_4 . При розчиненні $\text{Ni(NO}_3)_2$ і $\text{Fe(NO}_3)_3$ в діетиленгліколі відбувається утворення комплексних сполук (схема (1)).

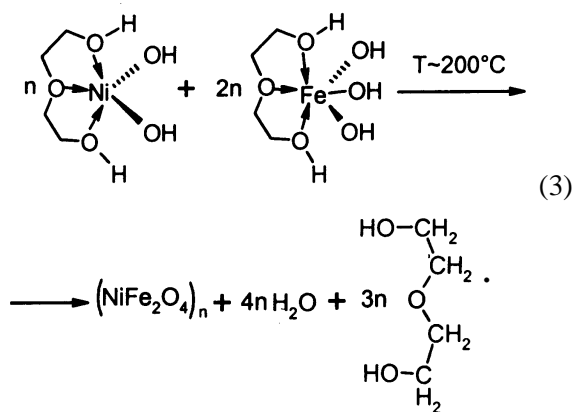
Утворення комплексних сполук ідентифікується у зміні електронного оточення атомів молекул діетиленгліколю, що проявляється зміною значень хімічних сигналів $\delta_1\text{—}\delta_6$, приведених в таблиці для системи з діаманітними іонами цинку.

Подальше введення луку в реакційне середовище приводить до формування діаніонних комплексів металів, які в присутності води перетворюються в гідроксокомплекс (схема (2)). Утворення діаніонних комплексів ідентифікується у відсутності хімічного сигналу δ_2 , який вказує на депротонування —OH -груп молекул діетиленгліколю в присутності луку.

На останньому етапі при нагріванні реак-



ційної суміші до температури 200—220 °С відбувається руйнування утворених комплексних сполук і формування наночастинок NiFe₂O₄ зі структурою шпінелі:



Формування наночастинок можна спостерігати візуально при помутнінні реакційної суміші з утворенням чорного колоїдного розчину.

На рис. 1 представлено РФА отриманих нанопорошків, синтезованих при 200—220 °С та прокалених при 500 °С в атмосфері аргону. Результати аналізу вказали на формування однофазних сполук із структурою шпінелі при температурі синтезу 200—220 °С. В той же час при зростанні температури до 500 °С відбувається підвищення кристалічності структури наночастинок.

На основі даних РФА, використовуючи метод Рітвельда, вираховано параметр кристалічної ґратки *a*, який зростає від 8.347 до 8.358 Å

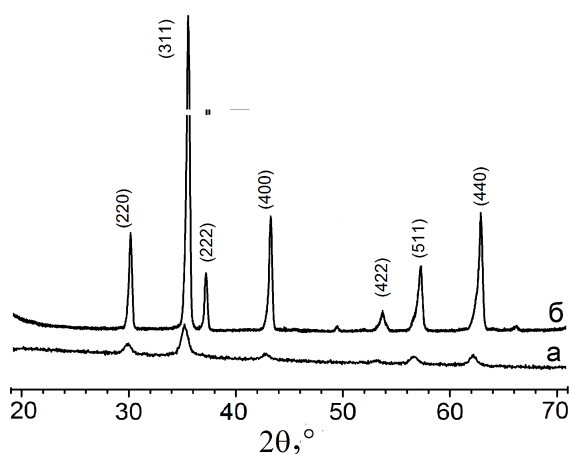


Рис. 1. Рентгенограма наночастинок NiFe₂O₄, отриманих із розчинів діетиленгліколю при температурі 200—220 °С (а) та прокалених при 500 °С (б).

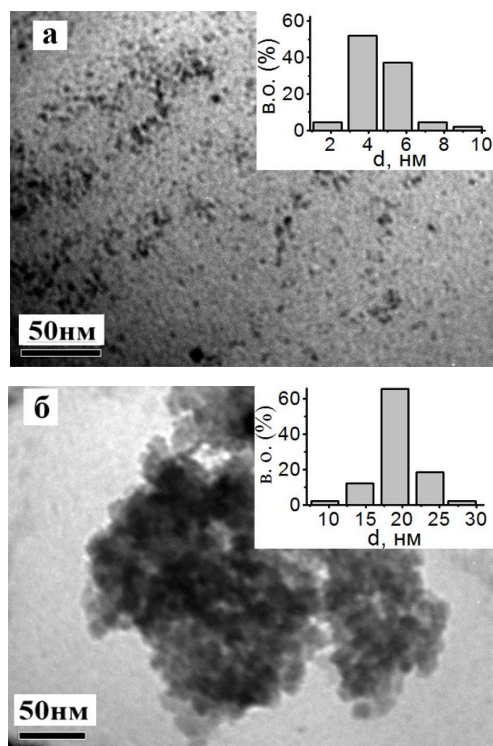


Рис. 2. Мікрофотографії наночастинок NiFe₂O₄, синтезованих при 200—220 °С (а) та прокалених при 500 °С (б).

відповідно для синтезованих при 200—220 °С та прокалених при 500 °С нанопорошків.

На рис. 2 представлені електронно-мікроскопічні дослідження нанопорошків, отриманих при температурі синтезу 200—220 °С та прокалених при 500 °С. На мікрофотографіях спостерігаються слабоагломеровані наночастинок розмірами 3—7 та 15—25 нм відповідно для наночастинок, синтезованих при 200—220 °С та прокалених при 500 °С. З рисунку також видно, що обидва види наночастинок характеризуються вузьким розподіленням за розмірами (~90 % частинок мають розміри 3—6 та 15—25 нм).

Синтезовані в даній роботі нанопорошки NiFe₂O₄ проявляють магнітний гістерезис намагнічування (рис. 3). При цьому відомо, що якщо частинки проявляють суперпарамагнітні властивості, то їх залежність намагніченості від прикладеного поля описується функцією Ланжевена [7]:

$$M = L \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \equiv n\mu \left[\coth \left(\frac{\mu H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu H} \right], \quad (4)$$

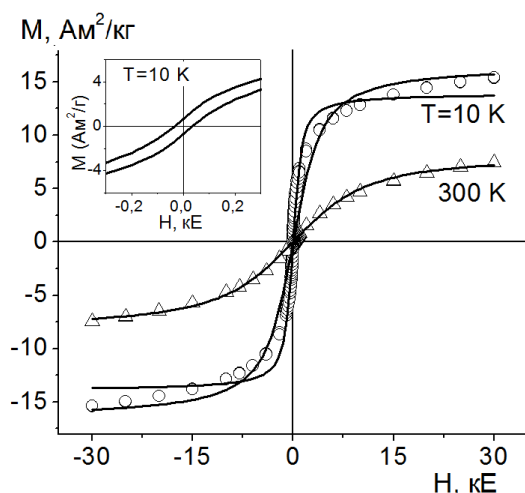


Рис. 3. Залежності намагніченості M порошку NiFe_2O_4 від зовнішнього магнітного поля H при температурах 300 і 10 К. Кружками і трикутниками показані експериментальні дані, а суцільними лініями — результати апроксимації. На вставці показана залежність $M(H)$ при температурі 10 К в області малих полів.

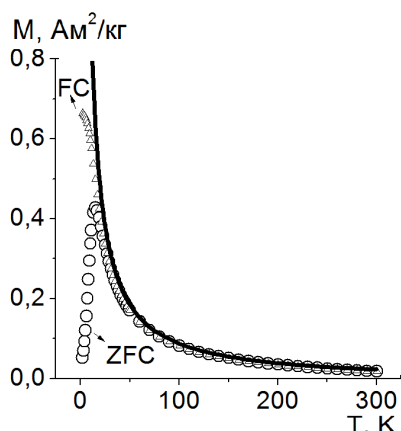


Рис. 4. Температурні залежності намагніченості $M_{\text{ZFC}}(T)$ (кружки) і $M_{\text{FC}}(T)$ (трикутники), виміряні в магнітному полі 20 Е. Суцільною лінією показано результати апроксимації у відповідності до формули (4).

де L — функція Ланжевена, n — концентрація частинок, k — постійна Больцмана.

Нами було проведено апроксимацію отриманих експериментальних даних по формулі (4) і отримані результати, показані на рис. 3 суцільними лініями. При $T = 300$ К апроксимовані криві достатньо добре описують експериментальні залежності, що вказує на проявлення суперпарамагнітних властивостей наночастинок. В той же час при 10 К залежності намагніченості від при-

ладеного магнітного поля не описуються функцією Ланжевена. Причиною такого розходження може бути той факт, що при цій температурі спостерігається домінування енергії анізотропії над тепловою енергією [2]. Гістерезисний характер кривих $M(H)$ (див. вставку до рис. 3) узгоджується з цим твердженням.

На рис. 4 показані температурні залежності намагніченості синтезованого нанопорошку NiFe_2O_4 , отримані у магнітному полі (FC) та без поля (ZFC).

Крива залежності $M_{\text{ZFC}}(T)$ демонструє максимум при $T_B = 15$ К, обумовлений збільшенням впливом енергії анізотропії частинок по відношенню до теплової енергії та відповідає переходу між суперпарамагнітним та феромагнітним станом [2]. Суцільною кривою на рис. 4 показано залежність $M(T)$, розраховану у відповідності з формулою (4). В області температур, близькій до кімнатної, експериментальні і розраховані криві практично співпадають. Однак спостерігається суттєва відмінність результатів при понижених температурах. Така поведінка може бути викликана домінуванням енергії анізотропії над тепловою енергією [8].

Також нами проведено вимірювання питомої потужності (P), яка виділяється у синтезованому порошку NiFe_2O_4 при опроміненні його електромагнітними хвилями у відповідності з методикою роботи [6]. При частоті $f = 300$ кГц та величині магнітного поля $H_0 = 7.7$ кА/м експериментальне значення P дорівнює 1.85 Вт/г.

ВИСНОВКИ. В результаті проведених досліджень синтезовані нанорозмірні слабоагломеровані частинки NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі шляхом осадження із неводних розчинів з використанням в якості вихідних реагентів нітратів металів. Дослідження особливостей синтезу наночастинок у розчинах діетиленгліколю показали, що реакції відбуваються через процеси комплексоутворення, які впливають на зародження, ріст та агломерацію частинок. На основі ЯМР досліджень запропоновані схеми реакцій, що протікають під час синтезу наночастинок NiFe_2O_4 . Кристалографічні дослідження показали, що синтезовані при 200—220 °С наночастинок є кристалічними і характеризуються однофазною кубічною структурою шпінелі. Отримані частинки мають вузький інтервал розподілення по розміру (~90 % частинок мають

розміри 3—6 та 15—25 нм), що задовольняє потреби медицини. Результати апроксимації магнітних досліджень при 300 К добре корелюють із суперпарамагнітними наночастинками. Розраховані значення величини питомої потужності P для синтезованих наночастинок NiFe_2O_4 .

РЕЗЮМЕ. Синтезовані наночастиці сполучення NiFe_2O_4 со структурой шпинели осаждением из неводных растворов. Методом ЯМР-спектроскопии рассмотрены особенности синтеза наночастиц в растворах диэтиленгликоля. Проведены кристаллографические, микроскопические, магнитные исследования и сделан анализ влияния термической обработки на размеры и свойства наночастиц.

SUMMARY. In this study nanoparticles of NiFe_2O_4 compound with spinel structure by precipitation from nonaqueous solutions have been synthesized. With the help of NMR spectroscopy, the peculiarities of the formation of nanoparticles in diethylene glycol solutions

have been established. The study of crystallographic, microscopic and magnetic properties and the analysis of the influence of heat treatment on the size and properties of nanoparticles have been carried out.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Gubin S.P.* Magnetic Nanoparticles. -Weinheim: Wiley-VCH, 2009. -P. 466.
2. *Bedanta S., Kleemann W.* // J. Phys. D: Appl. Phys. -2009. -**42**, № 1. -P. 013001.
3. *Feldmann C.* // Adv. Funct. Mater. -2003. -**13**, № 2. -P. 101—107.
4. *Caruntu D., Remond Y. et al.* // Inorg. Chem. -2002. -**41**, № 2—3. -P. 6137—6146.
5. *Goloverda G., Jackson B., Kidd C. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. -2009. -**321**, № 10. - P. 1372—1376.
6. *Solopan S., Belous A., Yelenich A. et al.* // Exp. Oncol. -2011. -**33**, № 3. -P. 130—135.
7. *Coffey W.T., Kalmykov Y.P., Waldron J.T.* The Langevin Equation. -Singapore: World Scientific, 1996.
8. *Тикадзуми С.* Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества / Пер. с японского. -М.: Мир, 1983.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 10.12.2013