

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского

Серия «Биология, химия». Том 23 (62). 2010. № 3. С. 227-235.

УДК 544.47:544.344:547.56:546.215

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

*Алексашкин И.В.<sup>1</sup>, Першина Е.Д.<sup>1</sup>, Каздобин К.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, Киев, Украина*

*E-mail: aligor@rambler.ru*

Рассмотрены примеры синтеза магнитной жидкости. Решена задача синтеза устойчивых (в течение 7 лет) магнитных суспензий, изучена их структурная организация. Синтез магнитной жидкости с высокой намагниченностью и стойкостью проводился в гидрофильно-гидрофобной среде на основе магнетита и ферромагнетиков, замещенных кобальтом и медью. Показана эффективность метода синтеза, который зависит от основных параметров: рН среды, и природы анионов исходных компонентов.

**Ключевые слова:** магнитная жидкость, магнетит, ферриты, синтез, параметры среды.

### ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости (МЖ) представляют собой взвесь однодоменных микрочастиц ферро- и ферримагнетиков в жидкой среде (керосине, воде, толуоле, минеральных и кремнийорганических маслах и т.п.). В качестве магнетика используется высокодисперсное железо, ферромагнитные окислы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ферриты никеля, кобальта. Магнетит – феррит с кристаллической структурой обращенной шпинели [1].

Седиментационная устойчивость систем с магнитными частицами обеспечивается адсорбционными слоями, препятствующими сближению частиц [2]. Повышенная устойчивость осуществляется введением определенного количества стабилизатора – поверхностно-активного вещества (ПАВ). В качестве ПАВ используют вещества, состоящие из полярных органических молекул, которые создают на поверхности дисперсных частиц адсорбционно-сольватные слои [3].

Величина намагниченности насыщения зависит от размера частиц и их объемной концентрации [4], обусловленных параметрами среды: рН среды, природы магнитной компоненты. Увеличение размера частиц ограничено из-за возможности слипания частиц за счет их большого магнитного момента или нарушения условия однодоменности. В устойчивых системах обычно размер частиц

не превышает 10-15 нм. Максимальная концентрация магнитного вещества в магнитной жидкости зависит от диаметра частиц и минимально возможного расстояния между ними.

Цель данной работы – кинетические исследования, которые позволяют определить оптимальные параметры pH среды и концентрации исходных ингредиентов при синтезе магнитной жидкости.

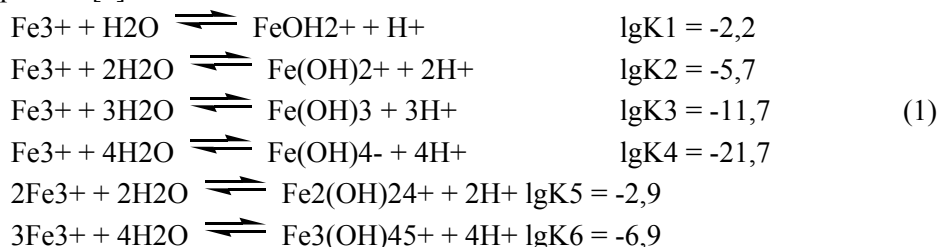
Анализ основных методов синтеза показал, что наиболее перспективными методами в целях получения устойчивых суспензий с хорошими магнитными характеристиками являются: механический метод и метод химической конденсации (табл. 1).

**Таблица 1**  
**Основные методы и технологические особенности синтеза магнитных жидкостей**

Метод синтеза	Технологические особенности синтеза	Недостатки метода	Намагниченность
Диспергирование (механический) [2]	Мокрое измельчение в шаровых мельницах в присутствии ПАВ в течение 1000 ч. Магнетит смешивался с жидкой основой.	Низкая производительность, загрязнение магнитной жидкости продуктом истирания шаров. Широкий разброс частиц по размерам	от 8 кА/м до 80 кА/м
Конденсация [2, 5]			
Карбонильная [5]	Термическое разложение карбониллов металлов, например, Fe(CO) <sub>5</sub>	Использование небольших молекул ПАВ для стабилизации приводило к агрегированию и расслоению жидкости при длительном хранении.	0,5 кА/м
Электролитическая [5]	Электролиз с вращающимся катодом, нижний слой раствор электролита, а верхний – раствор стабилизатора в жидкостеносителе	Частицы магнитных материалов имели размер 30 – 80 нм, что затрудняло их стабилизацию. Производительность метода очень низкая.	10 кА/м
Электроконденсационная [5]	Диспергирование металлов вольтовой дугой. Конденсация металлической пыли на поверхности жидкости вокруг электродов.	Устойчивость определялась от нескольких суток до нескольких недель. Размер частиц составлял от 5 до 20 нм	2 – 6 кА/м
Вакуумная [5]	Конденсация паров металлов, нагреваемых до высоких температур на поверхности стенок сосуда, в вакууме	Метод малопродуктивен и непригоден для широкомасштабного производства магнитных жидкостей	13,1 кА/м
Химическая [3, 5]	Быстрая нейтрализация при постоянном перемешивании солей двух- и трёхвалентного железа избытком водного раствора щелочи (NaOH).	Размер частиц от 2 до 20 нм. Недостаток метода - материал имеет относительно невысокую намагниченность – в три-четыре раза меньше, чем у металлов.	30 кА/м

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Для расчета активной формы существования катионов Fe(III) при разных значениях pH в водных растворах были использованы справочные данные констант гидролиза [6]:



В виду малой концентрации соли и малой вероятности образования полиядерных комплексов два последних уравнения в дальнейших расчетах не учитывались.

Уравнение материального баланса выглядит следующим образом:

$$C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] \quad [An^-] = 3C_{\text{Fe}} \tag{2}$$

Уравнение электронейтральности имеет следующий вид:

$$[An^-] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] \approx [\text{H}^+] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] \tag{3}$$

Таким образом, имеем систему из 10 уравнений с 10 переменными. Решая эту систему относительно  $[\text{Fe}^{3+}]$  и  $[\text{OH}^-]$ , получаем:

$$C_{\text{Fe}} \approx [\text{Fe}^{3+}] (1 + K_1 [\text{H}^+]^{-1} + K_2 [\text{H}^+]^{-2} + K_3 [\text{H}^+]^{-3} + K_4 [\text{H}^+]^{-4}) + 2K_5 [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{H}^+]^{-2} + 3K_6 [\text{Fe}^{3+}]^3 [\text{H}^+]^{-4} \tag{4}$$

$$3C_{\text{Fe}} + K_4 [\text{Fe}^{3+}] [\text{H}^+]^{-4} + \beta \text{H}_2\text{O} - 1 [\text{H}^+]^{-1} \approx [\text{H}^+] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2K_1 [\text{Fe}^{3+}] [\text{H}^+]^{-1} + K_2 [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{H}^+]^{-2} + 4K_5 [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{H}^+]^{-2} + 5K_6 [\text{Fe}^{3+}]^3 [\text{H}^+]^{-4} \tag{5}$$

При наличии полиядерных комплексов, содержащих более трех ионов металла, аналитическое решение невозможно. При решении данного уравнения значительную помощь может оказать удачный выбор областей преобладания частиц с последующим пренебрежением вкладом тех частиц, которые образуются в очень малом количестве (большую роль в данном случае играет значение pH). Результаты расчетов представлены в Таблице 2.

**Таблица 2**

**Мольные доли (%) различных гидроксокомплексов железа(III) в 0,001 М растворе в диапазоне pH 7÷12**

pH \ формы	7	8	9	10	11	12
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	4,58·10 <sup>-8</sup>	0	0	0	0	0
<b>FeOH<sup>2+</sup></b>	2,92·10 <sup>-3</sup>	3,13·10 <sup>-5</sup>	2,89·10 <sup>-7</sup>	1,56·10 <sup>-9</sup>	0	0
<b>Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	9,08	0,98	0,09	4,92·10 <sup>-3</sup>	8,19·10 <sup>-5</sup>	8,48·10 <sup>-9</sup>
<b>Fe(OH)<sub>3</sub></b>	<b>90,82</b>	<b>98,04</b>	<b>90,83</b>	<b>49</b>	3,83	3,97·10 <sup>-3</sup>
<b>Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	0,09	0,98	9,08	<b>50</b>	<b>96,17</b>	<b>99,66</b>

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

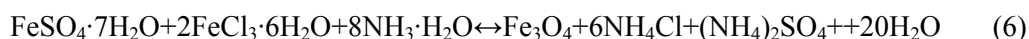
Магнетит можно рассматривать как феррит железа(II), являющийся продуктом взаимодействия слабого основания гидроксида железа(II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и слабой «железной» кислоты  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Для того чтобы эти гидроксиды могли проявить свои основные и кислотные свойства и прореагировать между собой указанным образом, среда не должна быть излишне щелочной или кислой. В сильно щелочной среде оба гидроксида ведут себя как слабые кислоты, т. е. диссоциируют с отщеплением иона водорода, что не способствует образованию магнетита.

Оптимальной является такая концентрация гидроксид-ионов (рН раствора), при которой, с одной стороны, надежно идет гидролиз солей железа(II) и железа(III) до образования их гидроксидов, но с другой стороны не подавляются основные свойства гидроксида железа(II). Оптимальным значение рН при синтезе магнитной жидкости будет диапазон 7 – 8, так как при этих значениях катионы железа(III) существуют в активной форме. Кроме того, важно наличие буферных свойств у раствора щелочи. Если раствор обладает буферными свойствами, то водородный показатель не претерпевает сильных изменений в ходе смешивания раствора солей со щелочью и в ходе реакции гидролиза. Всем этим условиям наилучшим образом соответствует водный раствор аммиака.

Для синтеза магнитной компоненты в магнитной жидкости наиболее применимы хлориды и нитраты железа, обладающие высокой способностью к гидролизу, они минимально будут влиять на образование гидроксокомплексов.

Синтез магнетита производился путем соосаждения солей двух- и трехвалентного железа избытком щелочи. Синтез ферромагнетиков, содержащих ионы меди(II) и кобальта(II) осуществлялся путем соосаждения солей двух- и трехвалентного железа и частично замещенных ионов двухвалентного железа на ионы кобальта и меди избытком водного раствора аммиака.

Происходящая при этом химическая реакция может быть выражена следующим уравнением:



Использование аммиака позволяет создать мягкие условия соосаждения оксидов, что благоприятствует протеканию реакции с образованием нанодисперсного магнетита состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ .

В случаях получения сложных ферритов ионы двухвалентного железа  $\text{Fe}^{2+}$  могут быть полностью или частично замещены ионами других металлов, но с неизменным соблюдением соотношения  $\text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Me}^{2+}) = 2 / 1$  или  $\text{Fe}^{3+} / \text{Me}^{2+} = 2 / 1$ . В таких случаях применяли соли меди ( $\text{CuCl}_2$ ), кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ).

Количественный анализ химического состава магнитной фазы показал, что соотношение компонентов в ферритах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,92}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (табл. 3).

Для определения класса полученных магнитных жидкостей – отношение к истинным жидкостям или суспензиям был проведен рентгенографический и электронномикроскопический анализ.

Таблица 3

Структура и состав исследуемых магнитных суспензий

Номер образца	Состав образца	Содержание компонентов, %	
		Cu	Co
1	$Fe_3O_4$	0,007	0,049
2	$CuFe_2O_4$	19,86	0,052
3	$Cu_{0,08}Fe_{0,92}Fe_2O_4$	1,59	0,062
4	$CoFe_2O_4$	0,008	24,35
5	$Co_{0,1}Fe_{0,9}Fe_2O_4$	0,003	3,54

По данным электронной микроскопии (рис. 1-2) структурные единицы магнитной компоненты имели сферическую форму и состояли из фуллереноподобных агрегатов оксида железа  $Fe_3O_4$ , полученных в результате контролируемой реакции обмена, и оболочки основы.

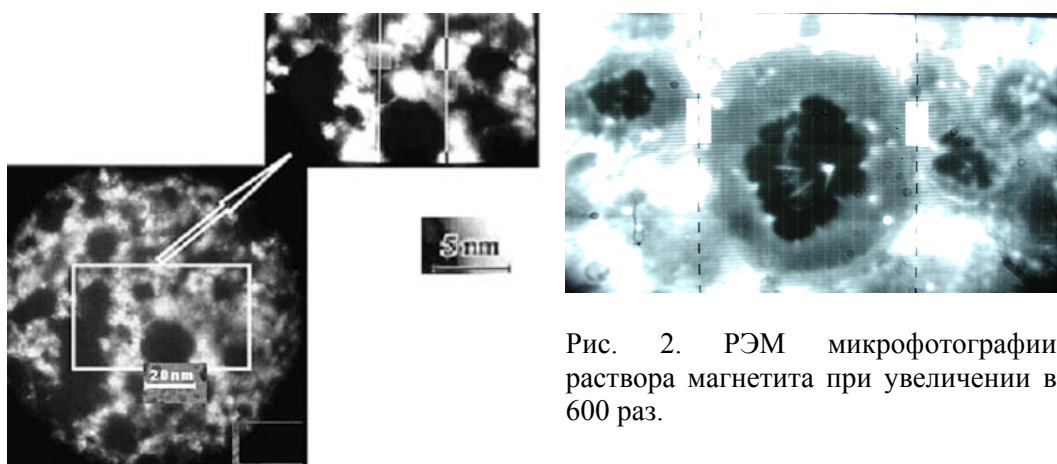


Рис. 1. Микрофотографии раствора магнетита.

Рис. 2. РЭМ микрофотографии раствора магнетита при увеличении в 600 раз.

Оболочка основы фиксируется строго между частицами магнетита, связывая их в цепочки. Такое поведение магнитных материалов возможно в случае реализации взаимодействия частица-частица при толщине оболочки растворителя, соизмеримой с размерами частиц, что возможно в случае, когда концентрация полярной фазы, содержащей ПАВ, мала. Средний размер полученных в таких условиях частиц составил от 6 до 75 нм. Распределение частиц по размерам логнормальное — за счет частичной агломерации магнетита, который является твердой фракцией в полученном образце (рис. 3-5). Из диаграмм следует, что наибольшее число частиц магнетита имеют размер 20-100 нм.

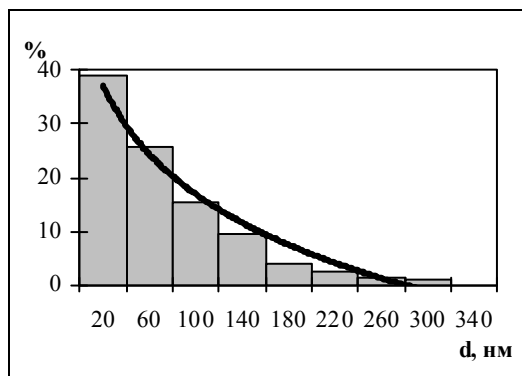


Рис. 3. Распределение частиц магнетита по размерам.

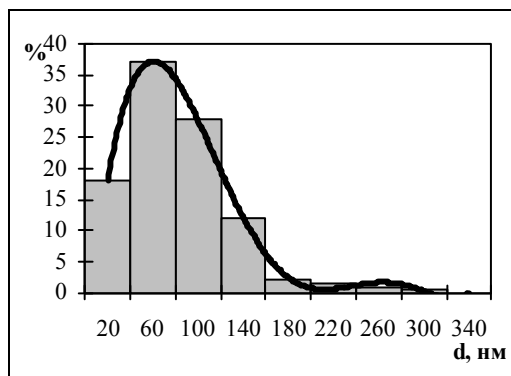


Рис. 4. Распределение частиц феррофазы  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  по размерам.

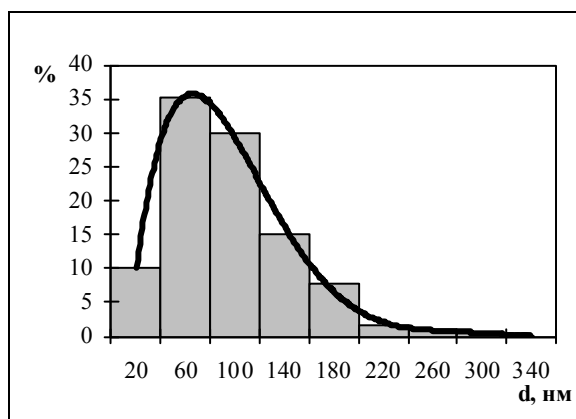


Рис. 5. Распределение частиц феррофазы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  по размерам.

Для подтверждения того, что синтезированная магнитная жидкость содержит магнетит, а не гидроксиды или другие соединения катионов железа проведен рентгенофазовый анализ.

Магнетит и  $\gamma$ -оксид железа очень похожи по структурным характеристикам. Разница заключается в плотности упаковки. Так, упаковка  $\gamma$ -оксида более плотная чем у магнетита. Отличие между ними можно обнаружить на рентгенограмме лишь в области  $74-75^\circ$  угла  $2\theta$ . У  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  межплоскостное расстояние соответствует значению  $74,105^\circ$ , а у  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  –  $74,723^\circ$ . Наличие углов Брега в областях  $35^\circ 32'$  и  $57^\circ 10'$  свидетельствует о том, что частицы имеют кубическую структуру шпинели [7]. Рентгенограммы магнетита и феррита меди после хранения магнитной жидкости в течение 7 лет представлены на Рис. 6-7.

Образец: 1

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0
1	30.34	2.9465	722.79
2	32.62	2.7452	632.84
3	35.46	2.5318	995.38
4	35.73	2.5131	977.88
5	43.19	2.0948	585.54
6	53.59	1.7101	588.29
7	57.26	1.6091	603.61

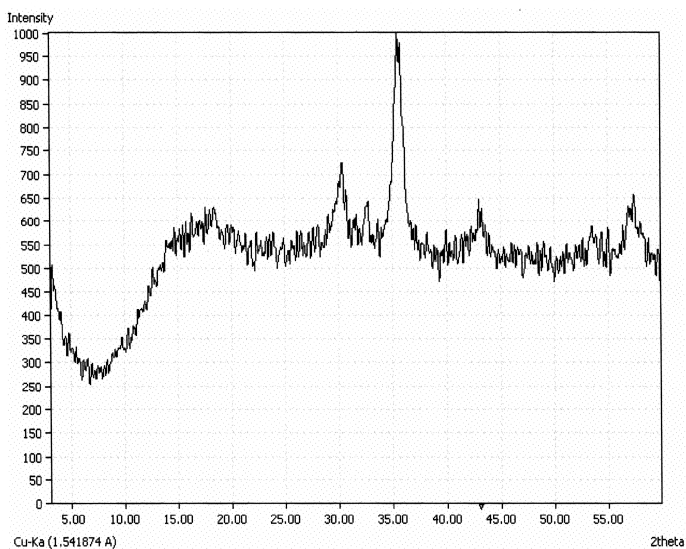


Рис. 6. Рентгенофазовый спектр образца магнетита через 7 лет после синтеза магнитной жидкости.

Образец: 2

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0
1	30.17	2.9619	704.79
2	35.64	2.5190	999.59
3	43.21	2.0940	598.60
4	57.23	1.6098	660.44

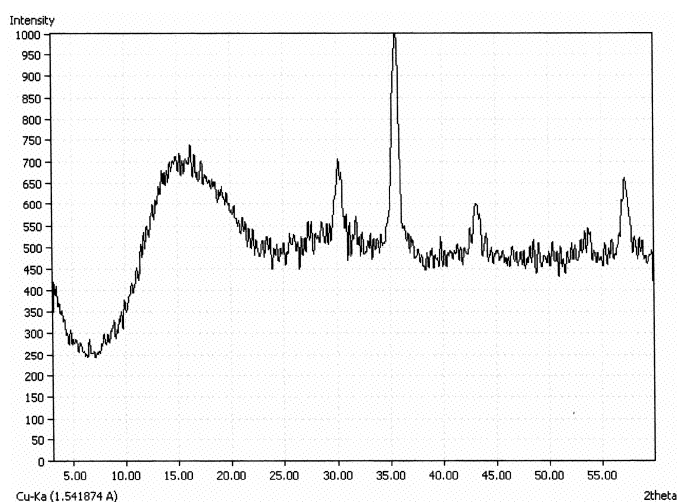


Рис. 7. Рентгенофазовый спектр образца  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  через 7 лет после синтеза магнитной жидкости.

При старении магнитной жидкости происходит накопление аморфной компоненты, что связано с частичным окислением ионов железа(II), входящих в состав магнитной фазы. Рентгенофазовый анализ показал, что в обоих образцах не

содержится чистой фазы магнетита, а присутствуют еще и другие модификации оксидов железа.

Для подтверждения наличия остатков связанной воды в ферромагнитной жидкости на органической основе было проведено дериватографическое исследование, которое показало, что основная потеря массы образца (93 % от общей  $\Delta m$ ) происходит в интервале температур 150-500°C, где наблюдаются сильные экзоэффекты с максимумами при температурах около 260, 300 и 400 °С, соответствующие процессу окисления олеиновой кислоты и продуктов ее разложения. Экзоэффектам предшествует слабый эндоэффект, который связан с испарением остатка воды (до 7% от общей потери массы), содержащегося в магнитной жидкости. Слабый экзоэффект, не сопровождающийся потерей массы, который можно отнести к фазовому переходу  $Fe_3O_4$  в  $\alpha-Fe_2O_3$  наблюдается при 580°C.

Наличие агрегатов сложной формы в полученной жидкости связано не только с различием в размерах и составе частиц, но и со структурой границы бензол – вода, при малых концентрациях воды в образце. При наличии гидрофобной поверхности раздела (бензол-вода) и магнитного поля возрастает вероятность безреагентного сдвига ионогенных групп кластера воды ( $H^+$  или  $OH^-$ ), вызванного его деформацией в магнитном поле [8] магнетита и маггемита ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), образовавшегося вместе с магнетитом ( $Fe_3O_4$ ) в результате процессов окисления, что приводит к более жесткой координации ПАВ у поверхности магнетита. Такие эффекты приводят к появлению структур типа ядро-оболочка, превышающих по своим размерам структурные единицы твердой фазы (рис. 1). Причем подобная структура сохраняется и в образующихся агрегатах, что подтверждается результатами микросъемки (рис. 2) при большем разрешении.

## ВЫВОД

В работе предложен метод синтеза магнитной жидкости с высокой намагниченностью и стойкостью в гидрофильно-гидрофобной среде на основе магнетита и ферромагнетиков, замещенных кобальтом и медью. Показана эффективность метода синтеза зависящего от основных параметров: pH среды и природы анионов.

Размер частиц, геометрическая структура и распределение электронной плотности в молекулах, формирующих оболочку магнетита, являются факторами, которые определяют как характер их взаимодействий с бензолом, так и агрегативные свойства растворов в целом.

## Список литературы

1. Шаскольская М.П. Кристаллография / Шаскольская М.П. – М.: Высш. шк., 1984. – 376 с.
2. Берковский Б.М. Магнитные жидкости / Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
3. Бибик Е.Е. Приготовление феррожидкостей / Е.Е. Бибик // Коллоидный журнал. – 1973. – Т.35, №6. – С. 1141.
4. Глебов А.Н. Магнетохимия: магнитные свойства и строение веществ / А.Н. Глебов, А.Р. Буданов // Сорский образовательный журнал. – 1997. – №7. – С. 44–51.



5. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов [и др.] // Успехи химии. – 2005. – № 74(6). – С. 539–574.
6. Батлер Дж. Ионные равновесия. Пер. с англ. / Батлер Дж. – Л.: Химия, 1973. – 448 с.
7. Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке / Д.В. Толочко, Ч.-Дж. Чой Ли, Д. Ким [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, № 18. – С. 30–36
8. Самоорганизация слоя магнитной жидкости в сильных электрических полях / В.М. Кожевников, И.Ю. Чуенкова, М.И. Данилов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т.31, вып.21. – С.64–67.

**Алексашкін І.В. Оптимізація умов синтезу магнітної рідини / І.В. Алексашкін, К.Д. Першина, К.О. Каздобін // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62), № 3. – С. 227-235.**

Робота присвячена розробці методу синтезу магнітної рідини. Розв'язано задачу синтезу стійких (протягом 7 років) магнітних суспензій, вивчена їх структурна організація. Синтез магнітної рідини з високою намагніченістю і стійкістю проводився в гідрофільно-гідрофобнм середовищі на основі магнетиту і феромагнетиків, заміщених кобальтом і міддю. Показано ефективність методу синтезу, який залежить від основних параметрів: рН середовища, і природа аніонів вихідних компонентів.

**Ключові слова:** магнітна рідина, магнетит, фериті, синтез.

**Aleksashkin I.V. Optimization of synthesis magnetic fluid / I.V. Aleksashkin, K.D. Pershina, K.A. Kazdobin // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – Vol. 23 (62), No. 3. – P. 227-235.**

Is devoted to developing methods of synthesis of magnetic fluid. The problem of synthesis stable (within 7 years) of magnetic suspensions, studied their structural organization. Synthesis of magnetic fluid with a high magnetization and resistance was carried out in hydrophilic-hydrophobic environment on the basis of magnetite and ferro-substituted cobalt and copper. The efficiency of the synthesis method, which depends on the basic parameters: pH, and the nature of the anions of the initial components.

**Keywords:** magnetic fluid, magnetite, synthesis.

*Поступила в редакцію 18.09.2010 г.*