

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова  
Специализированный учебно-научный центр — школа-интернат имени Колмогорова

«Получение магнитных наноструктур на основе коллоидных частиц  
гексаферрита стронция и диоксида кремния»

Выполнил:  
ученик 10 «Л» класса  
СУНЦ МГУ им. М.В. Ломоносова  
Деянков Данила Андреевич  
Научный руководитель:  
Магистрант 2 г/о ФНМ МГУ  
Анохин Евгений Олегович

Москва  
2018

## Оглавление

Введение .....	3
Литературный обзор.....	4
Магнитные жидкости .....	4
Магнитные жидкости на основе гексаферрита стронция .....	4
Факторы стабильности коллоидных растворов гексаферрита стронция .....	5
Перспективы применения коллоидных растворов на основе гексаферрита стронция.....	6
Модификация поверхности коллоидных частиц SiO <sub>2</sub> .....	7
Методы модификация поверхности коллоидных частиц диоксидом кремния .....	8
Экспериментальная часть .....	10
Реактивы и материалы.....	10
Синтез коллоидных растворов гексаферрита стронция.....	10
Методы исследования .....	14
Обсуждение результатов .....	15
Характеризация коллоидных частиц .....	15
Характеризация коллоидных растворов .....	17
Характеризация коллоидных растворов с частицами, покрытыми силикатом .....	18
Доразивание коллоидных частиц с помощью ТЭОС .....	20
Выводы .....	21
Список литературы.....	21

## Введение

В настоящее время вследствие технологического развития большой интерес представляют различные новые магнитные материалы, в частности магнитные жидкости. Получение стабильной жидкости, в которой диспергированы магнитные частицы, расширяет спектр применения магнитного материала, позволяя получать покрытия из частиц; также сами магнитные жидкости обладают рядом применений, которыми не обладает объёмный материал (биомедицинские, оптические и другие).

На данный момент наиболее изученными и распространенными являются жидкости на основе суперпарамагнитных наночастиц[1]. Золи на основе магнитотвердых частиц менее стабильны вследствие наличия значительного постоянного магнитного диполь-дипольного притяжения между частицами, приводящего к их агрегации и седиментации получающихся агрегатов, поэтому до недавнего времени существование стабильных подобных систем ставилось под сомнение. Однако сравнительно недавно на практике была доказана возможность получения стабильных коллоидных растворов на основе магнитотвердого гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [2]. Устойчивость золь объясняется дополнительной зарядовой стабилизацией, возникающей вследствие специфической адсорбции протонов на поверхности оксидных наночастиц.

Наночастицы гексаферрита стронция отличаются высокой термической и химической стабильностями, а также характеризуются сильным взаимодействием с магнитным полем: они обладают значительными значениями остаточной намагниченности и коэрцитивной силы[3]. Вследствие этого, магнитные жидкости на основе гексаферрита являются перспективными для применения в различных областях медицины (гипертермия[4,5], доставка лекарств[6]), оптических системах (визуализация, дефектоскопия, магнитооптика), а также для создания различных наноструктур (магнитные покрытия и др.)[7].

Актуальной задачей в случае изучения нового материала является решение проблемы его модификации. В случае водных коллоидных растворов речь идет о модификации поверхности частиц различными покрытиями. Одним из наиболее часто используемых модифицирующих покрытий является диоксид кремния. Данное покрытие расширяет границы стабильности коллоида и открывает различные возможности для дальнейшей модификации поверхности. Целью данной работы является разработка методов получения коллоидных частиц гексаферрита стронция различной морфологии и модификации их поверхности. В рамках данной цели были поставлены следующие задачи: синтезировать стабильные коллоидные растворы на основе магнитотвердых

наночастиц гексаферрита стронция различной морфологии; разработать методики функционализации коллоидных частиц покрытиями SiO<sub>2</sub>; изучить микроструктуру и свойства полученных материалов; изучить стабильность и свойства коллоидов на основе модифицированных частиц.

## Литературный обзор

### Магнитные жидкости

Магнитные жидкости представляют собой золи на основе магнитных материалов, способные изменять свои физические свойства под действием внешнего магнитного поля[8]. Магнитные жидкости подразделяются на две большие группы: феррожидкости и магнитореологические жидкости. Идеальные феррожидкости – магнитные коллоиды, состоящие из сверхтонких суперпарамагнитных наночастиц (частицы с однородной самопроизвольной намагниченностью по всему объему частицы, направление которой самопроизвольно хаотически изменяется под действием тепловых колебаний; таким образом, подобные частицы не обладают коэрцитивной силой и в отсутствие внешнего магнитного поля их макроскопическая намагниченность равна нулю), размер которых не превышает 15 нм (например, частицы оксида железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), феррита марганца / цинка, железа, кобальта), взвешенных в полярных (вода, спирт) или неполярных (углеводороды, полиорганосилоксаны) растворителях[9]. Данные золи сохраняют свои свойства в течение длительного времени; при приложении внешнего магнитного поля они остаются жидкими, а при удалении поля феррожидкости возвращают свои изначальные характеристики. Для стабилизации феррожидкостей используют поверхностно-активные вещества или полимеры, которыми покрывают дисперсные частицы. К магнитореологическим жидкостям относят золи со значительно большим размером частиц дисперсной фазы (обычно от 2 до 20 мкм); подобные суспензии склонны к агрегации и седиментации. Магнитореологические жидкости изготавливают из ферромагнитных частиц, в отличие от суперпарамагнитных наночастиц обладающих ненулевыми намагниченностью и коэрцитивной силой (обычно сплавы на основе различных магнитных металлов). Данные жидкости изменяют свою вязкость при приложении внешнего магнитного поля. Это изменение вызвано монотонным увеличением предела текучести при увеличении величины приложенного поля[9].

### Магнитные жидкости на основе гексаферрита стронция

Гексаферрит стронция М-типа SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> — твёрдое оксидное соединение, кристаллическая структура изоморфна минералу магнетоплюмбиту (гексагональная сингония, пространственной группой *P6<sub>3</sub>/mmc*)[10]. Гексаферрит характеризуется высокой

положительной одноосной магнитокристаллической анизотропией ( $K_1 \sim 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>), ось легкого намагничивания направлена вдоль кристаллографической оси *c*. Удельная намагниченность насыщения составляет около 74 эме/г (74 А·м<sup>2</sup>/кг), точка Кюри находится вблизи 740 К. Коэрцитивная сила изменяется в широких пределах в зависимости от состава и микроструктуры материала, типичные промышленные образцы обладают коэрцитивной силой в 2400–3300 Э (190 – 260 кА/м), однако для материалов на основе высокодисперсных порошков замещенного гексаферрита она может превосходить 21.3 кЭ (1700 кА/м)[11].

Существует множество различных методов получения мелкодисперсного SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: керамический метод, метод химического осаждения, золь-гель метод, микроэмульсионный метод, метод пиролиза аэрозолей, гидротермальный синтез и другие[12]. Отдельно стоит упомянуть метод кристаллизации стекла, который основывается на получении стеклянного прекурсора заданного состава (в случае синтеза гексаферрита чаще всего применяются боратные стекла) с последующей термостратификацией. При этом образуется целевая фаза гексаферрита, заключенная в стеклянной матрице. Метод кристаллизации боратных стекол позволяет получать частицы гексаферрита высокого структурного качества с варьируемой морфологией и химическим составом; при этом частицы в стеклокерамике разделены немагнитной матрицей, что позволяет использовать стеклокерамику в качестве прекурсора для изготовления высокодисперсных магнитных жидкостей[2]. К недостаткам данного метода можно отнести сложность априорного предсказания фазового состава образующейся стеклокерамики, доли гексаферрита и степени его легирования (в случае получения замещенного гексаферрита).

### **Факторы стабильности коллоидных растворов гексаферрита стронция**

Дисперсные системы – микрогетерогенные системы, в которых одна из фаз представлена дисперсными частицами (дисперсная фаза), а другая – дисперсионной средой – сплошной (непрерывной) фазой, в которой распределены дисперсные частицы[13]. В данной работе рассматривается случай коллоидных растворов; дисперсная фаза находится в твёрдом состоянии (оксидные наночастицы), а дисперсионная среда – в жидком (вода).

Качественная особенность коллоидных растворов состоит в их агрегативной и седиментативной неустойчивости. Данные явления происходят вследствие стремления системы к снижению общей поверхностной энергии, которая наблюдается при коагуляции частиц. При обсуждении стабильности коллоидных систем стоит рассмотреть следующие факторы[14]:

- *Кинетический*

Стабильность коллоидного раствора в первую очередь определяется концентрацией дисперсных частиц, частотой их столкновений друг с другом, температурой раствора, определяющей скорость частиц при столкновениях и вязкость растворителя. Таким образом, на устойчивость коллоида влияет, насколько частицы подвержены броуновскому движению.

- *Электрический*

На поверхности коллоидных частиц адсорбируются ионы, вследствие этого у поверхности появляется положительный или отрицательный заряд, происходит формирование двойного электрического слоя. При приближении частиц друг к другу при перекрывании ионных атмосфер наблюдается значительное отталкивание одноименно заряженных частиц. Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют электрокинетическим потенциалом ( $\zeta$ -потенциал). При значении потенциала большем  $\pm 30$  мВ коллоидные системы считают умеренно стабильными.

- *Структурно-механический*

Для ослабления сил взаимного притяжения вокруг коллоидных частиц создают слои адсорбированных молекул дисперсионной среды и растворенных в ней веществ (к примеру, молекул ПАВ). Такие слои не только создают механическое препятствие сближению (стерическая стабилизация), но и ослабляют взаимное притяжение частиц.

- *Магнитный*

При достаточно низких концентрациях магнитной фазы в жидкости для описания наблюдаемых свойств системы может быть использована модель невзаимодействующих броуновских частиц. Однако, при повышении доли магнитной фазы, наблюдается значительное отклонение поведения системы от модели. В первую очередь оно проявляется в образовании небольших агрегатов, обладающих большим магнитным моментом, появление которых приводит к повышению величины диполь-дипольных взаимодействий. Однако при дальнейшем росте вследствие разупорядочения слипающихся частиц суммарный магнитный момент агрегата стремится к нулю. Соответственно, магнитный фактор дестабилизации эффективно воздействует только на отдельные частицы и небольшие агрегаты.

### **Перспективы применения коллоидных растворов на основе гексаферрита стронция**

Магнитные жидкости на основе гексаферрита перспективны в сфере медицины в качестве транспортного агента для доставки лекарств в определенное место в организме без механического вмешательства за счет приложения внешнего магнитного поля [6], для

МРТ-диагностики[15], а также в качестве активной тепловыделяющей среды для низкочастотной магнитной гипертермии опухолевых тканей. Идея метода гипертермии проста – уничтожение опухоли путём локального разогрева злокачественных тканей за счёт энергии, выделяющейся при воздействии на магнитные частицы переменного магнитного поля[4,5].

Сильно анизотропная пластинчатая форма и наличие одной оси легкого намагничивания у частиц гексаферрита приводят к наличию значительного магнитооптического эффекта: светопропускание коллоидных растворов зависит от величины и направления внешнего магнитного поля[16]. При воздействии внешнего магнитного поля на коллоидные растворы модифицированных магнитных наночастиц также возможно формирование различных оптических структур, например, образование структуры фотонного кристалла[17].

Коллоидные растворы также могут применяться в качестве прекурсоров для получения покрытий для магнитных ленточных носителей информации (в 2015 на основе частиц гексаферрита бария создали магнитную ленту с рекордной плотностью записи информации плотностью 123 Гб/дюйм<sup>2</sup>, что соответствует емкости одиночного картриджа в 220 Тб[18]).

### **Модификация поверхности коллоидных частиц SiO<sub>2</sub>**

Одним из способов снижения действующих на частицы сил магнитного притяжения является пространственное разделение частиц. В качестве разделителя могут быть использованы покрытия магнитных частиц инертными материалами, к примеру, диоксидом кремния. Слой диоксида кремния на поверхности частиц геометрически увеличивает среднее расстояние между магнитными частицами, уменьшая силу диполь-дипольного взаимодействия, предотвращая агрегацию. Получаемое покрытие обычно является очень высокопористым и обладает большой удельной площадью поверхности. Соответственно, подобные материалы могут выступать в качестве эффективных магнитоуправляемых сорбентов[6]. Модифицированные частицы обладают новой химической поверхностью диоксида кремния, поэтому характер адсорбции ионов значительно образом изменяется. Изоэлектрическая точка SiO<sub>2</sub> лежит в интервале рН 2-3, поэтому, подобное покрытие перспективно с точки зрения коллоидных растворов, стабильных в щелочной области (рис. 1).

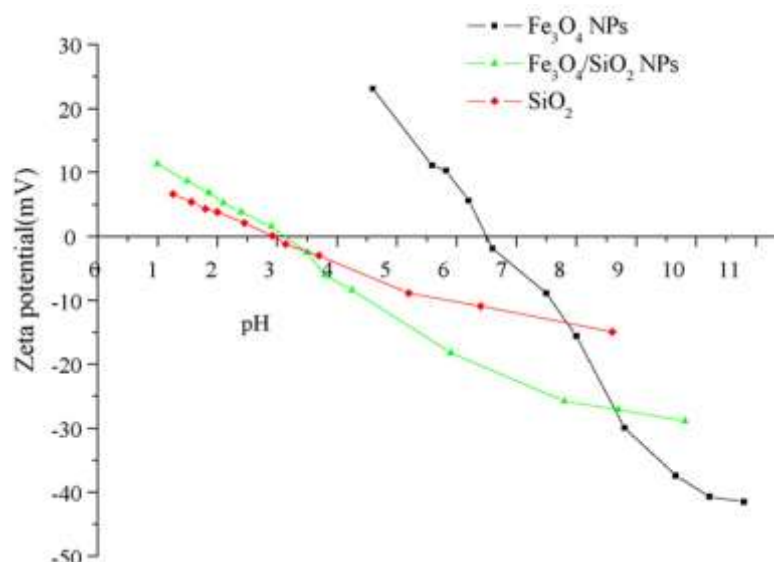


Рис. 1 Сравнение дзета-потенциалов магнитных частиц оксида железа до и после покрытия диоксидом кремния[19]

Получаемое покрытие является биосовместимым (т.е. не оказывает вреда живым организмам), инертным (защищает наночастицы от воздействия окружающей среды); также к поверхности диоксида можно легко присоединять разные молекулы и якорные группы, что открывает перспективы получения более сложных наноструктур. К примеру, к покрытой диоксидом кремния магнитной наночастице через якорную группу можно пришить молекулу ДНК. При покрытии полидисперсных наночастиц слоем SiO<sub>2</sub> общая полидисперсность системы падает, что приводит к появлению возможности самоорганизации частиц в мезоструктуры, например, оптически активные коллоидные фотонные кристаллы, характеристиками которых можно управлять при помощи магнитного поля[17].

#### Методы модификация поверхности коллоидных частиц диоксидом кремния

Существует несколько исторические проработанных методов, один из которых — метод Штобера[20]. Метод основан на щелочном гидролизе водно-спиртовых растворов алкоксидов кремния. Наиболее используемым алкоксидом кремния является тетраэтоксисилан (TEOS). Обычно этот метод применяется для получения коллоидных растворов сферических наночастиц SiO<sub>2</sub>; однако, метод также может применяться и в качестве способа получения материалов со структурой типа «ядро–оболочка»[21,22]. Так в работе[23] было предложено в процессе гидролиза использовать наночастицы гексаферрита в качестве центров гетерогенного зародышеобразования. К недостаткам метода можно отнести тот факт, что в щелочной среде поверхность коллоидных частиц перезаряжается, вследствие чего теряется зарядовая стабилизация коллоида. Авторы отмечают, что для успешного покрытия частиц необходимо соблюсти баланс между



скоростью гидролиза алкоксида и скоростью слипания частиц. Им удалось добиться получения наночастиц гексаферрита индивидуально покрытых диоксидом кремния (рис. 2), однако, полученные структуры срастались между собой, образуя крупные агрегаты, вследствие чего конечные золи микронных частиц оказываются нестабильными. Таким образом, можно сделать вывод, что метод Штобера плохо подходит для модификации коллоидных наночастиц без потери коллоидной стабильности.

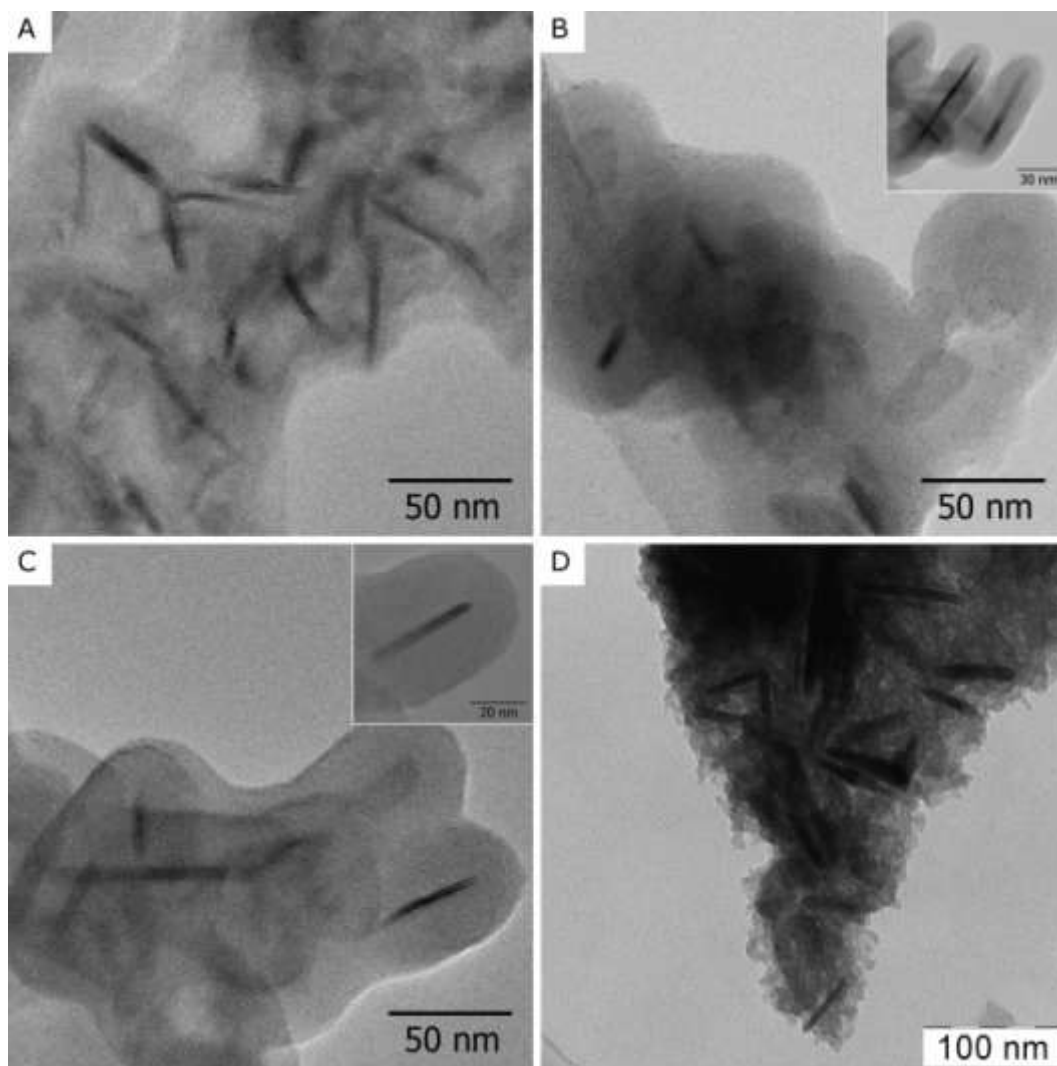


Рис. 2 ПЭМ микрофотографии различных композитов гексаферрит–диоксид кремния, полученных с помощью модифицированного метода Штобера[23]

В качестве альтернативы методу Штобера можно предложить метод кислотного гидролиза силикатов[19]. По ряду причин данный метод выглядит более подходящим для получения стабильных коллоидных частиц, модифицированных  $\text{SiO}_2$ . Во-первых, гидролиз силикат-аниона протекает значительно быстрее гидролиза тетраэтоксисилана, что позволяет меньше обращать внимание на кинетику агрегации коллоидных частиц. Во-вторых, гидролиз силиката протекает значительно более локально: вследствие специфической адсорбцией протонов на оксидной поверхности наибольшая скорость

гидролиза аниона достигается непосредственно на поверхности частиц. В-третьих, отсутствие спирта в реакционной смеси повышает стабильность конечного коллоида (отсутствует эффект высаливания). В результате гидролиза образуется тонкий слой диоксида, покрывающий частицу; в случае необходимости, толщина слоя может быть увеличена путем дальнейшего доращивания по методу Штобера; в данном случае проблема перезарядки поверхности при добавлении аммиака отсутствует, поскольку поверхность уже заряжена отрицательно.

Последующее многоступенчатое доращивание можно осуществлять по методике, описанной в работе [24]. Она заключается в добавлении мелких порций ТЭОС в спиртовой раствор зародышевых частиц при непрерывном перемешивании раствора ( $500 \text{ мин}^{-1}$ ) и соблюдении следующих условий: комнатная температура, добавление ТЭОС через каждые 10 мин, удвоение количества введенного ТЭОС каждый час, поддержание рН на уровне не менее 9, периодическое разбавление раствора новыми порциями спирта во избежание агрегации. Поддержание подобных условий позволило авторам однозначно привязать диаметр (D) синтезируемых микрочастиц ко времени их выращивания из зародышей в соответствии с формулой  $D = D_0 \cdot 2^{t/3}$ , где  $D_0$  – диаметр исходных зародышей, а  $t$  – время выращивания (в часах).

## Экспериментальная часть

### Реактивы и материалы

Для получения стеклянного прекурсора и отмытки боратной матрицы при получении коллоидных растворов были использованы следующие реактивы: гидрокарбонат натрия ( $\text{NaHCO}_3$ , х.ч.), карбонат стронция ( $\text{SrCO}_3$ ,  $\geq 99.9\%$ , Sigma Aldrich), оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $99.7\%$ , Sigma Aldrich), оксид железа (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Sigma Aldrich), борная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\geq 99.8\%$ , Sigma Aldrich), соляная кислота ( $\text{HCl}$ , х.ч.), тетраэтилортосиликат (TEOS, Merck,  $\geq 99\%$ ), метасиликат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , Aldrich).

### Синтез коллоидных растворов гексаферрита стронция

Коллоидные растворы гексаферрита были получены по методике кристаллизации оксидных стекол, описанной в работе [2]. Для изготовления стекол, имеющих состав  $4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{ SrO} \cdot 5.5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ B}_2\text{O}_3$  (NAL) или  $13 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ B}_2\text{O}_3$  (12SHF), смесь прекурсоров ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) в стехиометрических соотношениях, соответствующих составу, смешивали, после чего подвергли плавлению в платиновом тигле в высокотемпературной печи при  $1350^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Полученный расплав закаляли между вращающимися металлическими валками в воду; при этом образовывалось аморфное стекло соответствующего состава. Полученные стекла

изотермически отжигали при 700°C и 650°C соответственно (NAL700 и 12SHF650) в течение 2 ч для кристаллизации частиц гексаферрита.

Для получения коллоидных растворов стеклокерамические прекурсоры измельчали в агатовой ступке, полученный порошок подвергали обработке в течение 10 минут 3%-ным раствором соляной кислоты при одновременном нагреве до 40°C и ультразвуковой обработке. Фазу, содержащую магнитные частицы, отделяли с помощью магнитной сепарации, раствор декантировали, затем оставшийся порошок вновь подвергали отмывке в кислоте до полного удаления немагнитной матрицы. Для получения стабильного коллоидного раствора осадок, полученный после магнитной сепарации и декантации, диспергировали в дистиллированной воде.

### **Покрывание коллоидных частиц с помощью силиката натрия**

Покрывание коллоидных частиц гексаферрита стронция тонким слоем SiO<sub>2</sub> при помощи кислотного гидролиза силиката натрия – это неотработанный процесс. Оптимальный способ покрытия было решено выбрать эмпирически, проведя несколько попыток и выбрав наиболее успешную. Нами было проведено пять опытов с различными последовательностями и способами сливания растворов (в каждом случае создаются различные условия локальных пересыщений в реакционной среде) и различными условиями проведения реакции:

- 1) 20 мл NAL700 в 80 мл H<sub>2</sub>O (разбавленный коллоидный раствор пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция в воде, далее раствор «А») через бюретку с постоянной скоростью прикапывали к 200 мг Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> в 30 мл H<sub>2</sub>O (разбавленный раствор метасиликата натрия, далее раствор «Б»);
- 2) Раствор «А» медленной струйкой приливали к раствору «Б»;
- 3) Раствор «Б» через бюретку с постоянной скоростью прикапывали к раствору «А»;
- 4) Раствор «Б» быстро приливали к раствору «А»;
- 5) Раствор «Б» через бюретку с постоянной скоростью прикапывали к раствору «А», контролируя pH среды в процессе гидролиза силиката. При pH среды выше 7-8 (проверялась pH-метром), доливалась порционно HCl концентрацией ≤ 0,1 М (pH 1,5). Суммарно при этом было добавлено ~ 20 мл соляной кислоты.

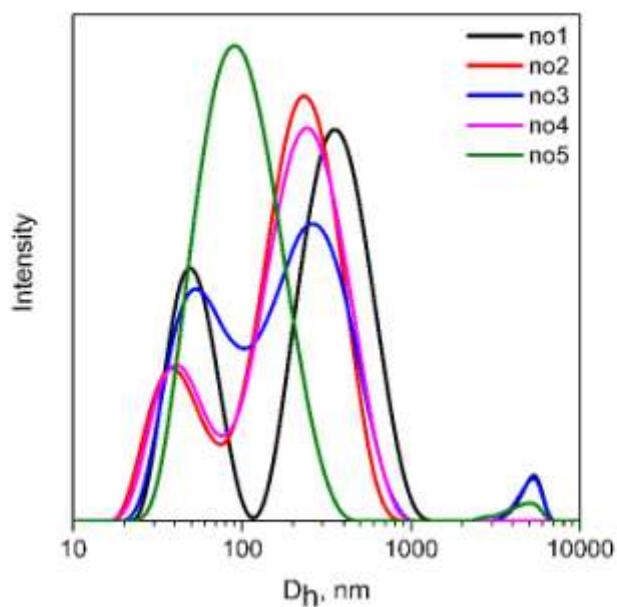


Рис. 3 Распределение коллоидных частиц по гидродинамическим диаметрам в зависимости от выбора способа покрытия

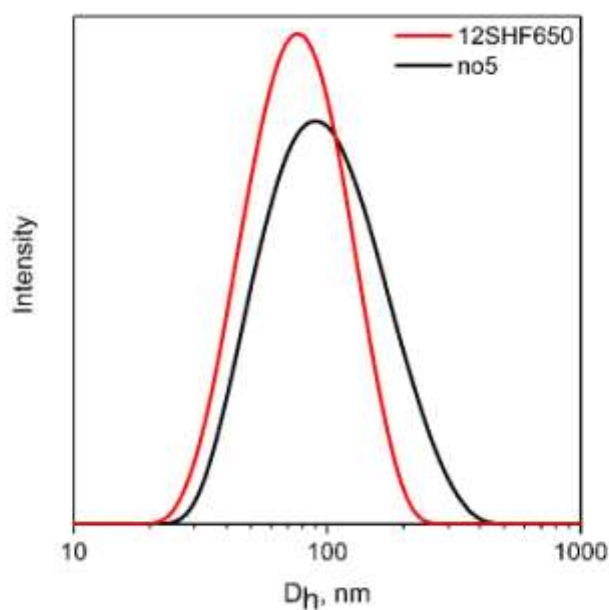


Рис. 4 Сравнение начального коллоида с покрытым по способу № 5

Сравнение различных способов покрытия частиц с помощью силиката приведено на рис. 3. Распределения частиц по гидродинамическим диаметрам показывает, что при использовании пятого метода получается наименьшее количество агрегированных частиц. Несомненным преимуществом способа № 5 является полный контроль рН среды, вследствие чего гидролиз силиката проходит равномерно и полностью. Также при добавлении раствора по капле через бюретку не возникает локального пересыщения по

силикату в области добавления капли, поскольку раствор достаточно разбавленный, вследствие чего нет нарушения электростатического фактора стабилизации. Сопоставление распределений коллоидных частиц первоначального коллоида и покрытых силикатом (рис. 4) позволяет утверждать, что слой покрытия довольно тонкий. Так как способ № 5 обладает весомыми преимуществами по сравнению с остальными, его и было решено использовать как основу во всех последующих экспериментах.

### **Доращивание коллоидных частиц с помощью ТЭОС**

Перед покрытием с помощью ТЭОС нужно подготовить поверхность, изменить знак заряда, адсорбированного на поверхности коллоидных наночастиц. Взяв за основу метод номер пять из предыдущего пункта и немного изменив концентрации, мы провели гидролиз силиката. Используемые концентрации: раствор «А» – 10 мл 12SHF650 в 90 мл  $H_2O$  и раствор «Б» – 100 / 200 / 500 мг  $Na_2SiO_3$  в 25 мл  $H_2O$  (образцы 12SHF650 N100, N200 и N500 соответственно). После проведения гидролиза реакционная смесь подвергалась центрифугированию в течение 15 минут при 7 krpm. Осажденные центрифугированием частицы с частью маточного раствора были разбавлены до объема 15 мл дистиллированной водой и подвергнуты ультразвуковой обработке в течение 5 минут. 5 мл полученного раствора были добавлены к 100 мл EtOH при перемешивании на механической мешалке, рН полученного раствора был установлен 11.5 с помощью добавления концентрированного раствора аммиака. Для последующего доращивания частиц мы придерживались методики, описанной в работе [24]. При постоянном перемешивании на механической мешалке (500 об. /мин) каждые 10 минут к раствору добавляли порцию ТЭОС, начиная от 10 мкл до 160 мкл в соответствии с таблицей 1. Суммарный объем добавленного ТЭОС изменялся в зависимости от времени синтеза. После добавления последней порции ТЭОС перемешивание реакционной смеси продолжали ещё в течение 12 часов. Всего было синтезировано различных образцов:

- 12SHF650 N200 TEOS 3h (3 часа,  $V_{ТЭОС} = 700$  мкл)
- 12SHF650 N200 TEOS 4h (4 часа,  $V_{ТЭОС} = 1500$  мкл)
- 12SHF650 N500 TEOS 4h (4 часа,  $V_{ТЭОС} = 1500$  мкл)

Таблица 1. Объем порций добавляемого ТЭОС в зависимости суммарного времени синтеза.

Время, мин	Объем добавленного ТЭОС, мкл	Время, мин	Объем добавленного ТЭОС, мкл	Время, мин	Объем добавленного ТЭОС, мкл
0	10	80	30	160	80
10	15	90	40	170	80
20	15	100	40	180	80
30	20	110	40	190	120
40	20	120	40	200	120
50	20	130	60	210	160
60	20	140	60	220	160
70	30	150	80	230	160

Полученные золи были центрифугированы 15 минут при 7 krpm, высаженные частицы редиспергированы в этаноле при помощи ультразвуковой обработки.

#### Методы исследования

Фазовый состав образцов порошков, полученных высушиванием коллоидных растворов, подтверждали с помощью метода рентгенофазового анализа (дифрактометр RigakuD/Max-2500,  $\text{CuK}_\alpha$  – излучение,  $\lambda_{\text{cp}} = 1,5418 \text{ \AA}$ ); обработку дифрактограмм проводили по методу Ритвельда в программном пакете Maud. Съёмка и обработка данных РФА произведена научным руководителем, данные представлены для характеристики и доказательства фазового состава описываемого объекта.

Магнитные измерения тех же порошков проводили на магнитометре типа «весы Фарадея» в магнитных полях напряженностью 18 кЭ при комнатной температуре. Также использовали СКВИД-магнитометр Cryogenic S700 для измерений в магнитных полях с максимальной напряжённостью 70 кЭ при комнатной температуре. Точность измерения магнитного момента составляла 1 %, точность определения приложенного магнитного поля  $\pm 10 \text{ Э}$ .

Морфологию коллоидных частиц изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа CarlZeissLibra 200MC. Съёмка образцов на ПЭМ произведена научным руководителем.

Гидродинамический диаметр коллоидных частиц в растворах исследовали методом динамического светорассеяния с помощью анализатора MalvernInstrumentsZetasizerNano ZS.

Полевые зависимости магнитооптического эффекта в постоянных магнитных полях были изучены с помощью спектрофотометра Perkin-EmberLambda 35. В качестве источника постоянного магнитного поля были использованы катушки Гельмгольца, между которыми помещалась кювета с исследуемым образцом. Калибровка магнитного поля катушек выполнена с помощью миллитесламетра ТПУ производства ЗАО «НПЦентр».

Измерение рН среды при покрытии частиц путём гидролиза силиката и TEOS осуществлялось при помощи лабораторного рН-метра Hanna Instruments рН 211.

## Обсуждение результатов

### Характеризация коллоидных частиц

Для подтверждения получения в ходе синтеза целевой фазы, синтезированные коллоидные растворы были высушены, полученные порошки были исследованы методом рентгенофазового анализа. Согласно РФА (рис. 5), оба образца представляют собой однофазный гексаферрит стронция; в случае NAL700 частичное замещение атомов железа на алюминий приводит к небольшому уменьшению параметров элементарной ячейки. С помощью уточнения структуры по методу Ритвельда для частиц NAL700 была определена степень замещения в структуре  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  как  $x = 0.6$ .

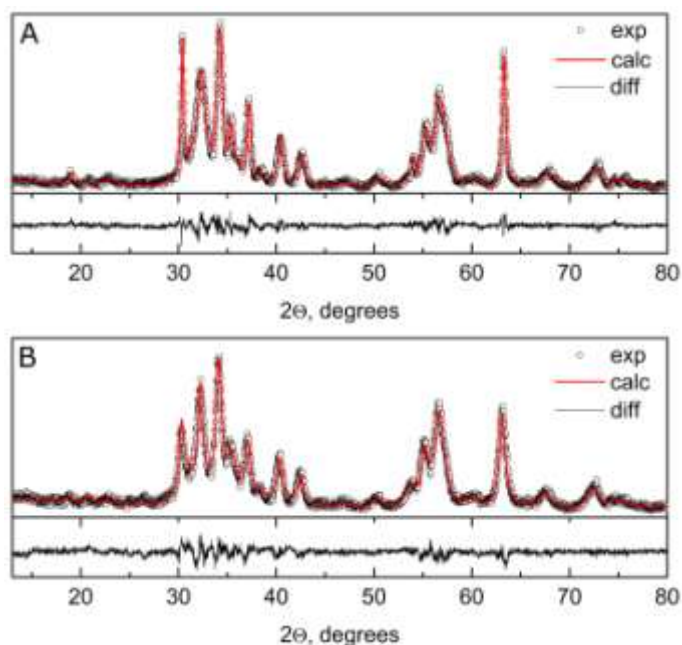


Рис. 5 Дифрактограммы порошков, полученных высушиванием коллоидных растворов NAL700 (сверху) и 12SHF650 (снизу). Точки соответствуют экспериментальным данным, красная линия — рассчитанная по методу Ритвельда дифрактограмма, черная линия — разностная кривая.

Заметное уширение дифракционных рефлексов свидетельствует о малом размере частиц; ещё более сильное уширение рефлексов семейства  $hk0$  говорит об анизотропии формы частиц с заметно меньшим размером частиц вдоль кристаллографического направления  $c$ . Вычисленные по уточнению структуры диаметр и толщина анизотропных частиц составляют  $63 \times 6.5$  нм (NAL700) и  $20 \times 16$  нм (12SHF650).

Морфология коллоидных частиц также была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 6).

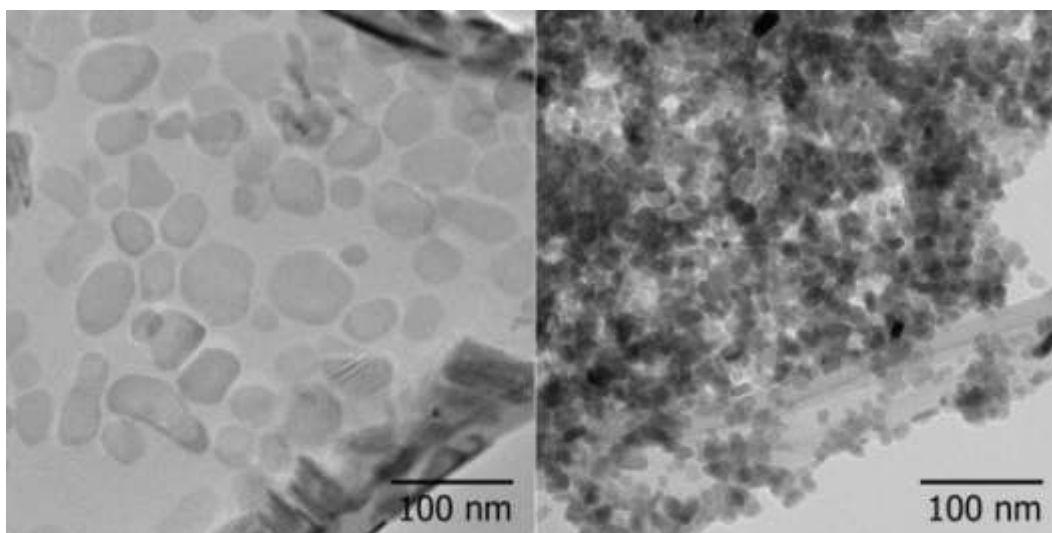


Рис. 6 ПЭМ микрофотографии коллоидных частиц NAL700 (слева) и 12SHF650 (справа)

Согласно ПЭМ, коллоидные частицы NAL700 представляют собой тонкие анизотропные пластинки средним диаметром 50 и толщиной 5 нм; в случае 12SHF650 частицы являются значительно более изотропными, средние диаметр 18 и толщина 11 нм. Как видно, данные ПЭМ хорошо согласуются с размерами частиц, определенными по уточнению структуры.

Магнитные свойства высушенных порошков были исследованы с помощью магнетометра типа «весы Фарадея». Согласно магнитным измерениям (рис. 7), образцы представляют собой магнитотвёрдые ферромагнетики, коэрцитивная сила составляет 3.75 и 2.74 кЭ, остаточная намагниченность 24.7 и 22.11 э.м.е./г (для NAL700 и 12SHF650 соответственно) и намагниченность насыщения около 50 э.м.е./г (для обоих образцов). Намагниченность насыщения частиц меньше, чем для объемного гексаферрита (74 э.м.е./г) вследствие маленького размера частиц [25], при этом меньшие по размеру изотропные шарики обладают большим количеством поверхностных дефектов, отрицательно сказывающихся на величине намагниченности. В случае пластинок замещение железа на алюминий приводит к дополнительному падению намагниченности насыщения [26] и одновременно к значительному повышению коэрцитивной силы.



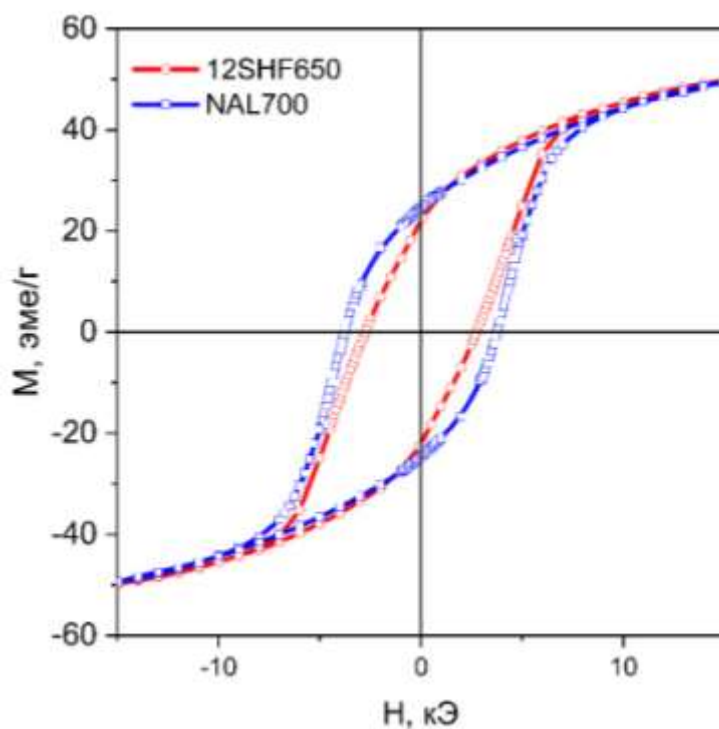


Рис. 7 Петли намагничивания NAL700 (синий) и 12SHF650 (красный)

### Характеризация коллоидных растворов

Коллоидные растворы были изучены с помощью метода динамического светорассеяния. Распределение частиц по гидродинамическому диаметру для обоих образцов представляет собой один пик, максимум которого лежит приблизительно на величине 50 нм (рис. 8).

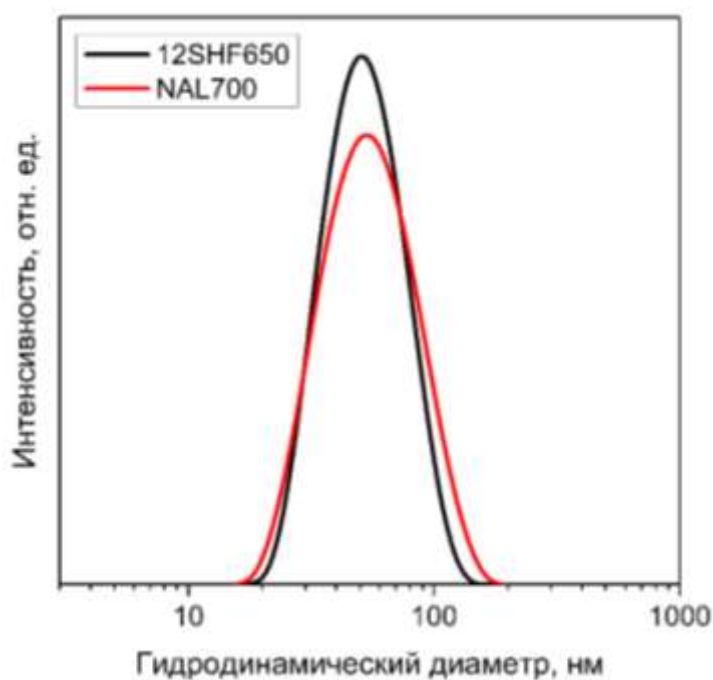


Рис. 8 Распределение коллоидных частиц по гидродинамическим диаметрам

Подобные значения гидродинамического размера частиц указывают на то, что в коллоидном растворе частицы присутствуют преимущественно в неагрегированном состоянии.

С помощью спектрофотометрии нами были получены полевые зависимости магнитооптического отклика исходного и покрытого с помощью силиката коллоидов пластинчатых частиц NAL700 при приложении магнитного поля параллельно и перпендикулярно световому пучку (рис. 10). Сохранение магнитооптического эффекта дополнительно указывает, что коллоидные частицы даже будучи покрыты диоксидом кремния остаются в неагрегированном состоянии.

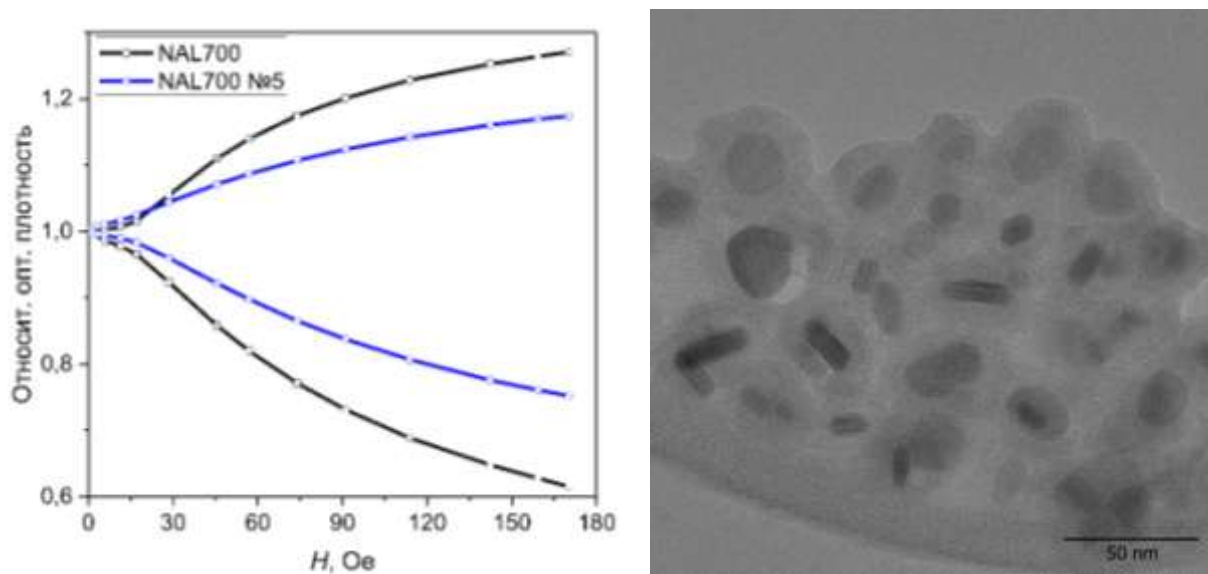


Рис. 10 Полевые зависимости магнитооптического отклика (постоянное магнитное поле параллельно / перпендикулярно световому пучку) коллоидов NAL700 и NAL700, покрытыми  $\text{SiO}_2$  по методу № 5 (слева). Справа - ПЭМ микрофотография образца коллоидных частиц, покрытых с помощью силиката.

Таким образом, можно утверждать, что метод кислотного гидролиза силиката приводит к получению коллоидных частиц с тонким слоем диоксида кремния на них.

### **Характеризация коллоидных растворов с частицами, покрытыми силикатом**

Для того, чтобы проводить дальнейшее модифицирование коллоидных частиц по методу Штобера путем щелочного гидролиза ТЭОСа, необходимо изучить области стабильности коллоидных частиц, покрытых силикатом. С помощью метода измерения динамического светорассеяния нами были исследованы зависимости дзета-потенциала и гидродинамического диаметра коллоидных частиц растворов модифицированных силикатом частиц (рис. 11).

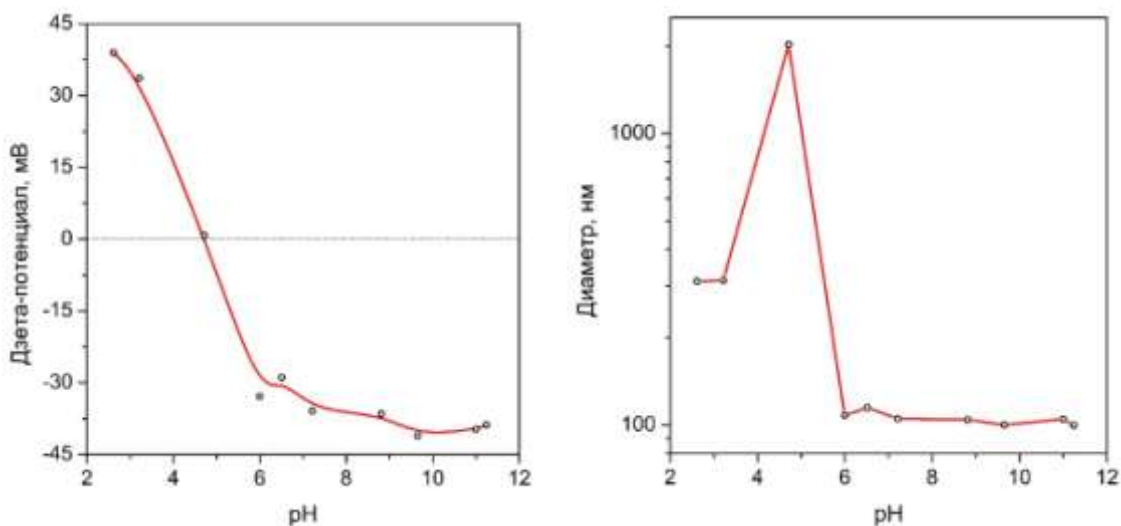


Рис. 11 Зависимость дзета-потенциала и гидродинамического диаметра коллоидных частиц 12SHF650 N100 от кислотности среды.

Согласно измерениям, коллоидные частицы обладают значительным отрицательным зарядом поверхности (около -30 мВ, соответствует умеренной стабильности) при рН среды, превышающем 6. Подобные значения дзета-потенциала свидетельствуют о зарядовой стабилизации частиц в коллоиде. В щелочной среде гидродинамический диаметр коллоидных частиц сохраняется без изменений в широком интервале значений рН; поэтому, диапазон кислотности от 6 до 11 единиц рН можно обозначить как зону стабильности коллоидных растворов модифицированных частиц.

При повышении кислотности среды происходит снижение заряда поверхности вплоть до перезарядки; изоэлектрическая точка около рН 4,7. При этом теряется электростатическая стабилизация коллоидных частиц, вследствие чего происходит необратимая агрегация, что дополнительно подтверждается измерениями гидродинамического диаметра.

Поскольку оптимальной кислотностью среды при проведении гидролиза ТЭОС считается рН 10, подобные коллоидные растворы могут быть использованы для дальнейшего доращивания.

Для дальнейшего доращивания с помощью ТЭОСа были использованы коллоидные растворы модифицированных частиц с большим количеством гидролизованного силиката (N200 и N500). Согласно ДСР (рис. 12), распределение коллоидных частиц по гидродинамическому диаметру является мономодальным с максимумом, лежащим приблизительно на 230 нм. Наблюдаемое увеличение размера частиц обусловлено покрытием частиц диоксидом кремния.

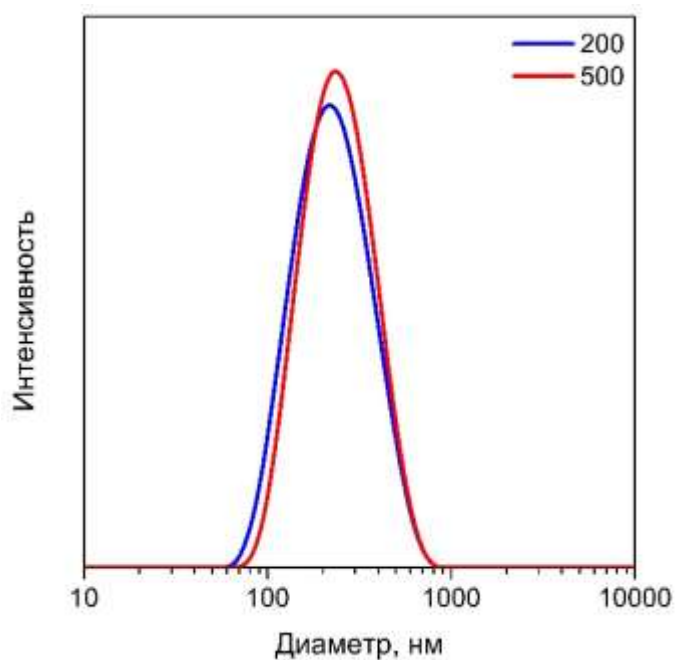


Рис. 12 Распределение частиц по гидродинамическим диаметрам в коллоидах 12SHF650 N200 и N500.

### Доразивание коллоидных частиц с помощью ТЭОС

Подробное описание коллоидных частиц после доразивания с помощью различных физико-химических методов анализа является продолжением данной работы. На данный момент можно лишь утверждать, что в результате доразивания получаются стабильные как минимум на протяжении нескольких дней золи, содержащие гексаферрит стронция, покрытый диоксидом кремния.

Сопоставление намагниченности насыщения композита гексаферрит @ диоксид кремния (рис. 13) и чистых частиц позволяет рассчитать содержание магнитной фазы: гексаферрит составляет около 2,54 массовых процента. На петле явно виден загиб в сторону уменьшения намагниченности при повышении поля, что объясняется большим диамагнитным вкладом, обусловленным большим содержанием диоксида кремния в образце, а также фиксирующего диамагнитного лака, используемого для измерений. Аппроксимация прямой экспериментальных данных в области больших магнитных полей позволяет вычесть паразитный диамагнитный вклад.

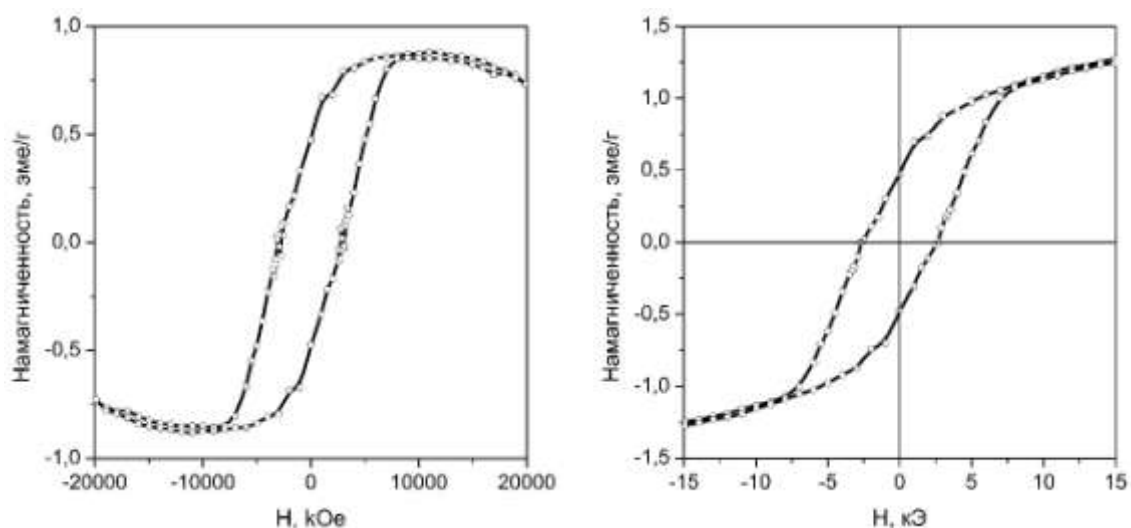


Рис. 13 Петля намагничивания образца 12SHF650 N200 TEOS 4h до и после вычитания диамагнитного вклада

## Выводы

Методом растворения стеклокерамического прекурсора были получены стабильные коллоидные растворы магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция. Частицы характеризуются средним диаметром 18-50 и толщиной 5-12 нм в зависимости от образца, а также обладают высокими значениями коэрцитивной силы и намагниченности.

Разработана методика покрытия коллоидных частиц тонким слоем диоксида кремния путём кислотного гидролиза силиката. Показано, что при этом не происходит необратимой агрегации частиц.

Установлено, что модифицированные частицы обладают значительным отрицательным дзета-потенциалом в нейтральной и щелочной среде, определена зона стабильности коллоидов на основе подобных частиц: золи сохраняют агрегационную и седиментационную стабильность в интервале pH от 6 до 11.

Коллоидные частицы, покрытые с помощью силиката, использованы для дальнейшего доразщивания слоя  $\text{SiO}_2$  с помощью модифицированного метода Штобера. В результате впервые получены стабильные золи, представляющие собой композит гексаферрит стронция / диоксид кремния со структурой типа «ядро-оболочка».

## Список литературы

- [1] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 293 (2005) 483–496. doi:10.1016/J.JMMM.2005.01.064.

- [2] L.A. Trusov, A. V. Vasiliev, M.R. Lukatskaya, D.D. Zaytsev, M. Jansen, P.E. Kazin, Stable colloidal solutions of strontium hexaferrite hard magnetic nanoparticles, *Chem. Commun.* 50 (2014) 14581–14584. doi:10.1039/C4CC03870C.
- [3] Е.О. Анохин, Л.А. Трусов, А.В. Васильев, Е.А. Горбачев, А.А. Елисеев, П.Е. Казин, Изучение стабильности водных коллоидных растворов магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция, *Физико-Химические Аспекты Изучения Кластеров, Наноструктур И Наноматериалов.* (2015) 22–30.
- [4] В.Н. Никифоров, Н.А. Брусенцов, Магнитная гипертермия в онкологии, “МЕДИЦИНСКАЯ ФИЗИКА.” (2007) 51–59.
- [5] B.E. Kashevsky, S.B. Kashevsky, V.S. Korenkov, Y.P. Istomin, T.I. Terpinskaya, V.S. Ulashchik, Magnetic hyperthermia with hard-magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 380 (2015) 335–340. doi:10.1016/j.jmmm.2014.10.109.
- [6] B. Zapotoczny, N. Guskos, J.J. Kozioł, M.R. Dudek, Preparation of the narrow size distribution USPIO in mesoporous silica for magnetic field guided drug delivery and release, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 374 (2015) 96–102. doi:10.1016/j.jmmm.2014.08.035.
- [7] M.R. Lukatskaya, L.A. Trusov, A.A. Eliseev, A. V. Lukashin, M. Jansen, P.E. Kazin, K.S. Napolskii, Controlled way to prepare quasi-1D nanostructures with complex chemical composition in porous anodic alumina, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2396–2398. doi:10.1039/C0CC04394J.
- [8] S. Odenbach, *Colloidal magnetic fluids: basics, development and application of ferrofluids*, Springer Verlag, 2009.
- [9] S. Genc, B. Derin, Synthesis and rheology of ferrofluids: A review, *Current Opinion in Chemical Engineering.* 3 (2014) 118–124. doi:10.1016/j.coche.2013.12.006.
- [10] А.А. Елисеев, Исследование устойчивости коллоидных растворов на основе магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция, МГУ, 2014.
- [11] L.A. Trusov, E.A. Gorbachev, V.A. Lebedev, A.E. Sleptsova, I. V Roslyakov, E.S. Kozlyakova, A. V Vasiliev, R.E. Dinnebier, M. Jansen, P.E. Kazin, Ca-Al double-substituted strontium hexaferrites with giant coercivity, *Chem. Commun.* 54 (2018) 479–482. doi:10.1039/C7CC08675J.
- [12] T. Koutzarova, S. Kolev, C. Ghelev, K. Grigorov, I. Nedkov, *Structural and Magnetic Properties and Preparation Techniques of Nanosized M-type Hexaferrite Powders*, 2009. doi:10.1007/978-3-540-69882-1\_10.
- [13] Сумм Б.Д., *Основы коллоидной химии*, Москва, 2007.

- [14] C. HOLM, J. WEIS, The structure of ferrofluids: A status report, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 10 (2005) 133–140. doi:10.1016/j.cocis.2005.07.005.
- [15] S.V. German, N.A. Navolokin, N.R. Kuznetsova, V.V. Zuev, O.A. Inozemtseva, A.A. Anis'kov, E.K. Volkova, A.B. Bucharskaya, G.N. Maslyakova, R.F. Fakhrullin, G.S. Terentyuk, E.L. Vodovozova, D.A. Gorin, Liposomes loaded with hydrophilic magnetite nanoparticles: Preparation and application as contrast agents for magnetic resonance imaging, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 135 (2015) 109–115. doi:10.1016/j.colsurfb.2015.07.042.
- [16] S.E. Kushnir, A.I. Gavrilov, P.E. Kazin, A. V Grigorieva, Y.D. Tretyakov, M. Jansen, Synthesis of colloidal solutions of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> plate-like nanoparticles featuring extraordinary magnetic-field-dependent optical transmission, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 18893–18901. doi:10.1039/C2JM33874B.
- [17] J. Ge, Y. Hu, Y. Yin, Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals, *Angewandte Chemie - International Edition*. 46 (2007) 7428–7431. doi:10.1002/anie.200701992.
- [18] M.A. Lantz, S. Furrer, J.B.C. Engelen, A. Pantazi, H.E. Rothuizen, R.D. Cideciyan, G. Cherubini, W. Haeberle, J. Jelitto, E. Eleftheriou, M. Oyanagi, A. Morooka, M. Mori, Y. Kurihashi, T. Kaneko, T. Tada, H. Suzuki, T. Harasawa, O. Shimizu, H. Ohtsu, H. Noguchi, 123 Gbit/in<sup>2</sup> Recording Areal Density on Barium Ferrite Tape, *IEEE Transactions on Magnetics*. 51 (2015) 1–4. doi:10.1109/TMAG.2015.2435893.
- [19] X. Zhao, Y. Shi, T. Wang, Y. Cai, G. Jiang, Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples, *Journal of Chromatography A*. 1188 (2008) 140–147. doi:10.1016/J.CHROMA.2008.02.069.
- [20] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range, *Journal of Colloid and Interface Science*. 26 (1968) 62–69.
- [21] B.K. Sodipo, A.A. Aziz, Recent advances in synthesis and surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 416 (2016) 275–291. doi:10.1016/j.jmmm.2016.05.019.
- [22] J. Wagner, T. Autenrieth, R. Hempelmann, Core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica as model ferrofluids [CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub> core shell particles], *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 252 (2002) 4–6. doi:10.1016/S0304-8853(02)00729-1.
- [23] М.И. Козлов, Покрытие коллоидных наночастиц гексаферрита стронция диоксидом кремния, Москва, 2017.
- [24] С.О. Климонский, Т. Бахия, А.В. Кнотько, А.В. Лукашин, Синтез узкодисперсных

коллоидных частиц  $\text{SiO}_2$  и плёнок коллоидных кристаллов на их основе, Доклады Академии Наук. 457 (2014) 50–52. doi:10.7868/S0869565214190153.

- [25] H. Sato, T. Umeda, Grain Growth of Strontium Ferrite Crystallized from Amorphous Phases, Materials Transactions, JIM. 34 (1993) 76–81. doi:10.2320/matertrans1989.34.76.
- [26] P.E. Kazin, L.A. Trusov, D.D. Zaitsev, Y.D. Tretyakov, M. Jansen, Formation of submicron-sized  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  with very high coercivity, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 320 (2008) 1068–1072. doi:10.1016/j.jmmm.2007.10.020.