

УДК: 537.84; 538.4; 538.22; 538.114; 541.128

МОРФОЛОГИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

РАСИМ А. АЛИ-ЗАДЕ

*Институт Физики АН Азербайджана
370143, Баку, ул. Г.Джавида 33*

Доказано существование немагнитного слоя в наночастицах магнетита, полученных методом химического осаждения магнетита в растворе 2-х и 3-х валентных солей железа с избыточной щелочью. Исследованы механизм образования немагнитного слоя в наночастицах магнетита, зависимость толщины немагнитного слоя от размера и условия получения наночастицы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время различными авторами доказано существование немагнитного слоя в наночастицах магнетита [1,2]. Однако, механизм образования и природа немагнитного слоя в наночастицах магнетита не исследованы. Эта информация необходима для контролирования получения наночастиц магнетита с заранее заданными размерами и свойствами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее, нами проведены эксперименты, в которых получены кривые намагничивания сред наночастиц магнетита при различных концентрациях твердой фазы [3,4].

На Рис. 1 показаны экспериментальная и расчетная, полученные с помощью уравнения Ланжевена, кривые намагничивания среды наночастиц магнетита со средним диаметром частиц 9,48 нм при концентрации твердой фазы $\phi_g = 0,012$. Как видно из рисунка 1 экспериментальные значения насыщения намагниченности образца I ($M'_{s,exp} = 0,327 \cdot 10^4 \text{ A/m}$) и ее расчетные значения для этого образца ($M'_{s,theor} = 0,549 \cdot 10^4 \text{ A/m}$, $0,523 \cdot 10^4 \text{ A/m}$) не совпадают. Уравнения Ланжевена при больших магнитных полях можно записать в виде: $M'_{s,exp} = M'_s \phi_g$ (M'_s - насыщение намагниченности массивного магнетита). Соотношение $M'_{s,exp} / M'_s$ для исследуемого образца равно 0,007 и как видно не соответствует выше указанным ϕ_g (0,012). Если предположить, что геометрический размер наночастиц (d_g) не равен магнитному размеру наночастиц (d_m), то есть частицы имеют немагнитный слой ($d_m = d_g - x$), то используя выражение концентрации твердой фазы для соотношений геометрической и магнитной фазы, получим $\phi_g / \phi_m = \bar{d}_g^3 / (\bar{d}_g - x)^3 = \alpha$, где прямая черта над параметром означает его среднее значение. При записи этого выражения мы также предположили, что все частицы среды имеют немагнитный слой.

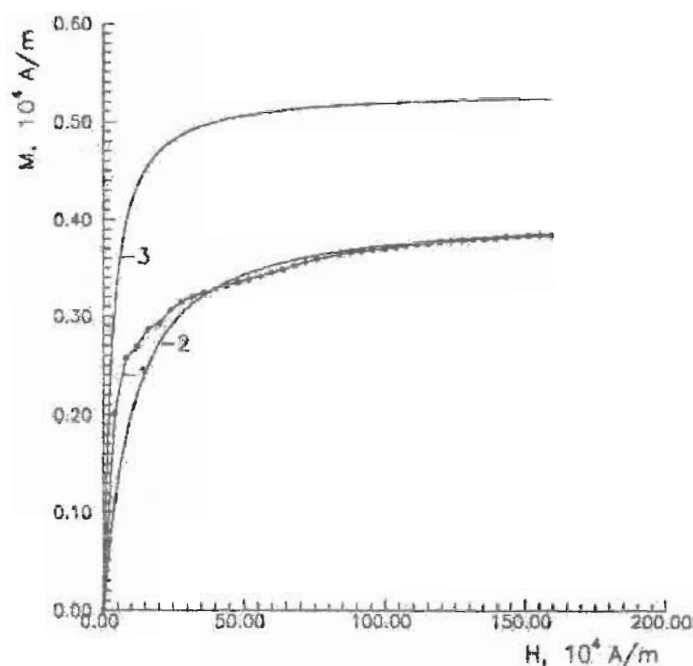


Рис.1

Кривые намагничивания образца I при $\phi_g=0,012$, полученные экспериментально (кривая 1); с помощью уравнения Ланжевена без учета и с учетом немагнитного слоя (кривые 2 и 3).

После преобразования этого выражения получим кубическое уравнение

$$x^3 - 3 \cdot \overline{d_g} x^2 + 3 \cdot \overline{d_g}^2 x - (1 - \alpha) \overline{d_g}^3 = 0 \quad (1)$$

которое решено нами при следующих условиях: а) $x = \text{const}$, т.е. толщина немагнитного слоя для всех наночастиц одинакова и не зависит от их размера; б) $\overline{d_g} = \text{const}$, т.е. система монодисперсная и в этом случае $x = \text{const}$; в) $x = \overline{d_g} \cdot k$, т.е. толщина немагнитного слоя - линейная функция геометрического диаметра наночастиц. При учете каждого из этих условий, можно получить следующие уравнения:

$$x^3 - 3 \cdot \overline{d_g} x^2 + 3 \cdot \overline{d_g}^2 x - (1 - \alpha) \overline{d_g}^3 = 0 \quad (1a)$$

$$x^3 - 3 \cdot \overline{d_g} x^2 + 3 \cdot \overline{d_g}^2 x - (1 - \alpha) \overline{d_g}^3 = 0 \quad (1б)$$

$$(k - 1)^3 + \alpha = 0 \quad (1в)$$

Значения α равно 0,606; 0,556; 0,509; 0,381 для образцов I, II, III и IV, соответственно. Значения $\overline{d_g}$, $\overline{d_g}^2$, $\overline{d_g}^3$ в Таблице 1. взяты из [5], а значения толщины немагнитного слоя и значения "k", найдены из уравнения (1a), (1б), (1в) для образцов I, II, III и IV. Анализируя полученные результаты, а также учитывая условия получения образцов [6], можно сделать вывод, что толщина немагнитного слоя увеличивается с увеличением размера наночастиц, а также зависит от свойств несущей среды т.е. молекулярной массы, полярности, вязкости и т.д. (см. столбцы 1(б), 1(в) Таблицы1.). Это объясняется тем, что количество молекул адсорбирующегося вещества на поверхности наночастицы увеличивается с увеличением размера наночастиц и изменяется в зависимости от свойств несущей среды.

Таблица 1.

Значения $\overline{d_g}$, $\overline{d_g^2}$, $\overline{d_g^3}$ образцов I, II, III, IV и значения толщины немагнитного слоя и значения "k", найденные из уравнений (1a), (1б), (1в).

Обра- зец	Значения $\overline{d_g}$, $\overline{d_g^2}$, $\overline{d_g^3}$			Значения толщины немагнитного слоя и значения "k", найденные из уравнений (1a), (1б), (1в)			
	$\overline{d_g}$, нм	$\overline{d_g^2}$, нм ²	$\overline{d_g^3}$, нм ³	1(a) x, нм	1(б) x, нм	1(в) x, нм	k
I	9,48	95,46	1020,04	0,83	0,728	0,729	0,154
II	7,76	65,49	600,484	0,83	0,689	0,689	0,178
III	7,33	56,65	460,949	0,83	0,738	0,739	0,201
IV	5,44	30,94	183,867	0,83	0,809	0,747	0,275

Одна из причин образования немагнитного слоя указана Кайзером и Мишкольцем [2]. Причиной уменьшения содержания магнитной части вещества является взаимодействие молекул поверхностно-активного стабилизирующего вещества с наночастицами магнетита с последующим образованием немагнитного вещества. В случае олеиновой кислоты образуется немагнитное вещество - соль (олеат железа). Вследствие этого поверхностный слой наночастицы утрачивает магнитные свойства, но не разрушается [2].

Согласуемость средних значений толщины немагнитного слоя, найденных из различных уравнений и их близость к параметру кристаллической решетки монолитного магнетита (0,839 нм) наводит на мысль, что реакция образования немагнитного слоя в наночастицах происходит диффузионным путем. Изменение концентрации реагирующего вещества ($C(r,t)$) во времени опишем с помощью следующего диффузионного уравнения

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(r,t) - KC(r,t) \quad (2)$$

Уравнение (2) будем решать в сферически симметричной координатной системе. Перед этим произведем переход к безразмерной величине $x=r/r_0$, где r_0 - исходный радиус наночастицы магнетита. Тогда получим

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{D}{r_0^2} \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2D}{r_0^2 x} \frac{C(x,t)}{\partial x} - KC(x,t) \quad (2')$$

Решение уравнение (2') будем искать в виде произведений двух функции $C(x,t)=A(x) \cdot B(t)$ [7] при следующих условиях $C(x,t)|_{t \rightarrow 0} = 0$, $C(x,t)|_{t \rightarrow \infty} = C_0$, $C(x,t)|_{x \rightarrow 0} = 0$ и $C(x,t)|_{x \rightarrow \infty} = C_0$. Подставляя $C(x,t)$ в уравнение (2') мы получим два

уравнения. Решение второго из них представляется в виде: $B(t) = (1 - e^{-\lambda t})$. Первое уравнение после подстановки $C(x, t)$ принимает вид:

$$D \frac{1}{r_0^2} \frac{1}{A(x)} \frac{\partial^2 A(x)}{\partial x^2} + \frac{2D}{r_0^2} \frac{1}{x} \frac{\partial A(x)}{\partial x} \frac{1}{A(x)} - K = -\lambda$$

Последовательно в уравнение (3) введем новые переменные $U(x)$ через преобразование $A'(x) = U(x) \cdot A(x)$ и $V(x)$ через преобразование $V(x) = U(x) + \frac{1}{x}$, после чего мы получим уравнение типа Рикатти [8]

$$V'(x) + V^2(x) - \gamma_0^2 = 0 \quad (4)$$

где $\gamma = \frac{\lambda - K}{D}$.

Решение уравнение (4) есть:

$$V(x) = \sqrt{\gamma r_0} \operatorname{th}(\sqrt{\gamma x r_0}).$$

Далее обратной подстановкой получим:

$$A(x) = \frac{\text{const}}{x} \operatorname{cth}(\sqrt{\gamma x r_0} + C_0 \sqrt{\gamma r_0}).$$

Тогда изменение толщины немагнитного слоя по времени есть:

$$\frac{3}{r} \rho \frac{dr(t)}{dt} = K C e^{-\lambda t} \text{const} \frac{1}{x} \operatorname{cth}(\sqrt{\gamma x r_0} + C_0 \sqrt{\gamma r_0})$$

где ρ - плотность массивного магнетита ($5,24 \text{ г/см}^3$) и $\frac{dr(t)}{dt} = r_0 \frac{dx}{dt}$. Окончательное выражение для толщины немагнитного слоя получается в виде:

$$r(t) = r_0 \left[\ln \left[\operatorname{th} \left(\frac{K C_0}{6 \rho \lambda} (1 - e^{-\lambda t}) r_0 + \frac{\pi}{4} \right) \right] \right] \quad (5)$$

Значение толщины немагнитного слоя и скорость его изменения в асимптотиках есть:

$$r(t)|_{t \rightarrow 0} = 0, \quad r(t)|_{t \rightarrow \infty} = \frac{1}{3} \frac{K C_0}{\rho \lambda} \sqrt{\gamma r_0}, \quad \frac{dr(t)}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0} = \frac{1}{3} \gamma^{3/2} \frac{K C_0}{\rho} r_0, \quad \frac{dr(t)}{dt} \Big|_{t \rightarrow \infty} = 0 \quad (6)$$

Как видно из (6), $r(t)$ в начальный момент времени равно нулю и далее экспоненциально растет, а при больших временах выходит на плато. Изменения толщины немагнитного слоя по времени в начальный момент максимально, а при больших временах оно практически останавливается.

Численный анализ выражения (5) для немагнитного слоя был проведен при значениях $C_0 = 1 \text{ кг/м}^3$, $K_1 = 51,519 \cdot 10^{-14}$; $K_2 = 26,828 \cdot 10^{-14}$; $K_3 = 73,628 \cdot 10^{-14}$; $K_4 = 55,26 \cdot 10^{-14}$, где K_i константы реакции магнетита с NaOH , 2% SDS , H_2O , NH_3OH , соответственно, которые были вычислены по формуле приведенной в [9]. Реагенты NaOH , NH_3OH , H_2O , 2% SDS были использованы для осаждения, промывки и стабилизации наночастиц магнетита. Анализ кривых изменения толщины немагнитного слоя по времени с учетом константы реакции с различными реагентами для наночастицы образцов показывает, что окончательное образование немагнитного слоя достигается в течение 8-10 минут и зависит от размера наночастицы и свойств несущей среды.

На Рис.2 показана зависимость толщины немагнитного слоя от молекулярной массы несущей среды. Время окончательного образования немагнитного слоя

увеличивается с увеличением размера наночастиц и с уменьшением молекулярного веса реагирующего вещества.

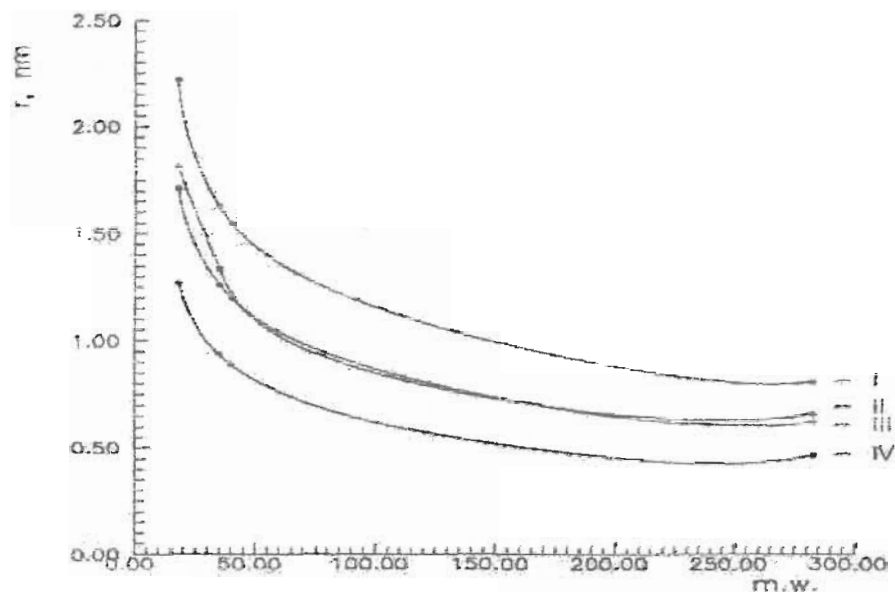


Рис.2

Зависимость толщины немагнитного слоя в образцах I, II, III и IV от молекулярной массы реагентов

На Рис.3 показана зависимость образования немагнитного слоя в присутствии NH_3OH для образцов I, II, III и IV.

Результаты линейного ($r=A+Br_0$) регрессионного анализа толщины немагнитного слоя от размера наночастиц при реагирующих веществ H_2O , NaOH , NH_3OH , 2% SDS представлены в Таблице 2. Учитывая, что значение A во всех случаях очень мало по сравнению со значением B , мы будем предполагать, что толщину немагнитного слоя можно описать как $r=Br_0$. Сравнивая значения “ k ” (из таблицы 1(б)) и значения “ B ” (из Таблицы 2) мы получим, что k_I соответствует $B_{I,1}$, k_{II} - $B_{II,2}$, k_{III} - $B_{III,3}$ и k_{IV} - $B_{IV,4}$ (индексы в k_i соответствуют номеру образца в Таблице 1, индексы в $B_{i,j}$ соответствуют номеру образца и используемого реагента в Таблице 2). Это соответствие, по-видимому, обусловлено способом получения этих образцов.

Результатами регрессионного анализа зависимости толщины немагнитного слоя от молекулярной массы реагентов являются: $(A, B)=(0,624 \cdot 10^{-3}; 0.234)$, $(-0,164 \cdot 10^{-2}; 0.164)$, $(-0,107 \cdot 10^{-3}; 0.173)$, $(-0,225 \cdot 10^{-3}; 0.085)$ соответственно для H_2O , NaOH , NH_3OH , 2% SDS . Как видно с увеличением молекулярной массы реагента толщина немагнитного слоя уменьшается. Это объясняется тем, что с увеличением молекулярной массы реагента уменьшается диффузия молекул в наночастиц

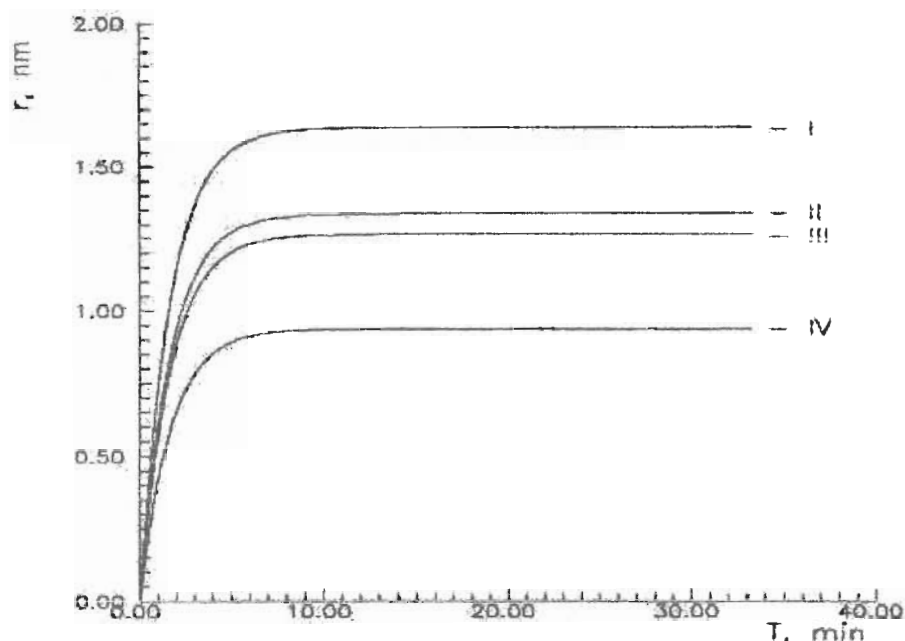


Рис.3

Зависимость толщины образования немагнитного слоя в образцах I, II, III, IV от времени в присутствии NH_3OH

Таблица 2.

Результаты линейного регрессионного анализа зависимости толщины немагнитного слоя от размера наночастиц для реагирующих веществ H_2O , NaOH , NH_3OH , 2% SDS , образцы I, II, III и IV.

Образец	I		II		III		IV	
Реагент	$A \cdot 10^3$	B	$A \cdot 10^3$	B	$A \cdot 10^3$	B	$A \cdot 10^3$	B
2% SDS	-0,061	<u>0,085</u>	-0,047	0,085	-0,027	0,085	-0,011	0,085
NaOH	2,115	0,163	-0,224	<u>0,164</u>	-0,116	0,164	-0,563	0,164
NH_3OH	-0,348	0,173	-0,247	0,173	-0,128	<u>0,173</u>	-0,621	0,173
H_2O	-236,7	0,251	-0,355	0,234	-0,185	0,234	-0,899	<u>0,234</u>

Исследование распределения наночастиц по толщине немагнитного слоя показало, что оно одинаково с распределением наночастиц по размерам, что позволяет, зная распределение наночастиц по размерам, характеризовать немагнитный слой (средний размер, дисперсию и другие параметры распределения) согласно теореме в [10]. Параметры распределения наночастиц по толщине немагнитного слоя равны: $x=0,385$, $\sigma=0,423$, $\gamma=0,687$, $\varepsilon=0,451$, $p_k=1,741$.

Таким образом, учитывая все вышеизложенное, можно предположить, что немагнитный слой образуется в наночастицах магнетита во время их приготовления. Механизмом образования немагнитного слоя является диффузия молекул окружающей среды в наночастицу, а полное образование немагнитного слоя образца достигается в течение 8-10 минут. Значения толщины немагнитного слоя зависят от размера и способа синтеза наночастиц магнетита. Окислительный слой действует как слой, предохраняющий от дальнейшего окисления. Немагнитный слой становится существенным с уменьшением диаметра частиц, для которых насыщение намагниченности уменьшается сильнее, чем для крупных частиц.

1. Е.Е. Бибик, Б.Я.Матыгуллин, Ю.Л.Райхер, М.И Шлиомис, *Магнитная гидродинамика*, 1 (1973) 68.
2. R. Kaiser, G. Miskolczy, *Journal of Applied Physics*, 41 (1970) 1064.
3. Р.А. Али-заде, Ю.В. Лукин, М.М. Майоров, Ю.А. Плявиньш, А.Н.Буряков, М.Э.Лаува, С.И.Туркин, Э.Я. Блум, В.П. Зубов, *Тез.докл. XII Рижской конференции по магнитной гидродинамике*, Саласпилс, Рига, 4 (1987) 91.
4. Р.А.Али-заде, А.Н.Буряков, Ю.В.Лукин, В.П.Зубов, *Тез.докл. V Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям*, Плес, Москва, 1 (1988) 4.
5. R.A. Ali-zade, *Phys.B (Proc.Suppl)* 63 (1998) 406.
6. А.Н.Буряков, И.А. Грицкова, В.П.Зубов, Ю.В. Лукин, С.И.Туркин, В.А.Доньчак, В.А. Федоров, *Способ получения магнитонаполненных полимеров*. Автор.свид. 1628478, Россия, СССР.
7. А.Н.Тихонов, А.А. Самарский, *Уравнения математической физики*, М.: Наука, (1977) 736.
8. В.В. Степанов, *Курс дифференциальных уравнений*, (1959) 468.
9. Г.Эйринг, С.Г.Лин, С.М.Лин, *Основы химической кинетики*, М.; Мир, (1983) 528.
10. Д.Худсон, *Статистика для физиков*, (1970) 296

KİMYƏVİ CÖKDÜRÜLMƏ METODU İLƏ ALINMIŞ NANOÖLCÜLÜ MAQNƏTİTLƏRİN MORFOLOGİYASI

RASİM Ə. ƏLİ-ZADƏ

2 və 3 valentli dəmir duzlarının qələvi ilə cökdürülməsindən alınmış nanoölçülü maqnetit zərrəciklərin səthində qeyri-maqnit maddənin alınması təsdiq edilmişdir. Qeyri-maqnit maddənin alınma mexanizmi, onun qalınlığının nanoölçülü maqnetitin ölçüsündən və alınma şərtlərindən asılılığı tədqiq edilmişdir.

MORPHOLOGY OF MAGNETITE NANOPARTICLES, OBTAINED BY CHEMICAL PRECIPITATION METHOD

RASIM A. ALI-ZADE

Existing of nonmagnetic layer in magnetite nanoparticles obtained in different conditions of chemical precipitation of solution of 2 and 3 valences of iron salts by surplus alkali has been established. Mechanism of formation of nonmagnetic layer in magnetite nanoparticles, dependence of thickness of nonmagnetic layer from size and condition of preparation of magnetite nanoparticles was been investigated.