

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Df, 75.47.Lx, 75.75.Cd, 81.07.Wx, 81.20.Fw, 82.70.Gg

Влияние особенностей синтеза наночастиц (La,Sr)MnO₃ на их свойства

С. А. Солопан, А. В. Еленич, А. И. Товстолыткин*, А. Г. Белоус

*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34,
03142 Киев, Украина*

**Институт магнетизма НАН и МОН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36^б,
03142 Киев, Украина*

Синтезированы ферромагнитные наноразмерные частицы на основе твёрдых растворов манганита лантана–стронция осаждением из неводных растворов, из микроэмульсий и золь–гель-методом. Показана возможность управления агрегатной формой частиц, которые образуются во время синтеза. Изучены магнитные свойства синтезированных наноразмерных частиц в широком диапазоне температур и магнитных полей.

Синтезовано феромагнетні нанорозмірні частинки на основі твердих розчинів манганітів лантану–стронцію осадженням з неводних розчинів, з мікроемульсій та золь–гель-методом. Показано можливість керування агрегатною формою частинок, які утворюються під час синтезу. Вивчено магнетні властивості синтезованих нанорозмірних частинок у широкому діапазоні температур та магнетних полів.

Ferromagnetic nanoparticles of lanthanum–strontium manganite solid solutions are synthesized by precipitation from non-aqueous solutions or from microemulsions and by sol–gel method. The possibility of controlling the aggregate shape of particles during their synthesis is shown. The magnetic properties of the synthesized nanoparticles are studied in wide ranges of temperatures and magnetic fields.

Ключевые слова: ферромагнитные материалы, золь–гель-синтез, гипертермия, магнитные жидкости, наноразмерные частицы.

(Получено 22 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день, значительный научный интерес вызывают исследования посвящённые синтезу слабоагломерированных наночастиц ферромагнитных материалов, в том числе и манганитов лантана стронция ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) которые могут найти различное применение, в частности: в медицине [1, , , , 6], при создании толстых плёнок [7, 8], разработке левосторонних сред [9, 10], и др. В частности, особое внимание вызывают процессы самоорганизации наночастиц при их синтезе, что обусловлено несколькими причинами. Во-первых, самоорганизация частиц может влиять на свойства материалов синтезированных на их основе. Это может приводить как к снижению, так и к повышению свойств, даже к проявлению новых и часто неожиданных свойств. Во-вторых, понимание закономерностей, протекающих при самоорганизации наноразмерных объектов, позволяет управлять их свойствами и может влиять на их широкое практическое применение.

Необходимо также отметить, что на сегодняшний день существует большое количество методов получения данных материалов. Однако в последнее время особое внимание привлекают методы получения наночастиц в средах, которые препятствуют взаимодействию наночастиц в процессе синтеза. Поэтому целью данной работы был синтез слабоагломерированных наночастиц манганитов лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, в частности, из неводных растворов, микроэмульсии и золь-гель-методом, изучение химических процессов, протекающих при синтезе, а также их влияние на физико-химические свойства.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы твёрдого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ были синтезированы методом осаждения из неводных растворов, осаждением из микроэмульсий, а также золь-гель-методом. В качестве исходных реагентов при синтезе наночастиц использовали водорастворимые соли металлов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

Синтез методом осаждения из неводных растворов выполняли в атмосфере аргона согласно методикам, описанным в работах [11, , 13]. В качестве неводного растворителя при синтезе использовали диэтиленгликоль.

Синтез методом осаждения из микроэмульсий выполняли в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. Для синтеза было выбрано два типа микроэмульсий на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) и оксиэтилированного алкилфенола (Triton X-100). В качестве масляной фазы при создании микроэмульсий использовали циклогек-

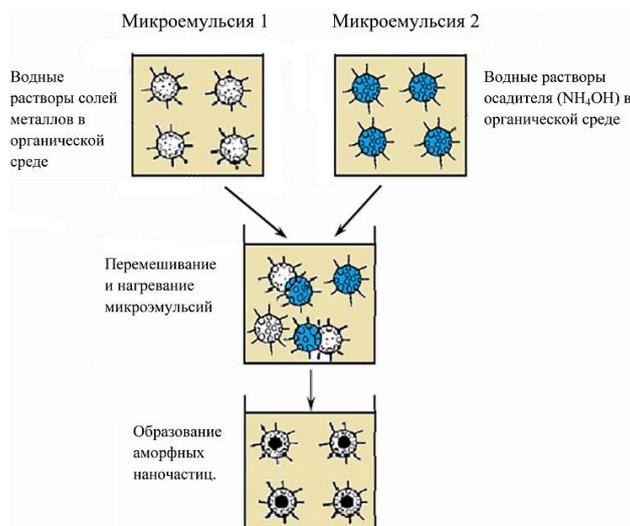


Рис. 1. Общая схема синтеза наночастиц методом осаждения из растворов микроэмульсий.

сан квалификации «х.ч.», как ко-ПАВ использовали бутиловый спирт квалификации «ч.д.а.». Соотношение компонентов при создании микроэмульсий подбирали в соответствии с методиками, описанными в работах [14, 17]. Исходные компоненты подбирались в определённом массовом соотношении для получения прозрачной микроэмульсии. В соответствии со схемой синтеза рис. 1 микроэмульсии солей металлов и осадителя одновременно сливали в течение 1 часа и подвергали интенсивному перемешиванию на магнитной мешалке с нагревом до $70^\circ C$ в течение 3 часов. Последующие действия выполняли в соответствии со схемой синтеза, представленной на рис. 1.

Синтез наночастиц $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ золь-гель-методом выполняли согласно методике, описанной в работе [18], в широком диапазоне $pH = 1,5-9$ растворов. Термообработку полученных порошков «прекурсоров» выполняли в интервале температур $400-1100^\circ C$ в тиглях из Al_2O_3 в воздушной атмосфере на протяжении 2–4 часов [19].

Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение) в интервале $2\theta = 10-150^\circ$. Измерения магнитных характеристик (намагниченность насыщения, магнитный момент, температура блокировки) выполняли на вибрационном магнитометре SQUID (фирма производитель Quantum Design) в области температур $10-300 K$. Изотермические петли магнитного гистерезиса были измерены при 10 и 300 K в магнитном поле, от -30 до $+30$ кЭ. Температурные зависимости намагниченности измеряли в магнитном поле $H_{measur} = 20$ кЭ после охлаждения в нулевом маг-

нитном поле (ZFC) и в поле $H = H_{\text{measur}}$ (FC).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе наночастиц $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ методом осаждения из неводных растворов на основании экспериментальных данных и анализа литературы [11, 20, 21] было установлено, что при смешивании раствора диэтиленгликоля с растворами солей исходных металлов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ происходит образование комплексов соответствующих металлов рис. 2 (реакция 1). При добавлении раствора NaOH происходит ослабление $-\text{O}-\text{H}$ связей спиртовых групп гликоля, в результате чего отщепляются протоны водорода, образуя анионные комплексы металлов в соответствии с реакцией 2 (рис. 2). Интенсивное перемешивание полученной смеси при комнатной температуре приводит к началу реакции гидролиза в присутствии небольшого количества воды. Однако этот процесс равновесный и только изменение температуры влияет на смещение равновесия реакции в сторону образования порошка реакция 3 (рис. 2). При повышении температуры реакционной смеси возрастает скорость образования зародышей кристаллизации. При достижении температуры системы 200°C и выдерживании в течение некоторого периода времени происходит равномерное укрупнение наночастиц, которое может быть остановлено в любой момент, прекращая про-

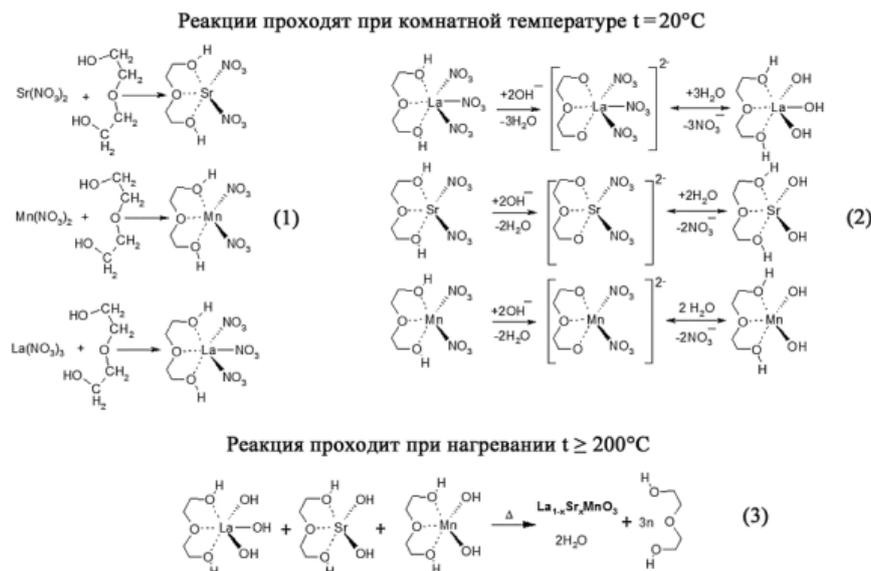


Рис. 2. Схема реакций при синтезе наночастиц методом осаждения из неводных растворов.

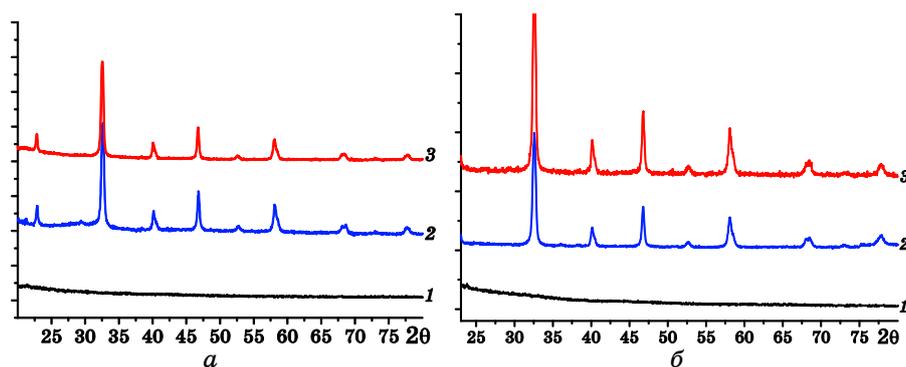


Рис. 3. Рентгенограммы порошков прекурсоров, полученных методом осаждения из неводных растворов (*а*) и осаждения из растворов микроэмульсий (*б*). Температура термообработки: 1 — 200°C, 2 — 600°C, 3 — 800°C.

цесс нагревания. Полученный после синтеза при 200°C порошок прекурсора высушивали и выполняли рентгенофазовые исследования. Данные рентгенофазового анализа полученных образцов представлены на рис. 3, *а*. Как видно из приведённых графиков при температуре выполнения синтеза 200°C происходит образование аморфного осадка (рис. 3, *а*, кривая 1). При последующем нагревании порошка до температуры 600°C наблюдается образование кристаллической структуры. Полученные частицы являются полностью кристаллическими и однофазными, на что указывают данные рентгенофазового анализа рис. 3, *а*.

Для синтеза наночастиц $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ методом осаждения из микроэмульсий было выбрано два типа микроэмульсий на основе поверхностно-активных веществ цетилтриметиламмоний бромида и Triton X-100. Это связано с различной природой ПАВ и возможностью управления размерами частиц во время синтеза, согласно литературным данным [14]. Как показали результаты рентгенофазовых исследований, полученный осадок является аморфным (рис. 3, *б*, кривая 1). В то же время при дополнительной термообработке полученного аморфного осадка в диапазоне температур 200–800°C было установлено, что независимо от поверхностно-активного вещества, на основе которого создавали микроэмульсии, образование однофазного кристаллического продукта происходит после термообработки при температуре 600°C. При этом полученные частицы являются полностью кристаллическими и однофазными, на что указывают данные рентгенофазового анализа рис. 3, *б*.

При синтезе наночастиц $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ золь-гель-методом было установлено, что образование кристаллических однофазных порошков происходит при температуре 800°C. При этом показано, что для порошков, полученных при pH раствора равном 9, частицы яв-

ляются слабоагломерированными. В то время как при более низких значениях $\text{pH} = 1,5\text{--}6$ наблюдается сильная агломерация частиц. Согласно данным работ [22, 23], такое влияние pH связано с тем, что в случае низких значений $\text{pH} 1,5\text{--}6$ происходит образование комплексов металлов с лимонной кислотой и последующая их полимеризация с этиленгликолем. В случае же щелочной среды ($\text{pH} = 9$) происходит образование гидроксидов металлов, и их взаимодействие с полимерным гелем идёт за счёт образования водородных связей.

Для последующего сравнения свойств полученных частиц все исследуемые образцы были термообработаны при температуре 800°C .

Как показали результаты выполненных микроструктурных исследований, а также результаты расчётов размеров частиц и их распределения (рис. 4), все синтезированные при температуре 800°C частицы являются наноразмерными и слабоагломерированными:

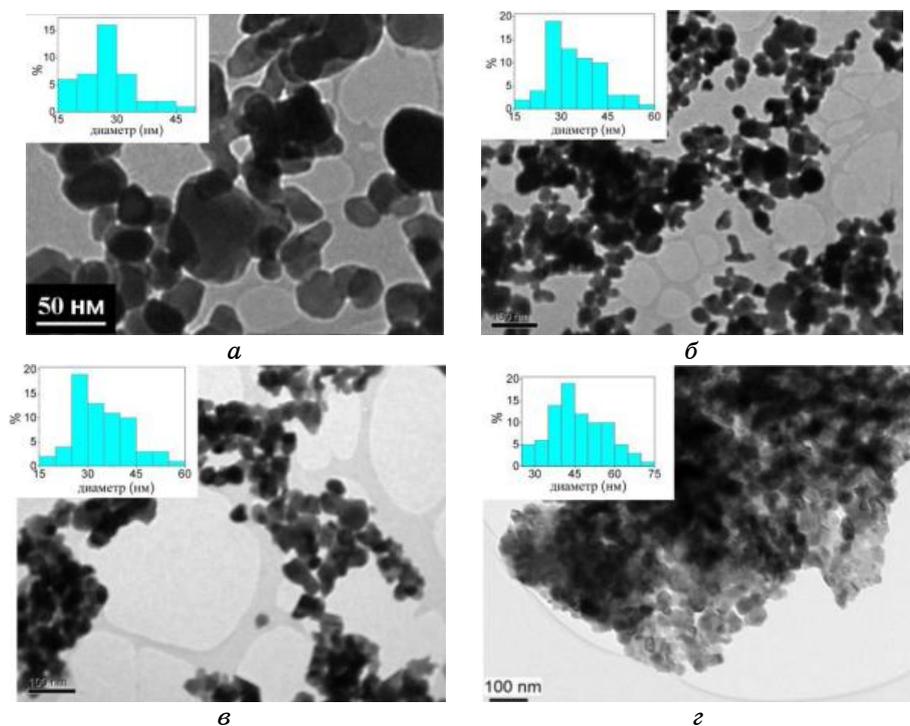


Рис. 4. Микрофотографии и диаграммы распределения частиц $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ после термообработки при температуре 800°C на протяжении 2 ч. Частицы синтезированы: *a* — методом осаждения из неводных растворов; *б* — осаждением из растворов микроэмульсий с использованием ПАВ СТАВ; *в* — осаждением из растворов микроэмульсий с использованием ПАВ Triton X-100; *г* — золь-гель-методом при pH геля = 9.

средний размер частиц составляет 25–45 нм; кроме того, все синтезированные наночастицы имеют широкое распределение по размерам. Самые маленькие по размерам частицы $\cong 25$ нм с узким распределением образуются при синтезе методом осаждения из неводных растворов (рис. 4, *a*), в то время как при золь–гель-методе синтеза средний размер частиц составляет 45 нм (рис. 4, *z*).

Выполнены исследования магнитных свойств синтезированных наночастиц, в частности, зависимости намагниченности насыщения и коэрцитивная сила при различных температурах, а также температура блокировки, результаты которых представлены в табл. Выполненные расчёты полученных магнитных измерений при комнатной температуре по уравнению Ланжевена указывают на суперпарамагнитные свойства для наночастиц, синтезированных методом осаждения из микроэмульсий с использованием ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (рис. 5).

4. ВЫВОДЫ

В работе изучены особенности получения наноразмерных частиц твёрдого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с использованием различных методов синтеза. Было показано, что в случае золь–гель-метода синтеза агломерация частиц зависит от значения pH геля при синтезе. В случае синтеза из микроэмульсии установлена возможность влияния стерических параметров ПАВ, которые использовались при синтезе, на размеры полученных наночастиц.

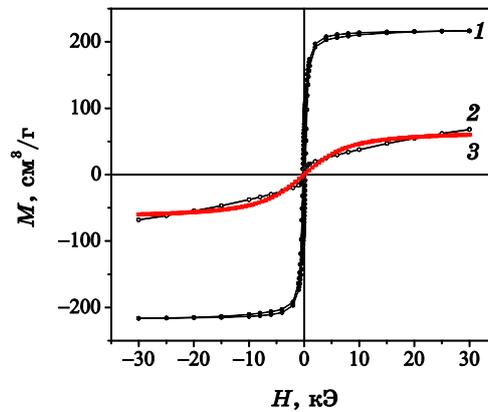


Рис. 5. Зависимости намагниченности M от внешнего поля H для суперпарамагнитных наночастиц $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, полученных осаждением из растворов микроэмульсий с использованием ПАВ СТАВ. Измерения выполнялись при температурах (1) 10 К и (2) 300 К; (3) — кривая, смоделированная с помощью функции Ланжевена.

ТАБЛИЦА. Основные характеристики синтезированных наночастиц.

Метод синтеза $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	Золь-гель-синтез	Осаждение из неводных растворов	Синтез из микро-эмульсий на основе ПАВ (СТАВ)	Синтез из микро-эмульсий на основе ПАВ (Triton X-100)
Средний размер частиц D , нм	23–35	25–35	20–40	20–35
Коэрцитивная сила H , кЭ	300 К	3,8	5,17	4,65
	10 К	225,65	221,35	153,83
Намагниченность насыщения M , э.м.е./г	300 К	46,92	67	17,45
	10 К	105,42	202	77,68
Температура блокировки, К	300	315	272	292
Тип магнитных материалов	Ферромагнетик	Ферромагнетик	Суперпарамагнетик	Ферромагнетик

Установлено, что синтезированные при 800°C наночастицы являются слабоагломерированными с узким распределением по размеру, а средний размер частиц находится в диапазоне от 25 до 45 нм в зависимости от метода синтеза. Исследованы магнитные свойства (намагниченность насыщения, коэрцитивная сила и температура блокировки) синтезированных наночастиц и показано влияние метода синтеза частиц на их магнитные свойства. Выявлены условия, при которых образуются слабоагломерированные суперпарамагнитные частицы La_{1-x}Sr_xMnO₃.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. B. E. Kashevsky and V. E. Agabekov, *Particuology*, **6**: 322 (2008).
2. S. Solopan, A. Belous, A. Yelenich, L. Bubnovskaya, A. Kovelskaya, A. Podoltsev, I. Kondratenko, and S. Osinsky, *Exp. Oncol.*, **33**, No. 3: 130 (2011).
3. Y. Liu, H. Miyoshi, and M. Nakamura, *Int. J. Cancer*, **120**, No. 12: 2527 (2007).
4. A. Jordan, P. Wust, H. Fahling W. John, A. Hinz, and R. Felix, *Int. J. Hyperthermia*, **9**: 51 (1997).
5. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, and E. Duguet, *J. Mater. Chem.*, **14**: 2161 (2004).
6. K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials*, **26**: 3995 (2005).
7. A. Ghasemi, R. S. Alam, and A. Morisako, *Physica B*, **403**: 2987 (2008).
8. X. Y. Zhang, C. K. Ong, S. Y. Xu, and H. C. Fang, *Appl. Surf. Sci.*, **143**: 323 (1999).
9. M. K. Khodzitsky, T. V. Kalmykova, S. I. Tarapov, D. P. Belozorov, A. M. Pogorily, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous, and S. A. Solopan, *Applied Physics Letters*, **95**: 082903 (2009).
10. M. K. Khodzitsky, S. I. Tarapov, D. P. Belozorov, A. M. Pogorily, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous, and S. A. Solopan, *Applied Physics Letters*, **97**: 131912 (2010).
11. D. Caruntu, Y. Remond, N.H. Chou, M.-J. Jun, G. Caruntu, J. He, G. Goloverda, C. O'Connor, and V. Kolesnichenko, *Inorg. Chem.*, **41**: 6137 (2002).
12. G. Goloverda, B. Jackson, C. Kidd, and V. Kolesnichenko, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**: 1372 (2009).
13. О. В. Єленіч, С. О. Солопан, Ю. М. Трощенко, А. Г. Білоус, *Український хімічний журнал*, **78**, № 3: 11 (2012).
14. *Microemulsions: Properties and Applications* (Ed. M. Fanun) (Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis Group: 2008).
15. V. Pillai, P. Kumar, M. S. Multani, and D. O. Shah, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **80**: 69 (1993).
16. H. Herrig and R. Hempelmann, *Materials Letters*, **27**: 287 (1996).
17. T. Kida, G. Guan, Y. Minami, T. Ma, and A. Yoshida, *J. Mater. Chem.*, **13**: 1186 (2003).
18. S. O. Solopan, O. I. V'yunov, A. G. Belous, T. I. Polack, and A. I. Tovstolytkin, *Solid State Sciences*, **14**: 501 (2012).
19. А. Г. Белоус, О. И. Вьюнов, Е. В. Пашкова, О. З. Янчевский, А. И. Товстолыткин, А. М. Погорельский, *Неорганические материалы*, **39**, № 2: 212 (2003).
20. O. V. Yelenich, S. O. Solopan, and A. G. Belous, *Solid State Phenomena*, **200**: 149 (2013).
21. O. V. Yelenich, S. O. Solopan, V. V. Trachevskii, and A. G. Belous, *Russian Journal*

-
- of *Inorganic Chemistry*, **58**, No. 8: 901 (2013).
22. *Handbook of Sol–Gel Science and Technology Processing, Characterization and Applications* (Ed. S. Sakka) (New York: Kluwer Academic Publishers: 2005).
23. M. Kakihana, *Journal of Sol–Gel Science Technology*, **6**: 7 (1996).

REFERENCES

1. B. E. Kashevsky and V. E. Agabekov, *Particuology*, **6**: 322 (2008).
2. S. Solopan, A. Belous, A. Yelenich, L. Bubnovskaya, A. Kovelskaya, A. Podoltsev, I. Kondratenko, and S. Osinsky, *Exp. Oncol.*, **33**, No. 3: 130 (2011).
3. Y. Liu, H. Miyoshi, and M. Nakamura, *Int J Cancer*, **120**, No. 12: 2527 (2007).
4. A. Jordan, P. Wust, H. Fahling W. John, A. Hinz, and R. Felix, *Int. J. Hyperthermia*, **9**: 51 (1997).
5. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, and E. Duguet, *J. Mater. Chem.*, **14**: 2161 (2004).
6. K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials*, **26**: 3995 (2005).
7. A. Ghasemi, R. S. Alam, and A. Morisako, *Physica B*, **403**: 2987 (2008).
8. X. Y. Zhang, C. K. Ong, S. Y. Xu, and H. C. Fang, *Appl. Surf. Sci.*, **143**: 323 (1999).
9. M. K. Khodzitsky, T. V. Kalmykova, S. I. Tarapov, D. P. Belozorov, A. M. Pogorily, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous, and S. A. Solopan, *Applied Physics Letters*, **95**: 082903 (2009).
10. M. K. Khodzitsky, S. I. Tarapov, D. P. Belozorov, A. M. Pogorily, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous, and S. A. Solopan, *Applied Physics Letters*, **97**: 131912 (2010).
11. D. Caruntu, Y. Remond, N.H. Chou, M.-J. Jun, G. Caruntu, J. He, G. Goloverda, C. O'Connor, and V. Kolesnichenko, *Inorg. Chem.*, **41**: 6137 (2002).
12. G. Goloverda, B. Jackson, C. Kidd, and V. Kolesnichenko, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**: 1372 (2009).
13. O. V. Yelenich, S. O. Solopan, Yu. M. Troshchenkov, and A. G. Bilous, *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, **78**, No. 3: 11 (2012) (in Ukrainian).
14. *Microemulsions: Properties and Applications* (Ed. M. Fanun) (Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis Group: 2008).
15. V. Pillai, P. Kumar, M. S. Multani, and D. O. Shah, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **80**: 69 (1993).
16. H. Herrig and R. Hempelmann, *Materials Letters*, **27**: 287 (1996).
17. T. Kida, G. Guan, Y. Minami, T. Ma, and A. Yoshida, *J. Mater. Chem.*, **13**: 1186 (2003).
18. S. O. Solopan, O. I. V'yunov, A. G. Belous, T. I. Polack, and A. I. Tovstolytkin, *Solid State Sciences*, **14**: 501 (2012).
19. A. G. Belous, O. I. V'yunov, E. V. Pashkova, O. Z. Yanchevskiy, A. I. Tovstolytkin, and A. M. Pogorelyy, *Neorganicheskie Materialy*, **39**, No. 2: 212 (2003) (in Russian).
20. O. V. Yelenich, S. O. Solopan, and A. G. Belous, *Solid State Phenomena*, **200**: 149 (2013).
21. O. V. Yelenich, S. O. Solopan, V. V. Trachevskii, and A. G. Belous, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **58**, No. 8: 901 (2013).
22. *Handbook of Sol–Gel Science and Technology Processing, Characterization and Applications* (Ed. S. Sakka) (New York: Kluwer Academic Publishers: 2005).
23. M. Kakihana, *Journal of Sol–Gel Science Technology*, **6**: 7 (1996).