

05;10

Модификация магнитных свойств порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в результате ультразвуковой обработки

© С.В. Столяр^{1,2}, О.А. Бажков², Р.С. Исхаков²,
Р.Н. Ярославцев^{1,2}, В.П. Ладыгина³

¹ Сибирский федеральный университет, Красноярск

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

³ Международный научный центр исследований экстремальных состояний организма при Президиуме КНЦ СО РАН, Красноярск
E-mail: stol@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 25 июля 2017 г.

Методами мессбауэровской спектроскопии и ферромагнитного резонанса изучены порошки гематита после ультразвуковой обработки в режиме кавитации в водной суспензии и в водной суспензии с органической составляющей (белок альбумин). Обнаружено формирование новой магнитной фазы после ультразвуковой обработки суспензий с альбумином. Магнитные параметры новой фазы совпадают с соответствующими параметрами металлической фазы $\alpha\text{-Fe}$.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.24.45334.16984

Акустические и теплофизические эффекты кавитации способствуют термолизу молекул воды с появлением свободных водородных связей, диспергации и гомогенизации с образованием устойчивых эмульсий, а также синтезу новых соединений [1]. Данные эффекты перспективны для новых технологических процессов в различных областях [2,3]. Формирование металлических наночастиц благородных металлов (Au,

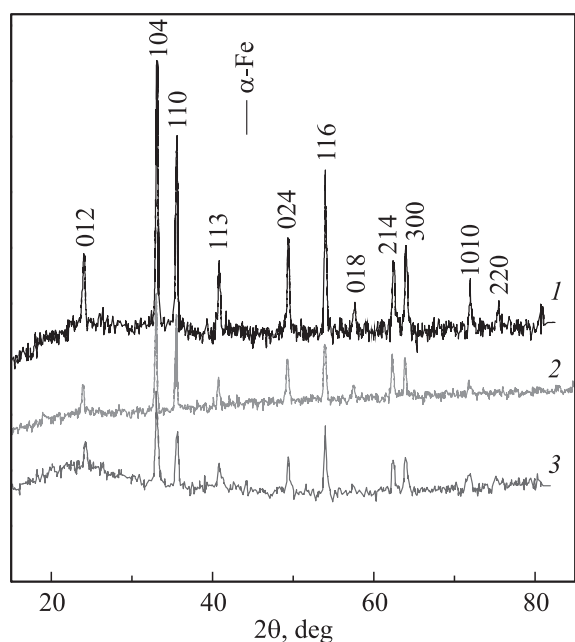


Рис. 1. Рентгенограммы исследуемых порошков гематита: 1 — исходный образец, 2 — после УЗО в водной среде, 3 — после УЗО в растворе альбумина.

Ag, Pt и Pd) в растворах их солей в процессе ультразвуковой обработки (УЗО) в режиме кавитации не требует химического восстановителя и идет с огромной скоростью [4]. О восстановлении ионов 3d-металлов сообщалось в работе [5], в которой было показано, что в результате УЗО в режиме кавитации на наносuspensionии двухвалентного оксида меди в глицериновом растворе происходит формирование одновалентного оксида меди. Нами в работе [6] было обнаружено восстановление до металлического состояния метастабильных наночастиц ферригидрита в результате УЗО в режиме кавитации в растворе белка альбумина. Ферригидрит ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) представляет собой оксигидроксид железа, характеризуется наименьшей термодинамической стабильностью среди оксидов и оксигидроксидов железа [7] и может находиться только в нанокристаллическом состоянии. В настоящей работе изучены

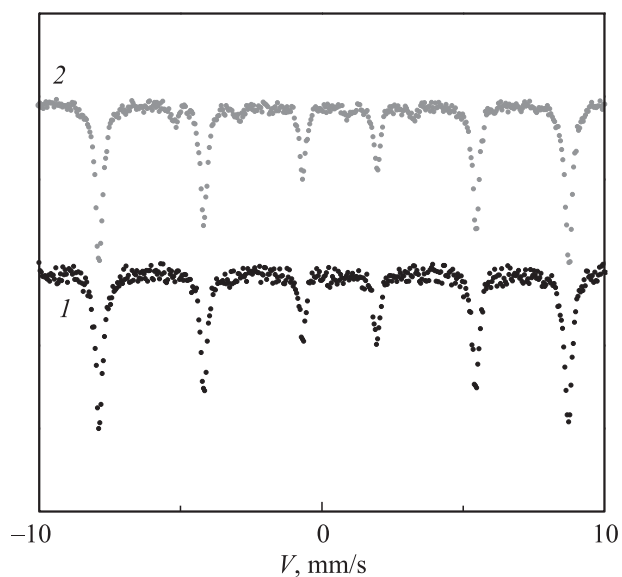


Рис. 2. Мессбауэровские спектры порошков гематита; 1 — после УЗО в воде, 2 — после УЗО в 2% растворе альбумина.

магнитные свойства порошков гематита после УЗО в воде и в растворе белка альбумина. Использование гематита обусловлено его термодинамической стабильностью и известными значениями магнитных параметров.

Обработка порошков гематита (с размерами частиц $d = 40$ nm) ультразвуком в режиме кавитации выполнялась в водной среде и в водном растворе (2%) бычьего сывороточного белка альбумина. УЗО проводилась на аппарате серии „Волна“, модель УЗТА-0,4/22-ОМ (ООО „Центр ультразвуковых технологий“, Бийск). Интенсивность ультразвукового воздействия > 10 W/cm², частота 22 kHz в течение 12 min (3×4 минуты). Рентгенограммы высушенных порошков изучались на установке „Дрон“. Длина волны рентгеновского излучения составляла $\lambda = 1.54$ Å. Мессбауэровские спектры были измерены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем с источником ⁵⁷Co(Cr) на порошковых образцах толщиной 5–10 mg/cm² по естественному

Мессбауэровские параметры наночастиц гематита (IS-изомерный химический сдвиг относительно ОЦК-Fe, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии поглощения, H — сверхтонкое поле на ядре железа, A — долевая заселенность позиции)

	IS, mm/s (± 0.005)	H , kOe (± 3)	QS, mm/s (± 0.02)	W , mm/s (± 0.02)	A (± 0.03)	Позиция
После обработки в воде	0.377	516.8	-0.426	0.272	1.000	α -Fe ₂ O ₃
После обработки в растворе альбумина	0.380 0	517 333	-0.41 0	0.27 0.21	0.929 0.071	α -Fe ₂ O ₃ α -Fe

содержанию железа. Изомерные химические сдвиги указаны относительно α -Fe. Спектры магнитного резонанса были получены на спектрометре ЭПА-2М, работающем в X-диапазоне (частота СВЧ-излучения $\nu = 9.2$ GHz) при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного порошка гематита и высушенных суспензий после УЗО в водной среде и в водном растворе альбумина. Все наблюдаемые отражения принадлежат гематиту.

На рис. 2 представлены мессбауэровские спектры изучаемых порошков гематита, характеризующиеся секстетам. Параметры мессбауэровского спектра порошка после УЗО в воде оказались идентичными соответствующим параметрам исходного порошка гематита и совпадают с литературными данными [8]. Мессбауэровский спектр порошка гематита после УЗО в режиме кавитации в растворе белка характеризовался дополнительным секстетом. Расшифровка спектра (см. таблицу) показала, что параметры сверхтонкой структуры образовавшейся после УЗО фазы в растворе альбумина характерны для α -Fe.

На рис. 3 приведены дифференциальные кривые ферромагнитного резонанса исходного порошка и высушенных порошков после ультразвуковой обработки. Для исходного образца и образца, обработанного в водной среде, резонансное поле H_p совпадает со значением внутреннего поля $H_0 = 2\pi\nu/\gamma = 3$ kOe (γ — гиромагнитное отношение, ν — частота СВЧ-излучения), что указывает на выполнение соотношения между полем анизотропии изучаемых порошков гематита $H_a(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ и внутренним полем H_0 , обусловленным используемой частотой:

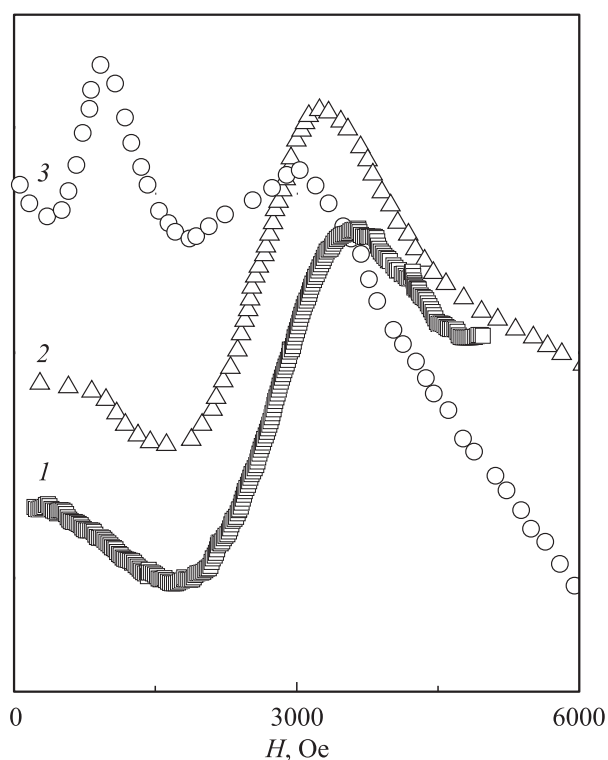


Рис. 3. Спектры ферромагнитного резонанса 1 — исходный образец, 2 — после обработки ультразвуком в водной среде, 3 — после обработки в растворе альбумина.

$H_0(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) \ll H_0$ [9]. Из рис. 3 видно, что кривая ферромагнитного резонанса высушенного порошка, обработанного в растворе альбумина, характеризуется дополнительным поглощением в малых полях при $H_p \approx 1$ кОе. Сдвиг резонансного поля магнитной фазы, формирующейся в результате кавитационной обработки, обусловлен полем анизотропии этой фазы H_a .

Согласно результатам работ [10–12], связь между H_p и H_a для порошков со сферическими частицами дается выражением $H_p = H_0(1 - (H_a/H_0)^{1.25})^{0.44}$. Поле анизотропии сформировавшейся в

результате УЗО фазы составляет ~ 2.8 kOe. Данное значение согласуется с полем анизотропии нанокристаллического α -Fe.

Таким образом, с помощью магнитных методов обнаружено формирование фазы α -Fe в водных суспензиях (2% белка — альбумина) гематита после ультразвуковой обработки в режиме кавитации. Объемная доля металлической фазы составляет 7%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 17-43-240527, а также в рамках проекта РФФИ № 16-03-00969. Работа поддержана специальной программой Министерства образования и науки РФ для Сибирского федерального университета.

Список литературы

- [1] Margulis M.A. // Ultrasonics. 1985. V. 23. Iss. 4. P. 157–169.
- [2] Булычев Н.А., Казарян М.А., Никифоров В.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 9. С. 105–110.
- [3] Савкина Р.К., Смирнов А.Б. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 4. С. 15–23.
- [4] Bang J.H., Suslick K.S. // Adv. Mater. 2010. V. 22. Iss. 10. P. 1039–1059.
- [5] Галиахметов Р.Н., Мустафин А.Г., Гарафутдинов Р.Р. // Письма о материалах. 2011. Т. 1. № 3. С. 176–178.
- [6] Столяр С.В., Баюков О.А., Ладыгина В.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 660–663.
- [7] Majzlan J., Navrotsky A., Schwertmann U. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. N 5. P. 1049–1059.
- [8] Lyubutin I.S., Lin C.R., Korzhetskiy Yu.V. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. Iss. 3. P. 034311.
- [9] Овчинников С.Г., Руденко В.В. // УФН. 2014. Т. 184. № 12. С. 1299–1318.
- [10] Sukhov A., Usadel K.D., Nowak U. // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. Iss. 1-2. P. 31–35.
- [11] Antoniak C., Lindner J., Farle M. // Europhys. Lett. 2005. V. 70. N 2. P. 250–256.
- [12] Wiedwald U., Lindner J., Spasova M. et al. // MRS Proc. 2004. V. 818. P. M1.5.1.