



Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта призера III степени

Название работы – Получение магнитотвёрдых наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ со структурой типа «ядро-оболочка».

Автор – Ильясов Темирлан Кайратович (9 класс, Назарбаев Интеллектуальная школа химико-биологического направления, г. Павлодар, Казахстан).

Руководитель – Трусков Лев Артёмович, лаборатория неорганического материаловедения химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Основная идея работы, цели, задачи

Идея

Известно, что на основе маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ могут быть получены стабильные коллоидные растворы неагрегированных магнитных наночастиц. Идея работы заключается в том, что эти частицы можно покрыть оболочкой из диоксида кремния SiO_2 и использовать полученные наноструктуры в качестве нанореакторов для получения $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Цель работы:

Получить магнитотвёрдые наночастицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ со структурой типа «ядро-оболочка».

Задачи:

- получить образцы стекла в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$;
- методом термоструктуризации стёкол синтезировать наночастицы маггемита и гексаферрита;
- на основе полученных наночастиц изготовить стабильные магнитные коллоиды;
- методом гидролиза силиката натрия создать оболочки из SiO_2 вокруг магнитных частиц;
- провести термообработку полученных материалов для образования частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Основные результаты

Гексаферриты М-типа $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) и эpsilon-оксид железа $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ выделяются среди остальных ферритов тем, что они являются магнитотвёрдыми материалами, т.е. характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы [1, 2]. Для гексаферритов типична коэрцитивная сила в интервале 2 – 6 кЭ, в то время как для эpsilon-оксида железа она достигает значения 20 кЭ. Особенностью этих материалов является то, что они остаются магнитотвёрдыми при уменьшении размеров частиц до нескольких нанометров, в то время как остальные ферриты (например, магнетит, маггемит или феррит кобальта) переходят в суперпарамагнитное состояние, и их коэрцитивная сила при этом пропадает [3]. Направление собственного магнитного момента магнитотвёрдой частицы жестко привязано к ней, поэтому при помощи магнитного поля можно контролировать не только ее положение, но и ориентацию. Это приводит к ряду интересных эффектов, например, коллоидные растворы наночастиц гексаферритов обладают сильным магнитооптическим эффектом, т.е. их оптическое пропускание зависит от направления приложенного магнитного поля [4].

Для получения отдельных наночастиц гексаферритов и коллоидов на их основе удобно использовать метод кристаллизации стекла [5]. В этом методе сначала необходимо изготовить стекло в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, в котором при термообработке формируются наночастицы гексаферрита. Далее боратная матрица получившегося композита растворяется в соляной кислоте, а магнитные частицы образуют коллоидный раствор. Аналогично можно получить коллоидные растворы на основе маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В свою очередь, синтез $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ довольно сложен. Это связано с тем, что данная модификация оксида железа является метастабильной и формируется лишь в узком интервале температур [6]. Кроме того, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может существовать только в виде наноразмерных частиц. В чистом виде $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ был получен лишь в 2004 году [2] и сразу привлек к себе внимание благодаря гигантским значениям коэрцитивной силы. Синтез однофазного $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обычно проводят внутри матрицы из пористого аморфного оксида кремния, которая предварительно пропитывается раствором соли железа (например, нитратом $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). Пропитанный SiO_2 подвергают термообработке при 1200°C . Сначала в пористой матрице образуются наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые потом превращаются в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Размеры типичных частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ лежат в интервале 10 – 50 нм. Основными недостатками такого подхода являются очень низкое содержание $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в итоговом композите и необходимость удаления матрицы SiO_2 путем длительной обработки горячей щелочью. Более перспективным выглядит использование готовых частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытых тонким слоем SiO_2 [7]. Термообработка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в таком нанореакторе может привести к его превращению в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а слой SiO_2 можно не удалять, поскольку он не мешает дальнейшему применению материала. Также интересно попробовать в качестве прекурсора использовать наночастицы гексаферрита стронция, поскольку он имеет близкие к $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ состав и кристаллическую структуру, а присутствие ионов щелочноземельных металлов облегчает формирование фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [6].

В настоящей работе мы синтезируем наночастицы со структурой типа «ядро-оболочка» на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и используем их для получения $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Экспериментальную работу проводили на Химическом факультете МГУ. Сначала синтезировали стекла составов $4\text{Na}_2\text{O-9SrO-6Fe}_2\text{O}_3\text{-8B}_2\text{O}_3$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{x}12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Для этого готовили смеси SrCO_3 , NaHCO_3 , Fe_2O_3 и H_3BO_3 , плавил их при температуре 1250°C и закачивали расплавы между вращающимися стальными валками. После этого первое стекло отожгли при температуре 480°C в течение 24 ч, а второе при 680°C в течение 2 ч. После этого образцы стеклокерамики измельчали в агатовой ступке и обрабатывали 1.5 % раствором HCl для выделения магнитных частиц. Далее магнитные частицы осаждали при помощи магнита и отделяли от раствора, а потом заливали дистиллированной водой. При этом образовывались прозрачные бурые коллоидные растворы магнитных частиц с $\text{pH} = 3$. По данным РФА и ПЭМ, из первого стекла получились наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним диаметром 4 нм, а из второго стекла – пластинчатые частицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ со средними размерами 18 нм x 8 нм (Рис. 1). Магнитные измерения показали, что частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ являются суперпарамагнитными (их коэрцитивная сила равна нулю), а частицы гексаферрита оказались магнитотвердыми с намагниченностью насыщения 52 эме/г и коэрцитивной силой 3500 Э.

Далее к 10 мл магнитного коллоидного раствора добавляли 30 мл дистиллированной воды и 20 мл раствора, содержащего 200 мг $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Вследствие гидролиза в растворе устанавливался pH около 10. Внешне коллоидные растворы никак не менялись, однако, по данным ПЭМ, частицы оказались покрыты оболочкой из SiO_2 толщиной около 7 нм (рис. 2).

Покрытые частицы были осаждены при помощи центрифуги, высушены и отожжены при 1100°C в течение 5 ч. Магнитные измерения показали, что из суперпарамагнитных частиц γ -Fe₂O₃ сформировался магнитотвердый материал с коэрцитивной силой 13 кЭ, что может соответствовать только образованию ϵ -Fe₂O₃ (рис. 3).

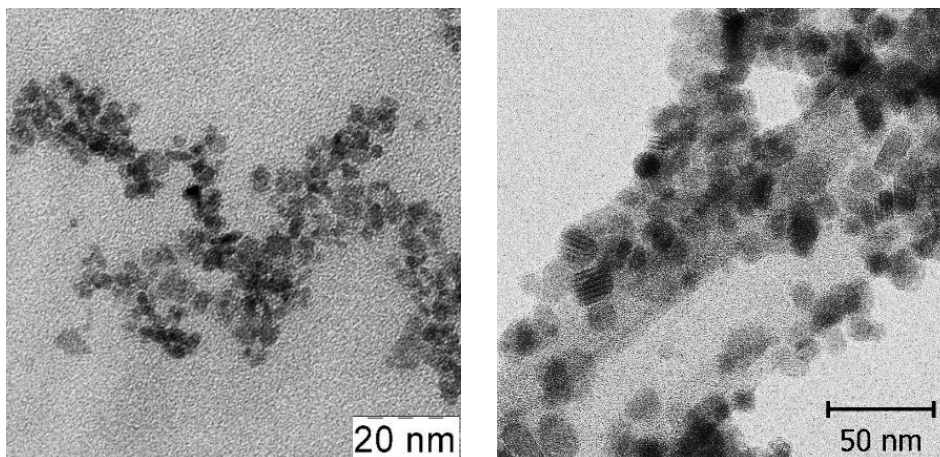


Рис. 1. Просвечивающая электронная микроскопия: частицы γ -Fe₂O₃ (слева) и частицы SrFe₁₂O₁₉ (справа).

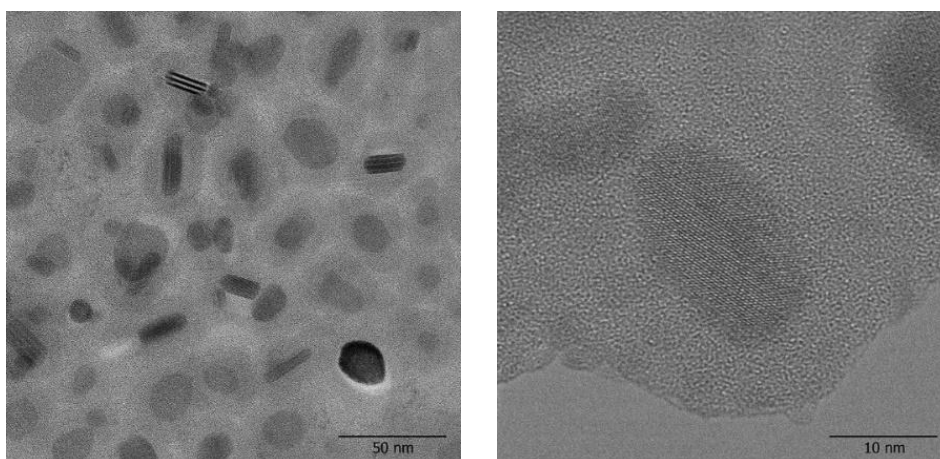


Рис. 2. Частицы SrFe₁₂O₁₉, покрытые оболочкой из SiO₂.

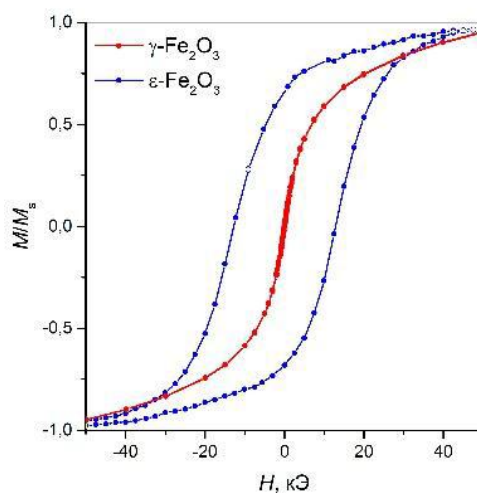


Рис. 3. Магнитные свойства исходных частиц γ -Fe₂O₃ (красная линия) и после отжига при 1100°C (синяя линия).

Таким образом, предварительные результаты показывают, что предложенные подходы оказались состоятельны: простая методика позволяет получить коллоидные наночастицы со структурой «ядро-оболочка», где ядром являются отдельные наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. При этом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно превратить в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ посредством высокотемпературной обработки.

Выводы, заключение, перспективы

1. Получены образцы стеклокерамики, содержащие наночастицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
2. Изготовлены стабильные магнитные коллоиды на их основе;
3. Методом гидролиза силиката натрия сформированы оболочки SiO_2 вокруг отдельных частиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, причем они остались в коллоидном состоянии;
4. Термообработка полученных композитов приводит к формированию наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в оболочке из диоксида кремния.

Список цитированных источников

1. K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.
2. J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto Giant Coercive Field of Nanometer-Sized Iron Oxide, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 48.
3. S. Ohkoshi, et al. Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetolectric effect, *Scientific Reports*, 2015, **5**, 14414.
4. S.E. Kushnir, et al. Synthesis of colloidal solutions of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ plate-like nanoparticles featuring extraordinary magnetic-field-dependent optical transmission, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 18893–18901.
5. L.A. Trusov, et al. Stable colloidal solutions of strontium hexaferrite hard magnetic nanoparticles, 2014, *Chem. Commun.*, **50**, 14581–14584.
6. J. Tuček, et al. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$: An Advanced Nanomaterial Exhibiting Giant Coercive Field, Millimeter-Wave Ferromagnetic Resonance, and Magnetolectric Coupling, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6483.
7. E. Taboada, M. Gich, A. Roig Nanospheres of Silica with an $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Single Crystal Nucleus. *ACS Nano*, 2009, **3**, 3377–3382.