

МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ MgFe₂O₄-СОДЕРЖАЩИХ НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

А. А. Комлев¹, А. С. Семенова²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

brain86@bk.ru, semenova@ihim.uran.ru

PACS 75.30.Cr; 75.50.Gg; 75.20.Ck

Методом гидротермального синтеза получены MgFe₂O₄-содержащие нанопорошки. Фазовый состав и размер частиц оценены с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Анализ магнитных свойств показал, что сформировавшиеся наночастицы MgFe₂O₄ находятся в суперпарамагнитном состоянии. Определена намагниченность насыщения, равная 8.7 Гс·см³·г⁻¹.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, шпинель, наночастицы, магнитная восприимчивость, магнитное насыщение, суперпарамагнетизм.

1. Введение

В последнее время в литературе уделяется большое внимание изучению вещества в наноразмерных системах, в частности рассматриваются нанокристаллы со структурой шпинели, общая формула которых АВ₂O₄ (где А — Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ и т.д., В — Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ и т.д.) [1]. Среди такого большого класса соединений наиболее важными в практическом отношении являются ферриты — АFe₂O₄, интерес к исследованию которых обусловлен особенностями магнитной структуры, причем одновременно с изменением размера частиц, можно контролировать магнитные характеристики материала на их основе. Высокодисперсные порошки ферритов являются основой материалов, используемых для магнитной записи и хранения информации [2]. Магнитные наночастицы широко применяются в медицине: магнитная сепарация, магнитно-резонансная томография, транспорт лекарств, лечение методом гипертермии [3, 4].

Одним из представителей класса ферритов является магний-железистая шпинель — MgFe₂O₄, магнитные свойства которой зависят не только от размера частиц, но и от способа ее получения, что связано с возможностью формирования шпинели с различной степенью обращенности, т.е. различным координационным окружением Fe³⁺ [1, 5]. Среди методов получения наночастиц MgFe₂O₄ и подготовки исходных композиций для их синтеза широкое распространение получили методы «мокрой химии» [6–20]. Также в литературе представлены метод горения [21–24], механохимический синтез [25, 26], синтез в сверхкритических флюидах [27, 28]. Работ, посвященных последнему методу, не так много, хотя, как показано в [29–34], гидротермальный синтез является перспективным для получения наноструктур различного состава, строения, морфологии. Зачастую, в качестве исходных компонентов при гидротермальном синтезе для получения сложных оксидов, используют

смесь соосажденных гидроксидов соответствующих металлов. В этом случае бывает сложно соблюсти требуемое соотношение между компонентами в связи с особенностями и наличием дополнительных технологических операций. Как было показано в работах [35–38], химическая предыстория компонентов может сказываться на процессе формирования продукта реакции. В случае системы $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, в гидротермальных условиях процесс формирования шпинели MgFe_2O_4 протекает через стадию разложения слоистого двойного гидроксида, который образуется при соосаждении гидроксидов магния и железа [39]. Смешанный гидроксид разлагается на равновесные в условиях синтеза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Mg(OH)_2 . Тем самым было показано отсутствие влияния исходного состояния на формирование MgFe_2O_4 . В данной работе, для максимального соблюдения стехиометрии $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1/2$ в качестве исходного состояния использовалась механическая смесь гидроксидов магния и железа.

Таким образом, целью данной работы было определение структурных и магнитных характеристик MgFe_2O_4 , полученных гидротермальным синтезом из механической смеси гидроксидов.

2. Экспериментальная часть

Образцы смеси гидроксидов магния и железа получали механическим перемешиванием с добавлением этилового спирта в агатовой ступке в течение 2 часов. Гидроксиды магния и железа в свою очередь были получены осаждением из растворов солей. В качестве исходных реагентов использовали следующие вещества: $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 11088-75), $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-02-553-96), 25%-ный раствор NH_4OH (ГОСТ 24147-80), дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72). Осаждение проводили путем добавления раствора гидроксида аммония к раствору соли металла. Для исследования был выбран состав с молярным отношением $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1/2$, соответствующий стехиометрической магний-железистой шпинели — MgFe_2O_4 .

Осажденные гидроксиды фильтровали до отсутствия ионов аммония и нитрат-ионов в фильтрате, определяемых по отрицательной реакции с дифениламином. Осадки сушили при температуре 60°C в течении 48 часов. Гидротермальную обработку образцов проводили при температуре 450°C , давлении 500 атм. в течении 4 часов.

Особенности микроструктуры порошков анализировали на растровом электронном микроскопе JSM-6390 LA (JEOL), элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием электронного микроскопа Hitachi S-570, снабженного системой микроанализа Bruker Quantax 200.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu) в излучении $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154051$ нм). Съемку проводили в интервале углов 2θ 10° – 80° .

Размер кристаллитов рассчитывали с использованием формулы Шеррера по данным об уширении дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов [40].

Комплекс магнитных исследований проводили на вибрационном магнитометре VSM-5T Cryogenic Ltd. Температурные зависимости магнитной восприимчивости измерены в режиме нагрева после охлаждения образца в нулевом магнитном поле (Zero-Field Cooling, ZFC) и в поле (Field Cooling, FC) [2]. Петли гистерезиса записаны при $T=8$ К и $T=300$ К, интервал значений напряженности магнитного поля от 3000 Э до -3000 Э, скорость развертки по напряженности поля 500 Э/мин.

3. Результаты и их обсуждение

По результатам РСМА образца, полученного после гидротермальной обработки исходной механической смеси гидроксидов магния и железа, мольное отношение Mg^{2+}/Fe^{3+} составляет 1:2.23.

Рентгеновская дифрактограмма гидротермально обработанной смеси порошков гидроксидов магния и железа приведена на рис. 1. Фазовый состав полученного порошкообразного образца включает в себя магний-железистую шпинель, оксид железа ($\alpha-Fe_2O_3$) и гидроксид магния. Несмотря на то, что исходные компоненты были взяты в стехиометрическом соотношении, полученный образец не является однофазным. Формирование $\alpha-Fe_2O_3$ и $Mg(OH)_2$, по всей видимости, произошло из-за пространственного разделения исходных гидроксидов магния и железа в процессе гидротермального синтеза. Образующиеся нанокристаллы магний-железистой шпинели существенно затрудняют массоперенос исходных компонентов, что приводит к значительному снижению скорости данной реакции. Данное предположение подтверждается результатами электронной микроскопии (рис. 2), которые свидетельствуют о локализации нанокристаллов $MgFe_2O_4$ на значительно более крупных частицах $Mg(OH)_2$ пластинчатой формы (рис. 2а) и об агломерации пластинчатых частиц $Mg(OH)_2$ (рис. 2б). Для сформировавшейся фазы магний-железистой шпинели наблюдается достаточно узкое распределение частиц по размерам со средним значением 100 ± 10 нм. При этом размер кристаллитов $MgFe_2O_4$ составил 50-80 нм. т.е. частицы магний-железистой шпинели представляют собой агломераты, состоящие из нескольких кристаллитов $MgFe_2O_4$.

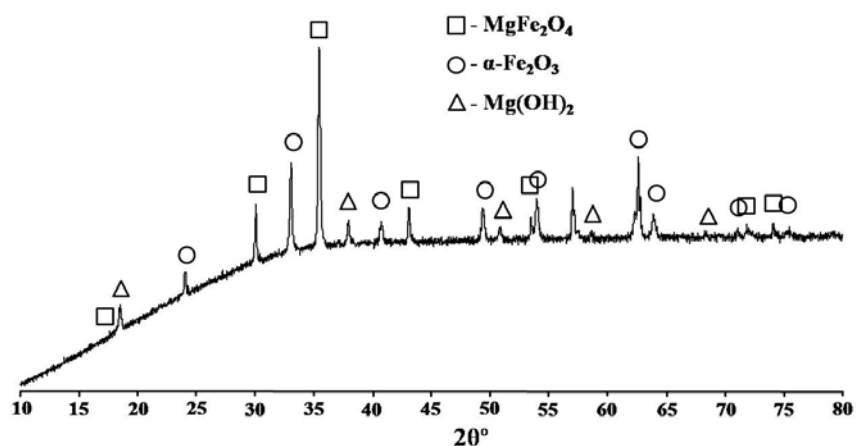


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма гидротермально обработанной смеси порошков гидроксидов магния и железа

На рис. 3 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости $MgFe_2O_4$ -содержащего порошка после охлаждения в нулевом поле и в поле 400 Э. Наличие максимума на кривой ZFC и расхождение кривых ZFC и FC, как показано в работах [2, 5, 9, 15], свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии магнитных частиц. Экспериментально температуру блокировки, выше которой частицы переходят в суперпарамагнитное состояние, определяют как точку расхождения кривых FC и ZFC, которая для случая моноразмерных частиц будет совпадать с максимумом на кривой ZFC. В случае дисперсии частиц по размерам, температура максимума на кривой ZFC (температура блокировки — T_b) будет отличаться от температуры, при которой происходит расхождение кривых FC и ZFC (температура необратимости — T_i) [2]. В данной работе значения температур $T_b = 30$ К

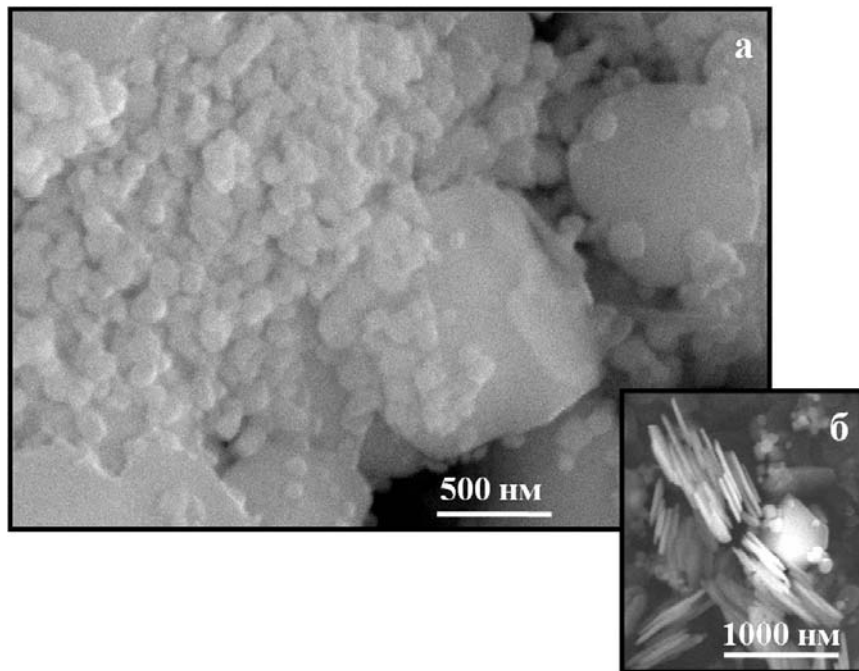


Рис. 2. Микрофотографии гидротермально обработанной смеси порошков гидроксидов магния и железа

и $T_i = 273$ К существенно различаются (рис. 3), что и может быть связано с широким распределением частиц по размерам.

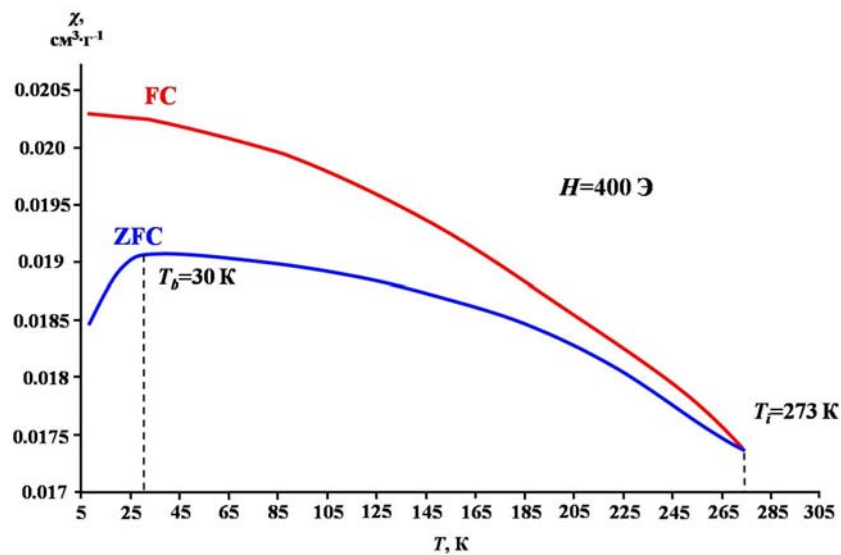


Рис. 3. Графики зависимости магнитной восприимчивости от температуры (FC и ZFC измерения) при напряженности поля 400 Э

Температура блокирования непосредственно связана с размером частиц формулой

$$T_b = \frac{KV}{25k_B}$$

где K — константа магнитной анизотропии, для $MgFe_2O_4$ $K = -1.5 \cdot 10^5$ эрг·см⁻³ [41], V — объем частицы, k_B — константа Больцмана, $k_B = 1.381 \cdot 10^{-16}$ эрг·К⁻¹. Расчет, осуществленный в приближении частиц сферической формы, показал, что определенная средняя температура блокировки $T_b = 30$ К соответствует диаметру частиц около 11 нм. Таким образом, как показано в [2], максимум на кривой ZFC (T_b) можно отождествить с температурой блокировки для частиц наименьшего размера, а T_i с температурой блокировки частиц большего размера. Сделанный вывод подтверждается и характером изменения кривых $M(H)$ исследуемого образца (рис. 4).

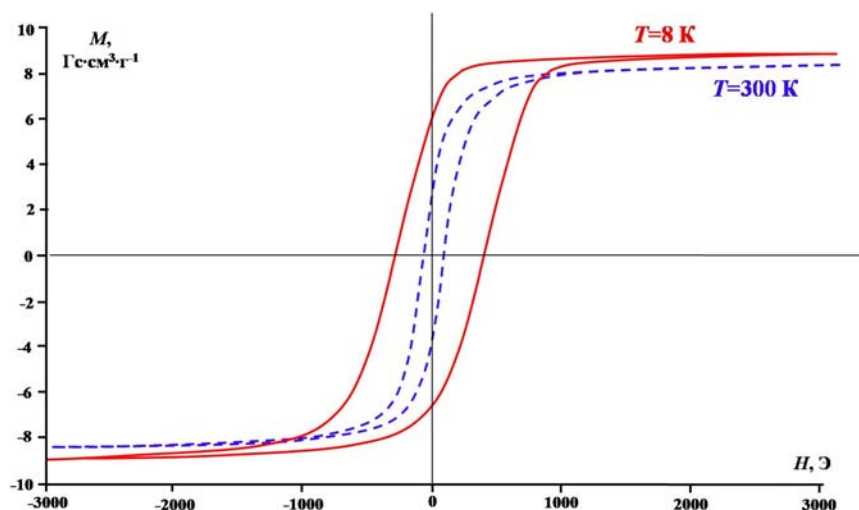


Рис. 4. Графики зависимости намагниченности $MgFe_2O_4$ -содержащего образца от величины напряженности магнитного поля при температурах 8 К и 300 К

Зависимости намагниченности от величины напряженности магнитного поля были измерены при температурах 8 К и 300 К, что соответствует температурам ниже и выше температур блокировки для частиц различного размера (рис. 4). Коэрцитивные силы H_{c} равны 480 Э и 110 Э, намагниченность насыщения — 8.7 Гс·см³·г⁻¹ и 6.8 Гс·см³·г⁻¹ соответственно. Видно, что магнитные характеристики при 8 К больше, чем при 300 К. Кроме того, большие значения коэрцитивной силы при 8 К согласуются с ростом магнитной анизотропии, тем самым препятствуя выравниванию моментов вдоль направления приложенного поля. Магнитное насыщение, согласно представленным на рис. 4 графикам, наступает уже при полях около 1100 Э, что также является подтверждением суперпарамагнитного состояния [2]. Следует отметить наличие петли гистерезиса при $T=300$ К. При данной температуре происходит уменьшение коэрцитивной силы по сравнению со значением при $T=8$ К, но все же она не стремится к 0 (что характерно для суперпарамагнитного состояния). Этот факт также можно объяснить дисперсией частиц по размерам, так как для наиболее крупных частиц температура блокировки при $H=400$ Э, как было показано выше, близка к комнатной. Величина магнитного насыщения для полученного $MgFe_2O_4$ -содержащего образца составляет 8.7 Гс·см³·г⁻¹. Данное значение ниже, чем определенное в работах [7, 11, 12, 14] для наночастиц $MgFe_2O_4$, однако следует учитывать, что полученный порошкообразный образец не является однофазным, и присутствующие дополнительные фазы $Mg(OH)_2$ и $\alpha-Fe_2O_3$ уменьшают удельный вклад магнитных характеристик $MgFe_2O_4$. В таком случае, если учитывать только фазу $MgFe_2O_4$, значения насыщения и удельной магнитной восприимчивости оказываются сопоставимы с аналогичными значениями, полученными для подобных веществ.

4. Заключение

Результаты измерений магнитной восприимчивости и намагниченности гидротермально полученных MgFe_2O_4 -содержащих нанопорошков свидетельствуют, что формирующиеся частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии с широким распределением по размерам. Величина намагниченности насыщения для полученного MgFe_2O_4 -содержащего образца составляет $8.7 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-31364 мол_а)

Литература

- [1] Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 2: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 336 с., ил.
- [2] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. — 2005. — Т.74. — С. 539–574.
- [3] Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Application of magnetic nanoparticles in biomedicine // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2003. — V.36. — P. R167–R181.
- [4] Gubin S. P. Magnetic Nanoparticles. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. — P. 466.
- [5] Ichiyanagi Y., Kubota M., Moritake S., Kanazawa Y., Yamada T., Uehashi T. Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2007. — V.310. — P. 2378–2380.
- [6] Holec P. et al. Preparation of MgFe_2O_4 nanoparticles by microemulsion method and their characterization // J. Sol-Gel Sci. Technol. — 2009. — V.51. — P. 301–305.
- [7] Chandradass J. et al. Influence of processing methodology on the structural and magnetic behavior of MgFe_2O_4 nanopowders // Journal of Alloys and Compounds. — 2012. — V.517. — P. 164–169.
- [8] Hoque S.M. et al. Study of the bulk magnetic and electrical properties of MgFe_2O_4 synthesis by chemical method // Materials Science and Applications. — 2011. — V.2. — P. 2564–1571.
- [9] Xiang Xu. et al. Porous and superparamagnetic magnesium ferrite film fabricated via a precursor route // Journal of Alloys and Compounds. — 2010. — V.499. — P. 30–34.
- [10] Meng W. et al. Preparation of magnetic material containing MgFe_2O_4 spinel ferrite from a Mg-Fe(III) layered double hydroxide intercalated by hexacyanoferrate(III) ions // Materials Chemistry and Physics. — 2004. — V.86. — P. 1–4.
- [11] Sheykhani M. et al. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles: a magnetically reusable and clean heterogeneous catalyst // Tetrahedron Letters. — 2012. — V.53. — P. 2959–2964.
- [12] Chandradass J., Jadhav A.H., Kim H. Surfactant modified MgFe_2O_4 nanopowders by reverse micelle processing: Effect of water to surfactant ratio (R) on the particle size and magnetic property // Applied Surface Science. — 2012. — V.258. — P. 3315–3320.
- [13] Zhang H. et al. Synthesis and characterization of a novel nano-scale magnetic solid base catalyst involving a layered double hydroxide supported on a ferrite core // Journal of solid state chemistry. — 2004. — V.177. — P. 772–780.
- [14] Chen Q. et al. Synthesis of superparamagnetic MgFe_2O_4 nanoparticles by coprecipitation // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1999. — V.194. — P. 1–7.
- [15] Gherca D. et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of MFe_2O_4 (M=Co, Mg, Mn, Ni) nanoparticles using ricin oil as capping agent // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2012. — V.324. — P.3906–3911.
- [16] Khafagy R.M. Synthesis, characterization, magnetic and electrical properties of the novel conductive and magnetic Polyaniline/ MgFe_2O_4 nanocomposite having the core-shell structure // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — V.509. — P. 9849–9857.
- [17] Gu M. et al. Template synthesis of magnetic one-dimensional nanostructured spinel MFe_2O_4 (M=Ni, Mg, Co) // Material Research Bulletin. — 2009. — V.44. — P. 1422–1427.
- [18] Aono H. et al. Surface study of fine MgFe_2O_4 ferrite powder prepared by chemical methods // Applied Surface Science. — 2008. — V.254. — P. 2319–2324.
- [19] Liu Ya-Li. et al. Simple synthesis of MgFe_2O_4 nanoparticles as gas sensing materials // Sensors and Actuators B. 2005. — V.107. — P. 600–604.

- [20] Xu Q. et al. Preparation of Mg/Fe spinel ferrite nanoparticles from Mg/Fe-LDH microcrystallites under mild conditions // *Solid State Sciences*. — 2009. — V.11. — P. 472–478.
- [21] Da Dalt S. et al. Magnetic and Mössbauer behavior of the nanostructured $MgFe_2O_4$ spinel obtained at low temperature // *Powder Technology*. — 2011. — V.210. — P. 103–108.
- [22] Khot V.M. et al. Formation, microstructure and magnetic properties of nanocrystalline $MgFe_2O_4$ // *Materials Chemistry and Physics*. — 2012. — V.132. — P. 782–787.
- [23] Pradeep A., Priyadharsini P., Chandrasekaran G. Sol–gel route of synthesis of nanoparticles of $MgFe_2O_4$ and XRD, FTIR and VSM study // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2008. — V.320. — P. 2774–2779.
- [24] Huang Y. et al. Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild conditions // *Materials Chemistry and Physics*. — 2006. — V.97. — P. 394–397.
- [25] Sepelak V. et al. Magnetization enhancement in nanosized $MgFe_2O_4$ prepared by mechanochemical synthesis // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2007. — V.316. — P. e764–e767.
- [26] Chen D., Zhang Y., Tu C. Preparation of high saturation magnetic $MgFe_2O_4$ nanoparticles by microwave-assisted ball milling // *Materials Letters*. — 2012. — V.82. — P. 10–12.
- [27] Sasaki T. et al. Continuous synthesis of fine $MgFe_2O_4$ nanoparticles by supercritical hydrothermal reaction // *The Journal of Supercritical Fluids*. — 2010. — V.53. — P. 92–94.
- [28] Verma S. et al. Synthesis of nanosized $MgFe_2O_4$ powder by microwave hydrothermal method // *Materials Letters*. — 2004. — V.58. — P. 1092–1095.
- [29] Byrappa K., Adschiri T. Hydrothermal technology for nanotechnology // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. — 2007. — V.53. — P. 117–166.
- [30] Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состоянии – универсальная среда для осуществления химических реакций // *Успехи химии*. — 2005. — Т.74, №1. — С. 24–40.
- [31] Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // *Наносистемы: физика, химия, математика*. — 2010. — Т.1, №1. — С. 26–36.
- [32] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер ультрадисперсного диоксида циркония // *ЖОХ*. — 1999. — Т.69, Вып. 8. — С. 1265–1269.
- [33] Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // *Неорганические материалы*. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 1–8.
- [34] Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Полеготченкова Ю.В., Повинич В.Ф., Гусаров В.В. Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4-Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ при повышенных температурах и давлениях // *Неорганические материалы*. — 2005. — Т.41, №6. — С. 1–7.
- [35] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // *ЖОХ*. — 2002. — Т.72, №6. — С. 910–914.
- [36] Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // *Успехи химии*. — 2007. — Т.76, №5. — С. 435–453.
- [37] Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // *Успехи химии*. — 2008. — Т.77, №2. — С. 107–137.
- [38] Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние строения исходной композиции на формирование нанотрубулярного гидросиликата магния // *Неорганические материалы*. — 2011. — Т.47, №10. — С. 1222–1226.
- [39] Комлев А.А., Илхан С. Формирование наночастиц железо-магниевого шпинели при дегидратации соосажденных гидроксидов магния и железа // *Наносистемы: физика, химия, математика*. — 2012. — Т.3, №4. — С. 114–121.
- [40] Sherrer P. *Nachr. Ges. Wissen. Gottingem. Math. – Phys. K1*. 1918. В. 2. S. 98.
- [41] Крупичка С. *Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов*. Т 2. Москва: «Мир», 1976. — 504с.