

О.О. Коров'янюк¹, М.С. Ситник¹, Ю.Б. Халавка², Л.П. Щербак¹, П.І. Фейчук¹

Синтез феромагнітних рідин на основі нано-магнетиту та їх впровадження в рідкокристалічну матрицю

¹Кафедра неорганічної хімії, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна, факс: +38 0372, o.korovyanko@chmu.edu.ua

²Інститут фізичної хімії, Університет Йоганна Гуттенберга, вул. Якоба Велдера, 11, 55128 Майнц, Німеччина

В цій роботі розглянуто основні методи хімічного синтезу стабільних феромагнітних рідин, можливості легування одержаними наночастинками рідких кристалів та теоретичні моделі можливої взаємодії наночастинок – стабілізатор – рідкий кристал. Для ідентифікації та характеристики основних властивостей отриманих ферофлюїдів і композитів на їх основі використано дослідження поглинання світла, просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), магнетизації. Запропоновано використання ультразвукової обробки для оптимізації впровадження феромагнітних матеріалів в рідкі кристали нематичного типу та моделі можливої взаємодії між складовими компонентами таких композиційних систем.

Ключові слова: ключові слова: феромагнітні рідини, рідкокристалічні матриці, наноматеріали, нанокомпозити, нано-магнетит.

Стаття постуила до редакції 15.09.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Сучасні досягнення нанохімії та нанотехнології відкрили нові можливості для широкого використання магнітних наноструктур завдяки унікальним особливостям спінового перегрупування в таких матеріалах. Магнітні рідини, відомі також як феромагнітні колоїди або ферофлюїди, володіють рядом цінних властивостей, що забезпечують широкі перспективи можливостей їх технологічного використання в медицині, фармацевтичній хімії, біотехнології, мікроелектроніці та інших галузях, зокрема: можливості спінового перегрупування, подвійне світлозаломлення, створення магнітом'яких та магнітожорстких матеріалів для сучасної спінтроники.

Одним із актуальних завдань нанохімії залишається оптимізація умов синтезу, коригування виду та концентрації стабілізаторів й розробка нових більш досконалих методів синтезу окремих груп наноструктур [1-2]. Хімічні методи синтезу стабільних магнітних наноструктур в колоїдних розчинах справедливо вважають найбільш продуктивними, дешевими, простими і надійними [3]. Феромагнітні рідини характеризуються анізотропією оптичних властивостей, залежно від магнітного поля [3]. Аналогічні властивості подвійного промінезаломлення характерні для рідких кристалів нематиків. Тому легування рідких

кристалів магнітними наночастинками є перспективним оскільки може призвести до підсилення анізотропії, покращення їх оптичних характеристик, та забезпечити можливість коригування оптичних властивостей дією зовнішнього магнітного поля. Такий ефект досягається завдяки взаємодії наночастинок з магнітним полем в сукупності з фізико-хімічною взаємодією наночастинок з молекулами рідкого кристалу. Тобто, зовнішній вплив на нанокристали магнетиту забезпечує опосередкований вплив на рідкий кристал. Таким чином, легування рідких кристалів магнітними наночастинками дозволяє коригувати напрямленість молекул рідкого кристалу через магнетит дією зовнішнього магнітного поля [9,10]. Дослідження розсіювання світла на рідких кристалах нематичного типу [1-2] вказують на можливість покращення їх оптичних характеристик введенням незначної кількості наночастинок магнетиту, проте актуальним залишається завдання гомогенізації легованої суспензії, рівномірний розподіл домішки в кристалі, збереження загальних властивостей рідкого кристалу з можливостями електронного перегрупування в межах окремих наночастинок. Важливою умовою такого легування є утворення стабільних гомогенних суспензій із збереженням властивостей спінового перегрупування в окремих наночастинках, що забезпечать поляризаційні ефекти в композитах під впливом

зовнішнього магнітного поля.

Можливості отримання феромагнітних суспензій на основі магнетиту та рідких кристалів нематичного типу і перспективи використання описано в роботах [1,7]. Проте, питання удосконалення умов отримання таких систем зі стабільними властивостями та визначеними розмірами частинок залежно від очікуваного практичного використання залишається відкритим. Активно ведуться пошуки нетоксичних методів синтезу, стабілізації з метою сумісності отриманих системи з біологічними об'єктами [8]. Загалом, аналіз методів отримання ферофлюїдів на основі магнетиту [2-6] вказує на переваги так званого "жирного" синтезу з використанням олеатів в якості стабілізуючих агентів. Одним з найпоширеніших методів отримання монодисперсних нанокристалів Fe_3O_4 є метод, на основі триметиламіну та $Fe(CO)_5$ [3], але, висока токсичність пентакарбонілів значно звужує можливості синтезу нанооксидів заліза на їх основі. Більш оптимальним варіантом є синтез нанокристалів магнетиту на базі прекурсорів, що містять одночасно іони Fe^{2+} та Fe^{3+} . Проте, в цьому випадку хімічний склад утворених нанокристалів Fe_xO_y та їх властивості в значній мірі залежить від співвідношення іонів та від умов синтезу [4-6].

Для одержання функціональних матеріалів в рідкий кристал нематичного типу необхідно ввести наночастинки феромагнетика з наступним утворенням гомогенної системи, в якій феромагнітні наночастинки рівномірно розподілені в об'ємі нематика. Безпосереднє введення (змішування) в більшості випадків призводить до укрупнення феромагнітних частинок та втрати їх нанорозмірних

ефектів внаслідок того, що при укрупненні структури окремих нанокристалів втрачають однодомений характер [3]. З іншого боку, важливим завданням є дослідження характеру можливої взаємодії між складовими компонентами таких композитів та моделювання хімічного зв'язку в системі наночастинка-стабілізатор-рідкий кристал. Вивчення процесів впровадження феромагнітних нанокристалів в рідкокристалічну фазу та дослідження властивостей отриманих композитів дасть можливість планувати методику отримання необхідних композиційних матеріалів, прогнозувати їх властивості.

Метою цієї роботи було отримати стабільні феромагнітні рідини на основі магнетиту, провести впровадження наномагнетиту в рідкі кристали MBVA нематичного типу. На основі результатів проведених оптичних досліджень, ТЕМ, магнетизації, підтвердити трансфер нанокристалів в рідкокристалічну фазу, охарактеризувати властивості отриманих феромагнітних рідин та з'ясувати характер фізико-хімічної взаємодії в системі наномагнетит-стабілізатор-рідкий кристал.

I. Експериментальна частина

В роботі використано такі реактиви: ферум сульфат („х.ч”); сіль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4) \cdot 6H_2O$ („х.ч”); олеїнова кислота („х.ч”); амоній гідроксид („х.ч”); етиловий спирт („х.ч”); гептан, циклогексан, толуен, бензен („х.ч”); рідкі кристали нематичного типу п-метоксибензаль-п-бутиланілін (MBVA, H-1, “ч.д.а”); деіонізована вода з питомим опором

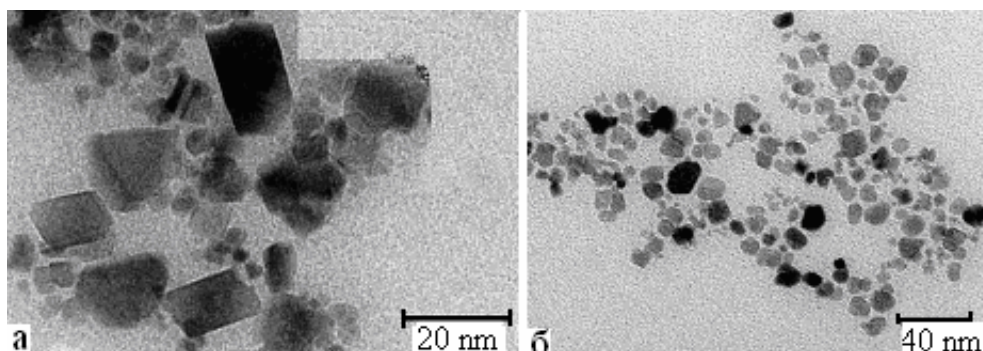


Рис. 3. Типові ПЕМ знімки нанокристалів магнетиту з тетраедричною структурою в різному масштабі.

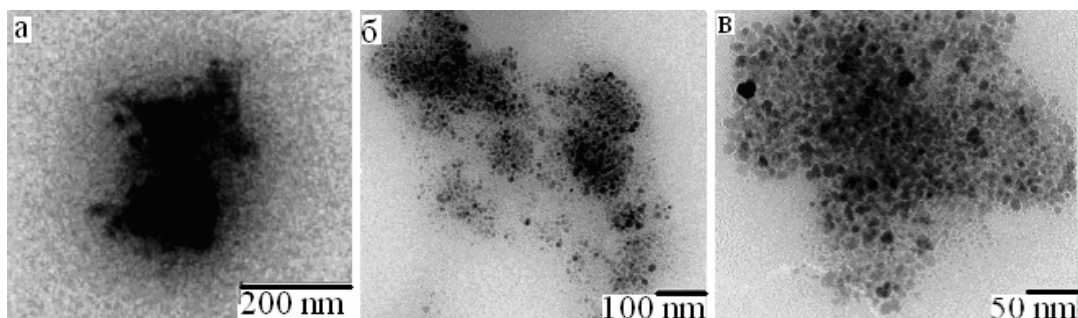


Рис. 4. ПЕМ зображення нанокристалів магнетиту в суміші з рідкими кристалами в різному масштабі.

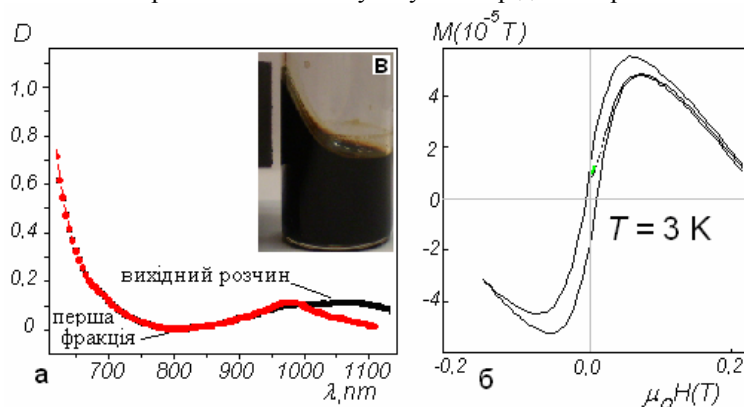


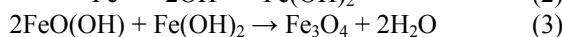
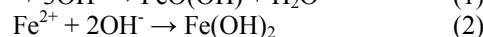
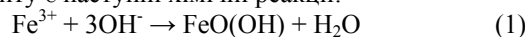
Рис. 5. Властивості феромагнітних рідин на основі магнетиту: а) оптичні спектри поглинання колоїдних розчинів магнетиту; б) гістерезис намагнічуваності нанопорошка Fe₃O₄; в) фотографія форофлюїдів під впливом стаціонарного магніту.

18 МОм·см².

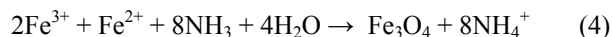
Колоїдні розчини отримували за золь-гель методом при додаванні до водного розчину Fe₂(SO₄)₃ та солі Мора (у мольному співвідношенні 1:1), розчину аміаку та олеїнової кислоти, подібно до методик [5,6]. Узагальнена схема синтезу наномангнетиту наведена на рис. 1.

Хімічні процеси, що протікають під час синтезу та дозрівання наночастинок магнетиту схематично представлені на рис. 2.

Основою методу синтезу нанокристалів магнетиту є наступні хімічні реакції:



Сумарний хімічний процес із врахуванням присутності іонів амонію можна представити наступним чином:



З метою впровадження в рідкокристалічну фазу нанокристали магнетиту попередньо осаджували з розчину ізопропанолом, двократно промивали та висушували в струмені аргону. Введенням отриманих нанокристалів в МВВА (масова частка магнетиту до 5%) отримали гетерогенні суспензії, гомогенізацію яких проводили шляхом ультразвукової обробки протягом 40 хв. (потужність ультразвуку становила 50 Вт).

Ідентифікацію та визначення розмірів нанокристалів магнетиту (рис. 3) і їх розподілу в композиті (рис. 4) проводили шляхом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ).

Спектри поглинання колоїдних розчинів нанокристалів магнетиту (Рис. 5а) вимірювалися в діапазоні 450-1200 нм. Опромінення зразків здійснювалося вольфрамовою лампою. Пропускання

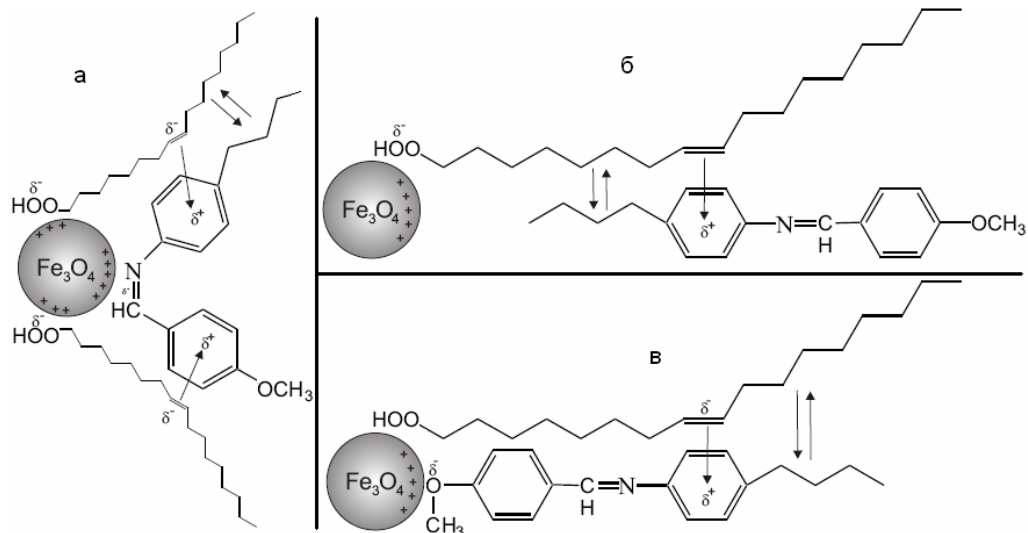


Рис. 6. Моделі хімічної взаємодії нанокристалів магнетиту з рідкими кристалами MBVA. Стрілками показано слабкі сили міжмолекулярної взаємодії.

світла реєструвалося кремнієвим фотодіодом, струм з якого підсилювався за допомогою перетворювача струм-напруга. Вихідний сигнал підсилювача був приєднаний до цифрового вольтметра Keithley 2000 з якого зчитувалися значення напруги автоматизованою установкою.

Магнітні властивості отриманих нанокристалів магнетиту досліджено вимірюваннями магнетизації, а також за глибиною меніска розчину в електромагнітному полі. Магнетизацію досліджували як функцію власної намагнічуваності від температури при сталому зовнішньому магнітному полі (0,01 Тл). При $T = 3$ К спостерігали гістерезис магнетизації залежно від індукції магнітного поля (Рис. 5б).

II. Результати експерименту та їх обговорення

Як видно з наведених ПЕМ-зображень (рис. 3), для отриманих феромагнітних рідин на основі Fe_3O_4 характерна окта- та тетраедрична форма наночастинок, притаманна для магнетиту зі структурою обертаючої шпінелі з окта- та тетраедричним упакуванням атомів. Розміри окремих частинок варіюються в межах 10-20 нм.

Введення таких частинок в рідкий кристал з наступною ультразвуковою гомогенізацією спричиняє локалізацію групи частинок, відокремлених молекулами рідкого кристалу. Як видно з рис. 4а, локалізована група наночастинок магнетиту чітко відокремлена в масштабі 200 нм. При збільшенні масштабу (рис. 4б, 4в) простежуються окремі частинки магнетиту в межах такої групи. Таке угруповання окремих наночастинок магнетиту та їх симетрична локалізація в рідкому кристалі може бути зумовлене слабкими силами взаємодії між складовими системи, а також

додатковим випаровуванням молекул рідкого кристалу з поверхні (ПЕМ дослідження проводили через 7-9 днів після нанесення зразків на грид).

Спектри поглинання феромагнітних рідин на основі магнетиту (рис. 5а) характеризуються максимумом в області 950-1100 нм, що характерно для цього матеріалу, є наслідком електронних переходів між Fe^{2+} та Fe^{3+} , і узгоджується з роботою [12], для якої в основі синтезу використано розклад ферум олеату. Для збільшення однорідності ми центрифугували отримані розчини наномагнетиту. Зміщення піку в області довжин хвиль 980-1070 нм на спектрах поглинання вихідного розчину магнетиту та першої фракції після центрифугування (рис. 5а) вказує на те, що центрифугування сприяє відокремленню більш великих нанокристалів від менших, що сприяє збільшенню однорідності наночастинок і забезпечує зменшення розкиду їх за розмірами.

Вивчення магнетизації отриманих зразків наномагнетиту при 3 К вказує на наявність вузького гістерезису в межах від -0,2 до +0,2 Тл (рис. 5б). Відповідно, цей матеріал є магніто жорстким, тобто, як зазначено в [3] містить не лише однодоменні структури. Це може бути зумовлене внеском нанокристалів магнетиту з розмірами більше 10 нм (10 нм відповідає розміру магнітного домену для магнетиту). Зсув меніску розчину магнетиту під впливом стаціонарного магніту показано на рис. 5в, що свідчить про чутливість таких розчинів до зовнішнього магнітного поля. Введення наномагнетиту в рідкі кристали та наступна гомогенізація ультразвуком не впливає на магнітні властивості нанокристалів. Проте, такі суміші не чутливі до дії стаціонарного магніту внаслідок низької концентрації легуючої домішки. Тобто, можна вважати, що нанокристали магнетиту зберігають свої магнітні властивості в нанорозмірному масштабі, проте відокремлені молекулами рідкого кристалу та утворюють

композити на їх основі.

На рис. 6 запропоновано три найбільш ймовірні моделі можливої хімічної взаємодії між нанокристаллами магнетиту та молекулами рідкого кристалу МВВА. Враховуючи низьку загальну концентрацію наномагнетиту, стабілізованого ундециленовою кислотою та скупчення окремих наночастинок можна вважати, що в межах скупчення ймовірні всі три варіанти взаємодії залежно від взаємної локалізації складових частин. Саме такий характер взаємодії між частинками, враховуючи ниткоподібну структуру молекул рідкого кристалу та ундециленової кислоти може бути причиною скупчення та локалізації окремих наночастинок магнетиту. Волокниста структура нематика забезпечує відокремлення таких скупчень один від одного.

Висновки

В цій роботі запропоновано методику отримання ферромагнітних рідин на основі магнетиту з наступним впровадженням його в рідкі кристали

МВВА. Показано, що додаткова ультразвукова обробка забезпечує гомогенізацію легованої суспензії. На основі аналізу локалізованих включень із врахуванням електростатичної взаємодії та ефекту взаємного екранування для отриманих наноматеріалів запропоновано моделі хімічної взаємодії між нанокристаллами магнетиту та молекулами рідкого кристалу. Враховуючи особливості магнітних властивостей, збереження часткового ефекту однодомених структур наномагнетиту в рідкому кристалі такі матеріали є цінними для подальших фізичних досліджень та прогнозування можливостей їх наступного практичного використання в сучасних електронних пристроях.

Коров'янку О.О. – к.х.н., доцент кафедри неорганічної хімії;
Ситник М.С. – студент 5-го курсу;
Халавка Ю.Б. – аспірант;
Щербак Л.П. – д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії;
Фейчук П.І. – д.х.н., проректор ЧНУ.

- [1] O. Buluy, E. Ouskova, Yu. Reznikov, A. Glushchenko, J. West, V. Reshetnyak. Magnetically Induced Alignment of Ferro-Nematic Suspension on PVCN-F Layer// *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, V. **375**, pp. 81-87, (2002).
- [2] C. Scherer, A.M. Figueiredo Neto. Ferrofluids: Properties and Applications // *Brazilian Journal of Physics*, **35**(3A), pp. 718-727 (2005).
- [3] Ч. Пул, Ф. Оуэнс. *Нанотехнологии*. Техносфера, М., 336 с. (2006).
- [4] L. Willis, N.J. Turro, S.O'Brien. Spectroscopic Characterization of the Surface of Iron Oxide Spectroscopic Characterization of the Surface of Iron Oxide Nanocrystals // *Chem. Mater.*, **17**, pp. 5970-5975 (2005).
- [5] P. Berger, N.B. Adelman, K.J. Beckman, D.J. Campbell, A.B. Ellis, G.C. Lisensky. Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid // *J. Chem. Ed.*, **76**, pp. 943-948 (1999).
- [6] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, Taeghwan Hyeon Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals // *Nature Materials*. **3**, pp. 891-895 (2004).
- [7] O. Buluy, E. Ouskova, Yu. Reznikov, P. Litvin. Preparation and properties of a ferromagnetic nematic suspension // *Ukr. J. Phys.*, **49**(12A), p. A48 (2004).
- [8] J-H Lee, Y-M Huh, Y-W Jun at al. Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging // *Nature Medicine*, **13**(95), (2007).
- [9] Yu. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko, J. West. Ferroelectric nematic suspension // *Appl. Phys. Lett.*, **82** (12), pp. 1917-1919, (2003).
- [10] O. Buluy, E. Ouskova, Yu. Reznikov, A. Glushchenko, J. West, V. Reshetnyak. Magnetically induced alignment of FNS // *J. Magn. Magn. Mat.*, **252**, pp. 159-161 (2002).
- [11] T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park, Y. Chung, H.B. Na. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite. Nanocrystallites without a Size-Selection Process // *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (51), pp. 12798-801 (2001).
- [12] M.V. Kovalenko, M.I. Bodnarchuk, R.T. Lechner, G. Hesser, F. Schäffler, W. Heiss. Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled. Nanocrystal Synthesis: the Case of Iron Oxide // *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, pp. 6352-6353 (2007).

O.O. Korovyanko¹, M.S. Sytnyk¹, Yu.B. Khalavka², L.P. Shcherbak¹, P.I. Feychuk¹

Nano-Magnetite Ferromagnetic Liquids Synthesis and Their Incorporation into the Liquid Crystal Matrix

¹*Department of Inorganic Chemistry, Chernivtsi National University,*

2, Kotsyubynskogo str., 58012, Chernivtsi, Ukraine Fax: +38 0372 584745 E-mail: o.korovyanko@chnu.edu.ua

²*Institute for Physical Chemistry, University of Mainz, Jakob-Welderweg 11, 55128 Mainz, Germany*

In this work we present the chemical synthesis of stable ferrofluids a possibility to incorporate magnetite nanoparticles into the liquid crystals and theoretical models of possible interactions between nanoparticles and molecules of the stabilizer and liquid crystals. Absorption, transmission electron spectroscopy (TEM) and magnetization were used for the investigation of composite materials. Ultrasonic treatment is proposed for the optimization of the ferromagnetic materials incorporation into the liquid crystal phase

Keywords: ferromagnetic liquids, liquid crystal matrix, nanomaterials, nanocomposites, nanomagnetite.