

Анализ структуры водных феррожидкостей методом малоуглового нейтронного рассеяния

© В.И. Петренко^{*,**}, В.Л. Аксенов^{*,***}, М.В. Авдеев^{*}, Л.А. Булавин^{**}, L. Rosta^{****},
L. Vekas^{*****}, V.M. Garamus^{*****}, R. Willumeit^{*****}

* Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Московская обл., Россия

** Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина

*** Российский научный центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

**** Research Institute for Solid State Physics and Optics,
Budapest, Hungary

***** Center for Fundamental and Advanced Technical Research, Romanian Academy of Sciences,
Timisoara Division, Romania

***** GKSS Research Centre,
Geesthacht, Germany

E-mail: vip@hf.jinr.ru

Методом малоуглового рассеяния нейтронов проведено сравнение структур ряда водных магнитных жидкостей, стабилизированных различными комбинациями поверхностно-активных веществ. Определены функции распределения по размерам коллоидных частиц в водной среде. Из сравнения с данными электронной микроскопии получена информация о степени кластеризации магнитных наночастиц. Выявлены комбинации поверхностно-активных веществ, приводящие к наименьшей кластеризации.

Работа выполнена в рамках проекта Сообщество Гельмгольца Германии–РФФИ „Совместные исследования группы“ (HRJRG-016).

1. Введение

Магнитные жидкости (феррожидкости) представляют собой коллоидные растворы магнитных материалов, стабилизированных добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Исследование феррожидкостей представляет интерес для технических [1] и медицинских [2] приложений. Отличительная черта магнитных жидкостей — совмещение свойств обычных жидкостей с суперпарамагнитными свойствами. Вариация состава магнитных жидкостей дает возможность расширить область применения феррожидкостей [2,3]. В частности, перспективы использования магнитных жидкостей в медицинских целях связаны с развитием синтеза высокостабильных систем. В отличие от классических феррожидкостей на основе неполярных органических растворителей, где достаточно покрытия магнитных наночастиц одним слоем ПАВ (хемосорбция полярных голов на поверхности магнитного материала), стабильные водные магнитные жидкости сложно синтезировать. В целом, это связано с тем, что существует конкуренция между хемосорбцией полярных голов ПАВ и растворением их в полярном растворителе. Одним из направлений повышения стабильности водных магнитных жидкостей является создание второго стабилизирующего слоя на основе физической адсорбции хвостов ПАВ (см., например, [4,5]). Такая процедура требует избытка свободного ПАВ в растворах, что вызывает появление мицелл, также отрицательно влияющих на стабилизацию магнитных частиц. В отличие от зарядовой

стабилизации водных магнитных жидкостей [6] в данном случае стабилизация преимущественно стерическая (за счет увеличения среднего расстояния между частицами и снижения энергии диполь-дипольного взаимодействия). В настоящей работе в рамках развития данного направления с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) были получены и проанализированы структурные параметры водных магнитных жидкостей, стабилизированных различными комбинациями ПАВ.

2. Эксперимент

Феррожидкости были синтезированы в Центре фундаментальных и прикладных технических исследований (Тимишоара, Румыния) с использованием недавно развитой методики [7]. Водные феррожидкости были получены путем диспергирования наночастиц магнетита, образовавшегося в ходе реакции конденсации солей двух- и трехвалентного железа и кобальта, и при добавлении в раствор избытка ПАВ (одного или двух видов). Информация об исследуемых магнитных жидкостях представлена в таблице. Условно их можно разделить на две группы. В первой группе (системы № 1–3 в таблице) в стабилизации использовалась додецилбензолсульфоновая (ДБС) кислота. Во второй группе (системы № 4–6 в таблице) в стабилизации использовались монокарбоксильные кислоты, включая олеиновую кислоту (ОК), миристиновую кислоту (МК) и лауриновую кислоту (ЛК). Полученные концентрации

Характеристики исследуемых водных феррожидкостей

№ п/п	Магнитный материал	Стабилизирующие слои	Намагниченность насыщения, G	Объемная доля магнитного материала	Плотность, g/cm ³
1	CoFe ₂ O ₄	ДБС + ДБС	70	0.0165	1.066
2	Fe ₃ O ₄	ДБС + ДБС	55	0.0160	1.066
3	Fe ₃ O ₄	МК + ДБС	128	0.030	1.125
4	Fe ₃ O ₄	ОК + ОК	50	0.0125	1.051
5	Fe ₃ O ₄	МК + МК	30	0.003	1.026
6	Fe ₃ O ₄	ЛК + ЛК	100	0.024	1.101

частиц, диспергированных в водную основу, соответствуют довольно устойчивому состоянию (по крайней мере в течение трех месяцев после приготовления) данных систем. Образцы никак не модифицировались перед экспериментами. Целью экспериментов было качественное сравнение структуры устойчивых феррожидкостей, приготовленных методом [7], в стабилизации которых использовались разные ПАВ.

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов были выполнены на установке Yellow Submarine (Budapest Neutron Center, BNC, Hungary) и установке SANS-1 (GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany). Измерялось дифференциальное сечение рассеяния на единицу объема образца (интенсивность рассеяния) как функция модуля вектора рассеяния $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, где λ — длина волны нейтрона и θ — угол рассеяния. На установке Yellow Submarine были использованы фиксированные длины волн нейтронов $\lambda = 0.386$ и 1.2 nm (монохроматизация $\Delta\lambda/\lambda = 20\%$) и расстояния образец–детектор, равные 1.3 и 5.6 m (размер детектора 64×64 cm, разрешение 1×1 cm), для получения экспериментальной кривой в диапазоне векторов рассеяния $q = 0.05 - 4$ nm⁻¹. На установке SANS-1 измерения проводились на длине волны 0.81 nm (монохроматизация $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$) и для серии расстояний образец–детектор от 0.7 до 9 m (размер детектора 55×55 cm, разрешение 0.7×0.7 cm). Таким образом, измерения проводились в диапазоне по вектору рассеяния q от 0.04 до 2 nm⁻¹. Измерения проводились при температуре 25°C . После поправки на фоновое рассеяние, вычета рассеяния на буфере (вода) и пустой кювете была выполнена калибровка на рассеяния от 1 nm водного образца согласно работе [8].

3. Результаты и их обсуждение

Экспериментальные кривые МУРН для исследуемых систем представлены на рис. 1, *a* и 2, *a*. Учитывая тот факт, что плотности длины рассеяния (ПДР) для воды и используемых ПАВ близки (соответственно $0.56 \cdot 10^{10}$ cm⁻² и $0.1 \cdot 10^{10}$ cm⁻²), контраст в системе определяется преимущественно рассеянием на магнетите (ПДР $6.9 \cdot 10^{10}$ cm⁻²). Также важным фактором является то, что в системах на основе недейтерирован-

ных жидких носителей можно пренебречь магнитным рассеянием нейтронов [9,10].

Прямое моделирование кривых рассеяния с использованием формфактора отдельных невзаимодействующих сферических частиц и учетом функции распределения частиц логнормального вида (которое обычно используется на практике) не дает надежных результатов, что свидетельствует о существенной полидисперсности частиц в исследуемых системах. Это наглядно подтверждает и представление Гинье для начальных участков кривых, показанное на вставках к рис. 1, *a* и 2, *a*. Как видно, выделить надежным и однозначным образом линейные зависимости на экспериментальных данных не представляется возможным. Наименьшие отклонения от линейного приближения в данном представлении наблюдаются для системы № 6 (см. вставку к рис. 2, *a*), для которого получаем радиус инерции $R_g = 5.8 \pm 0.2$ nm. Однако комбинация $R_g q_{\max} \sim 2$ для интервала по q , используемого в приближении, свидетельствует о возможности значительной (до 100%) систематической ошибки [11].

Для оценки функции распределения по размерам диспергированных магнитных частиц далее используем косвенное Фурье-преобразование, выполняемое с помощью программы GNOM [12]. Как результат получаем функцию [12]

$$D_V(R) = D_N(R)V, \quad (1)$$

где $D_N(R)$ — функция плотности распределения по радиусу частиц, а V — объем частицы. Выбор данной функции для анализа объясняется меньшей чувствительностью косвенного Фурье-преобразования к обрыву при малых радиусах, что имеет место в реальных системах.

Полученные функции $D_V(R)$ для жидкостей со стабилизацией кислотой ДБС (системы № 1, 2) представлены на рис. 1, *b*. Видно, что в обоих случаях имеют место два пика со средними радиусами около $6, 13.5$ nm для системы № 1 и $6, 15$ nm для системы № 2. Пики слева соответствуют отдельным частицам магнитных материалов со значительной полидисперсностью (соответственно 50 и 30% для систем № 1 и 2). Следует отметить тот факт, что данные пики сильно отличаются от логнормального вида, характерного для магнитных наночастиц. Можно предположить, что причиной этого является небольшая первичная агрегация диспергируемых частиц

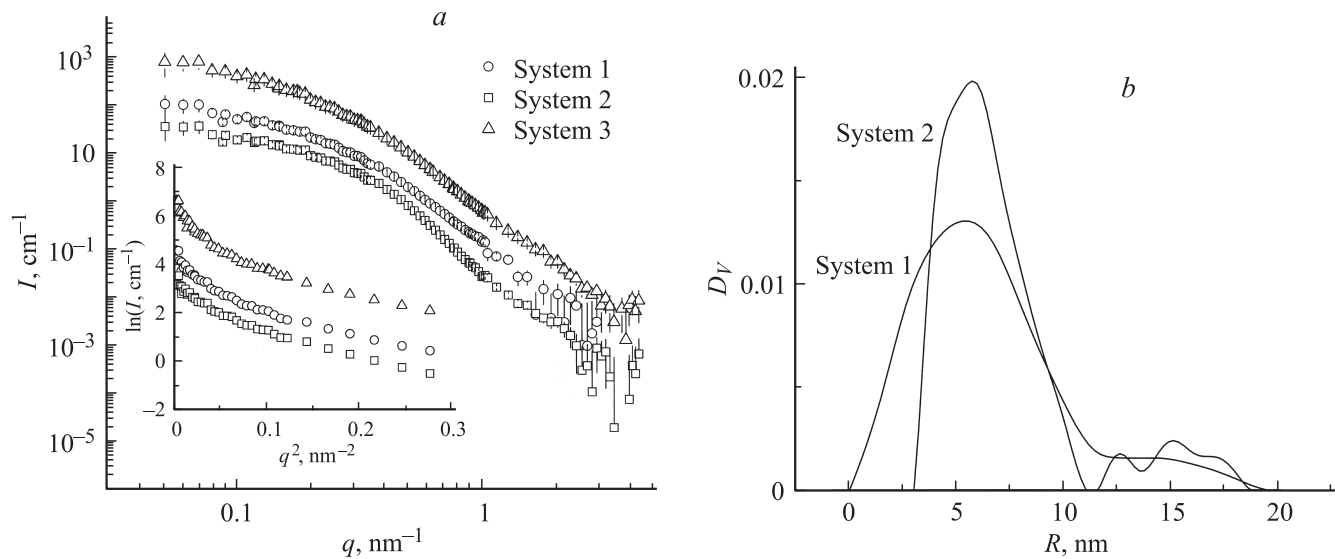


Рис. 1. *a)* Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для систем № 1–3 (см. таблицу) в двойном логарифмическом масштабе. На вставке показаны соответствующие графики Гинье. *b)* Восстановленные из данных МУРН функции распределения частиц, по размерам для систем № 1 и 2.

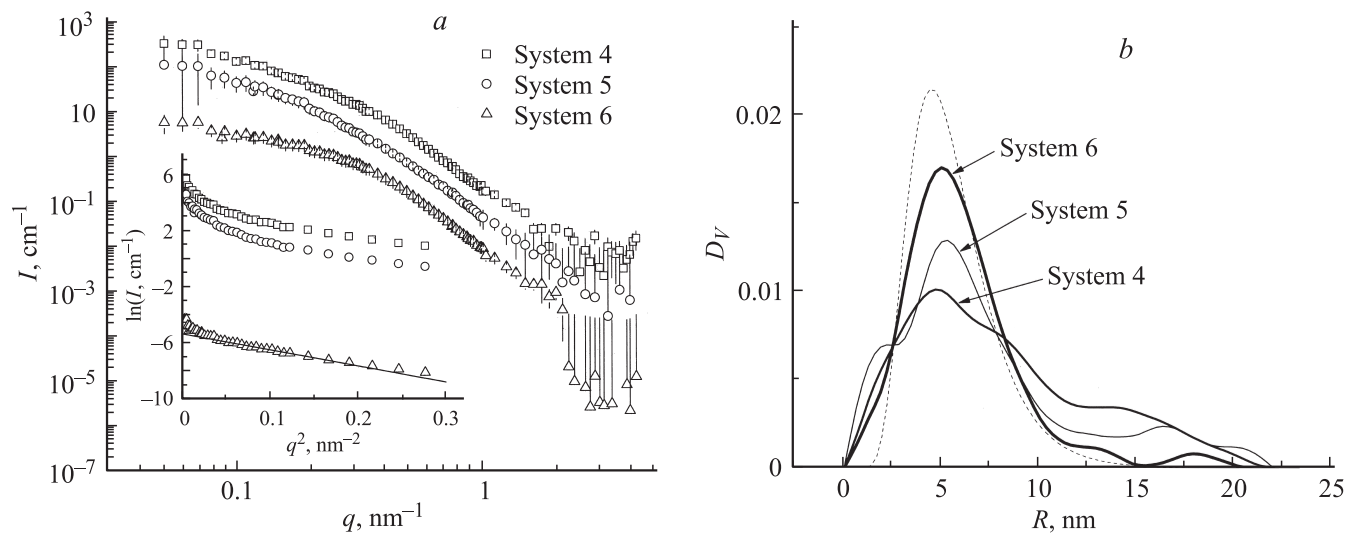


Рис. 2. *a)* Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для систем № 4–6 (см. таблицу) в двойном логарифмическом масштабе. Для наглядности кривая для системы № 6 поделена на 25. На вставке показаны соответствующие графики Гинье. Линия показывает приближение Гинье для системы № 6. *b)* Восстановленные из данных МУРН функции распределения частиц, по размерам для систем № 4–6. Штриховой линией показано модельное распределение частиц наномангнетита по размерам на основе данных просвечивающей электронной микроскопии [14].

(число агрегации до или порядка 10), что характерно для водных магнитных жидкостей с двойной стабилизацией, изученных ранее [9,13]. Пики справа отвечают кластерам частиц. Из оценки площади под пиками определяем отношение объемных долей магнитных частиц в кластерах, которое составляет менее 10%. Такое количество кластеров не может сильно влиять на режим Гинье, из чего следует, что главной причиной отсутствия режима Гинье на кривых в рассматриваемых случаях является сильная полидисперсность частиц феррожидкостей. Для системы № 3 кластерная организация оказывается сложнее, чем

для двух предыдущих случаев. Восстановить надежно функцию $D_V(R)$ не удастся, что свидетельствует о более широком распределении отдельных частиц и кластеров по размерам.

Для систем № 4–6, где для образования двойного слоя вокруг магнитных наночастиц используются монокарбоксильные кислоты, для полученных функций $D_V(R)$ (рис. 2, *b*) также можно выделить компоненты, соответствующие отдельным частицам и их кластерам. В отличие от предыдущих случаев левые пики на $D_V(R)$ для отдельных частиц более близки к логонормальному

виду. На рис. 2, *b* они сравниваются с модельной функцией, рассчитанной согласно данным просвечивающей электронной микроскопии [14] для отдельных наночастиц магнетита со средним радиусом 3.7 nm и стандартным отклонением 1.5 nm (полидисперсность 40%). Из трех систем наиболее близка к распределению $D_V(R)$ по отдельным частицам система № 6 с двойной стабилизацией лауриновой кислотой. В этом случае четко выделяется небольшой пик, соответствующий кластерам со средним радиусом 18 nm. Объемная доля кластеров из площади пика не превышает 5% от общего объема диспергированных частиц. Для систем № 4, 5 кластерные пики размазаны. Качественно можно сказать, что их радиус распределен в диапазоне 10–20 nm. При этом видно, что доля кластеров значительно больше в системе № 4. Следует отметить, что кластеры в этих системах отличаются от фрактальных образований, наблюдавшихся ранее в водных феррожидкостях и характеризуются степенным спадом интенсивности рассеяния при малых q [9,13]. В представленных данных такой зависимости не наблюдается.

Объемная доля частиц в образцах (с учетом оболочки ПАВ) не превышает 5%. Это позволяет считать влияние концентрации на рассеяние малым, тем более если принять во внимание, что часть частиц находится в кластерах (т. е. эффективное взаимодействие между отдельными частицами уменьшается). Малость эффекта концентрации подтверждается тем фактом, что рассеяние на отдельных частицах в системе № 6 со сравнительно высокой объемной долей магнетита дает $D_V(R)$, близкую к расчетной функции, соответствующей невзаимодействующим частицам.

4. Заключение

При анализе структурных параметров водных магнитных жидкостей с двойной стабилизацией, приготовленных методом [7], по данным МУРН можно сделать вывод, что в случае использования додецилбензолсульфоновой кислоты при стабилизации различных магнитных материалов в феррожидкостях имеет место нетипичная для магнитных наночастиц функция распределения по размерам (средний радиус 6 nm), отличающаяся от логнормального вида. При этом следует отметить большую (до 50% и более) полидисперсность частиц. Объемная доля частиц в кластерах для данных систем составляет около 10%.

Использование в процессе стабилизации монокарбоксильных кислот приводит к диспергированию в воду отдельных частиц магнетита с типичным распределением по размеру (средний радиус 3.7 nm, полидисперсность 40%), совпадающим с таковым для магнетита, который образуется в ходе реакции конденсации. Некоторая часть магнитных частиц находится в кластерах с характерными радиусами в диапазоне 10–20 nm в зависимости от используемой кислоты. Из исследуе-

мых кислот наилучшими стабилизирующими свойствами обладает лауриновая кислота (двенадцать СН-групп); объемная доля кластеров в данном случае составляет всего 5%. Настоящая работа указывает на перспективность использования монокарбоксильных кислот в создании высокостабильных магнитных жидкостей на водной основе. Важным аспектом данных исследований является также биосовместимость таких кислот, что открывает возможности применения изучаемых магнитных жидкостей в биомедицинских приложениях.

Список литературы

- [1] Magnetic fluids and applications handbook / Ed. B. Berkoski. Beggel House, N.Y. (1996). 350 p.
- [2] Proc. of the 7th Int. Conf. on the scientific and clinical applications of magnetic carriers / Eds U. Häfeli, M. Zborowski. J. Magn. Magn. Mater. **321**, 13356 (2009).
- [3] 12-я Междунар. Плесская конф. по магнитным жидкостям. Сб. науч. тр. / Под ред. Ю.Б. Казакова. Иваново (2006). 439 с.
- [4] D. Bica, L. Vekas, M.V. Avdeev, M. Balasoïu, O. Marinica, F.D. Stoian, D. Susan-Resiga, G. török, L. Rosta. Prog. Colloids Polimer Sci. **125**, 1 (2004).
- [5] L. Vekas, M.V. Avdeev, D. Bica. In: Nanoscience in biomedicine / Ed. Dongly Shi. Springer-Verlag (2008). Ch. 25. P. 645.
- [6] E. Dubois, R. Perzynski, F. Boue, V. Vabuil. Langmuir **16**, 5617 (2000).
- [7] D. Bica, L. Vekas, M.V. Avdeev, O. Marinica, V. Socoliuc, M. Balasoïu, V.M. Garamus. J. Magn. Magn. Mater. **311**, 17 (2007).
- [8] B. Jacrot. Rep. Prog. Phys. **39**, 911 (1976).
- [9] M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, M. Balasoïu, V.M. Garamus, A. Schreyer, Gy. Török, L. Rosta, D. Bica, L. Vékás. J. Colloid Interface Sci. **295**, 100 (2006).
- [10] F. Gazeau, E. Dubois, F. Boue, R. Perzynski. J. Phys.: Cond. Matter **15**, S1305 (2003).
- [11] Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 280 с.
- [12] D.I. Svergun. J. Appl. Cryst. **25**, 495 (1992).
- [13] М. Балашою, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов. Кристаллография **52**, 551 (2007).
- [14] M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vekas, V.I. Petrenko, V.M. Garamus, R. Turcu, B. Mucha, A. Schuster, K. Lamszus, R. Willumeit. In: 7th Int. Conf. on the scientific and clinical applications of magnetic carrier. Book of abstracts. Vancouver (2008). P. 37.