

УДК 544.032.14

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ (NI-FE)@C И РЕЛАКСИВНОСТЬ ИХ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ

¹Бызов И.В., ^{1,2}Уймин М.А., ^{1,2}Конев А.С., ¹Новиков С.И.,
^{1,2}Ермаков А.Е., ¹Привалова Д.В., ^{1,2}Гавико В.С.

¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, e-mail: uimin@imp.uran.ru;

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

Металл-углеродные композитные наночастицы со структурой ядро-оболочка представляют интерес в связи с возможными применениями в различных областях, включая медико-биологические задачи и катализ. В работе описывается синтез композитных наночастиц, ядро которых представляет собой метастабильную ГЦК фазу сплава Ni-Fe с размером ядра несколько нанометров. Исследованы магнитные свойства порошков после синтеза, определена химическая стабильность по отношению к соляной кислоте, проведена функционализация поверхности наночастиц сульфогруппами SO₃H. Намагниченность насыщения композитов с 25% Ni составила 60 emu/g, коэрцитивная сила не превышает 20 Oe. Этот состав обладает высокой химической стабильностью по отношению к соляной кислоте. Установлено, что функционализированные наночастицы образуют устойчивые к агрегированию водные суспензии. Поперечная спин-спиновая релаксивность суспензий на основе металл-углеродных частиц с 25% Ni с привитыми на поверхности сульфогруппами достигает высоких значений, значительно превышая известные из литературы значения для близких по составу наночастиц (Ni-Fe). Благодаря высокой величине релаксивности и химической стабильности данные композитные наночастицы могут найти применение в качестве магнитных контрастных агентов или как магнитные метки в медико-биологических исследованиях.

Ключевые слова: наночастицы, углеродное покрытие, сплав Ni-Fe, релаксивность, суспензия

MAGNETIC PROPERTIES OF METAL-CARBON NANOCOMPOSITES (NI-FE)@C AND RELAXIVITY OF THEIR WATER SUSPENSION

¹Byzov I.V., ^{1,2}Uymin M.A., ^{1,2}Konev A.S., ¹Novikov S.I.,
^{1,2}Ermakov A.E., ¹Privalova D.V., ^{1,2}Gaviko V.S.

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, e-mail uimin@imp.uran.ru;

²Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg

Metal-carbon composite nanoparticles with a core-shell structure are of interest in connection with their possible applications in various fields, including biomedical problems and catalysis. This paper describes the synthesis of composite nanoparticles, the core of which is a Ni – Fe alloy in a metastable structural state (fcc phase) with the core size is about several nanometers. The magnetic properties of powders after synthesis have been investigated, chemical stability with respect to hydrochloric acid has been determined. The saturation magnetization of composites with 25% Ni is 60 emu / g, the coercive force does not exceed 20 Oe. This composition has a high chemical stability with respect to hydrochloric acid. The nanoparticles surface has been functionalized by sulfo groups SO₃H. It is established that functionalized nanoparticles form aqueous suspensions resistant to aggregation. The transverse spin-spin relaxivity of suspensions based on metal-carbon particles with 25% Ni with sulfo groups grafted on the surface reaches high values, significantly exceeding the known one from literature values for nanoparticles with similar composition (Ni-Fe). Due to this high value of relaxivity and chemical stability, these composite nanoparticles can be used as magnetic contrast agents or as magnetic labels in biomedical research.

Keywords: nanoparticle, carbon coating, Ni-Fe alloy, relaxivity, suspension

Металл-углеродные композитные наночастицы являются перспективным материалом для ряда медико-биологических применений (например, как магнито-контрастные вещества [1] или как катализаторы ряда химических реакций [2]). В первом случае критически важным параметром является удельная намагниченность материала. Кроме того, важна химическая стабильность наночастиц. Для частиц со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка характерна гораздо более высокая химическая стабильность, чем для частиц без оболочки,

которые очень быстро деградируют на воздухе, образуя оксиды. Однако надо отметить, что для частиц с оболочкой при хранении на воздухе или тем более при работе с такими частицами в водных средах процесс деградации также может иметь место, хотя и с меньшей скоростью. Использование металл-углеродных частиц как магнитных контрастеров требует функционализации поверхности теми или иными молекулами. В процессе функционализации частицы должны выдерживать влияние относительно агрессивной химической среды, напри-

мер, действие растворов кислот, поэтому требуется достаточно высокое совершенство и плотность углеродной оболочки. Мы использовали для синтеза металл-углеродных наночастиц метод конденсации из паровой фазы в среде аргона, содержащего бутан. Формирование углеродной оболочки при газофазном синтезе происходит вследствие пиролиза бутана на частицах металла. Известно, что наиболее эффективными катализаторами пиролиза углеводородов являются никель и кобальт. Мы также установили ранее, что химическая стабильность композитов Ni@C заметно превышает химическую стабильность композитов Fe@C. Однако наночастицы Ni@C характеризуются довольно низким значением намагниченности по сравнению с частицами Fe@C, что обусловлено почти четырехкратным отличием намагниченности никеля и железа (55 и 217 emu/g соответственно). Таким образом, наночастицы Ni@C вряд ли могут рассматриваться как перспективный материал для использования их в качестве магнитных контрастеров, несмотря на их высокую химическую стабильность. Мы попытались найти компромиссные варианты синтеза металл-углеродных частиц, которые обеспечивали бы и оптимальный набор магнитных свойств (высокая намагниченность и низкая коэрцитивная сила), и высокую химическую стабильность. Разумным вариантом решения такой задачи нам представляется синтез частиц с ядром из сплавов на основе железа с добавками никеля. Приводимые в литературе данные по намагниченности сплавов Ni-Fe довольно противоречивы. В работе [3] приводятся высокие значения величины магнитного момента на атом металла для сплавов железа с (10–25) вес. % Ni (табл. 1). Но следует отметить, что эти значения приведены для ОЦК фазы, а в соответствии с равновесной фазовой диаграммой в этой области составов ОЦК фаза ограничена концентрацией никеля не более 7%. Полная растворимость в этой системе наблюдается в диапазоне температур от 900 до 1400 °С, где равновесной является ГЦК фаза. При понижении температуры должны образовываться двухфазные смеси (ОЦК + ГЦК).

Таблица 1
Фазовый состав и атомный магнитный момент некоторых сплавов системы (Ni-Fe)

Fe	Ni	M, μ_B /ат.	Фаза
100	0	2,175	ОЦК
90	10	2,170	ОЦК
75	25	2,025	ОЦК
50	50	1,52	ОЦК

Известно также, что в этой системе при понижении температуры могут образоваться метастабильные фазы, такие как Fe₃Ni и FeNi [4]. Поскольку фазовый состав образцов в системе (Fe-Ni) определяет их магнитные свойства, намагниченность этих сплавов может сильно варьироваться в зависимости от метода получения и термообработок. В работе [5] приводятся довольно высокие значения намагниченности сплава номинального состава Fe_{0,74}Ni_{0,26} (120 emu/g). Однако этот образец содержал 2 фазы в близком соотношении объемов – ОЦК на основе железа и ГЦК с составом Fe_{0,64}Ni_{0,36}. Информации о соотношении фаз нет, и это затрудняет интерпретацию полученных авторами результатов. Также двухфазные нанопорошки состава Fe_{0,63}Ni_{0,37} изучались в работе [6]. Намагниченность насыщения этих нанопорошков составила 85 и 40 emu/g для соотношений ОЦК и ГЦК фаз (63:37) и (52:48) соответственно. Аналогичная ситуация описывается в работе [7], где исследовались нанопорошки системы (Fe-Ni) во всей области составов. Для диапазона 20–40% Ni состав порошков оказался двухфазным, причем соотношение фаз ОЦК и ГЦК не было определено. Наличие двух фаз соответствует равновесной диаграмме состояний, но не позволяет определить намагниченность отдельных фаз. Нанопорошки состава Fe₄₅Ni₅₅, полученные с помощью электровзрывного нагружения, исследовались в работах [8, 9]. Было установлено, что порошки данного состава находятся в ГЦК фазе, что, видимо, обусловлено быстрым охлаждением частиц от высокой температуры. Намагниченность составила около 140 emu/g, при этом авторы отмечают возможность присутствия в образцах нескольких магнитных фаз. В нашем случае при синтезе металл-углеродных композитов ситуация дополнительно усложняется тем, что в состав ядра, по-видимому, входит углерод, который может не только стабилизировать ГЦК фазу, но и изменить ее магнитные свойства. Таким образом, несмотря на довольно большой объем проведенных к настоящему времени исследований магнитных свойств сплавов системы (Fe-Ni), невозможно заранее предсказать, какие величины намагниченности насыщения могут быть реализованы в нанокompозитах (Ni-Fe)@C с разным соотношением никеля и железа. Синтез таких нанокompозитов и измерение их магнитных свойств и химической стабильности было одной из целей настоящей работы. Другой целью с учетом возможного практического применения таких композитов для отмеченных выше медико-биологических задач было создание устойчивых водных суспензий таких наночастиц и исследование их релаксационных характеристик.

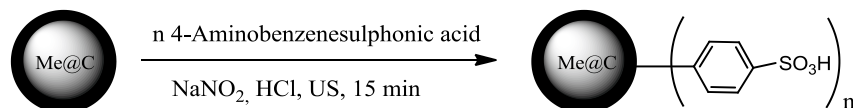


Рис. 1. Схема функционализации металл-углеродных наночастиц сульфогруппой

Материалы и методы исследования

Газофазный метод синтеза металл-углеродных частиц описан в работе [10]. Капля расплавленного и перегретого металла левитирует в высокочастотном электромагнитном поле. Поток инертного газа уносит в холодную зону частицы металла, где они конденсируются непосредственно в газовой среде. Затем частицы задерживаются тканевым фильтром. Размер частиц определяется давлением газа, скоростью потока газа и температурой капли. При наличии в газе-носителе (аргоне) некоторого количества углеводорода (например, бутана) происходит пиролиз бутана, и на поверхности конденсирующихся частиц образуется углеродная оболочка, которая препятствует дальнейшему росту частиц. В этом случае средний размер частиц оказывается меньше, чем при конденсации частиц того же металла в чистом аргоне. Исходный порошок для композитов NiFe@C готовили перемешиванием в вибромельнице порошков никеля и железа в соответствующих пропорциях. Затем смеси спекали в вакууме и вновь измельчали до размера (0,3–0,45) мм. С помощью порошкового питателя такие частицы непрерывно подавались в зону плавки, где происходило испарение. Скорость подачи порошка была подобрана так, чтобы масса капли и, следовательно, ее температура оставались постоянными в течение всего процесса испарения. Для сравнения был синтезирован также композит Fe@C, не содержащий никеля. В этом случае исходным материалом служила железная проволока диаметром 0,4 мм.

Металл-углеродные частицы являются гидрофобными, и для их использования в медико-биологическом плане необходима их функционализация, чтобы увеличить их гидрофильность. Чаще всего для модификации металл-углеродных наночастиц к поверхности частиц прививают amino- или карбоксильные группы с использованием арил-диазониевых солей [10]. Однако в ряде случаев эти функциональные группы не обеспечивают достаточной агрегативной устойчивости суспензий. В данной работе мы использовали ту же слегка измененную методику для прививки к углеродной поверхности частиц сульфогрупп. Схема синтеза представлена на рис. 1. Предварительно навеска (50–100) мг металл-углеродных наночастиц обрабатывалась концентрированной соляной кислотой для очистки от загрязнений и растворения наночастиц с несовершенной углеродной оболочкой. Далее частицы промывались водой с магнитной декантацией. Для синтеза диазониевой соли к 174 мг сульфаниловой кислоты (Sigma Aldrich, puriss. p.a.) добавляли 40 мг гидроксида натрия, растворенного в 2 мл воды, и нагревали до растворения, после охлаждения добавляли 70 мг нитрита натрия. Полученный раствор вливали в предварительно охлажденную суспензию частиц в 1 М соляной кислоте. После добавления раствора диазониевой соли суспензия MNPs подвергалась ультразвуковой обработке в течение 15 мин. Отделение частиц функционализированных частиц осуществлялось диализом

(Dialysis Cassete, 20000 MWCO, Thermo Scientific) против дистиллированной воды.

Структура композитов исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра высокого разрешения «Empyrean» (производство PANalytical) в медном фильтрованном излучении методом сканирования с шагом 0,013 градусов. Первичная обработка и расчет параметров проводился с помощью программного комплекса HighScore Plus 4.1. Массовая доля углерода определялась термогравиметрически с помощью дериватографа Q-1500D. Для определения химической стабильности нанопорошков мы использовали весы со встраиваемым постоянным магнитом. Капсула с порошком, связанная с чашкой весов, размещалась над магнитом. Магнитный вклад в измеряемый вес образца зависит от сохранности магнитного ядра частиц композита при травлении. При смачивании порошка соляной кислотой в результате вытравливания ядра магнитный вклад в показания весов может уменьшаться. Полное сохранение магнитного вклада в течение 1–2 часов выдержки соответствовало 100% химической стабильности, его исчезновение – нулевой химической стабильности, характерной для частиц без оболочки или с проницаемой оболочкой. Кривые намагничивания измерялись с помощью вибромагнитометра в полях до 27 кОе. Измерения релаксационных характеристик суспензий проводили с помощью ЯМР-релаксометра, разработанного в ИФМ УрО РАН. Величина постоянного магнитного поля для измерения релаксационных кривых составляла 2 кОе, а измерения проводились на частоте около 8 МГц. Из концентрационных зависимостей обратного времени релаксации $1/T_2$ была определена величина релаксационности r_2 – скорость изменения величины $1/T_2$ с изменением концентрации. Для сравнения с литературными данными концентрация измерялась в mM – количестве металла в миллимолях на литр.

Результаты исследования и их обсуждение

Было синтезировано 3 образца нанокompозитов: Fe@C (S1), (Ni₁₅Fe₈₅)@C (S2) и (Ni₂₅Fe₇₅)@C (S3). Соотношение углерода и металла составляло во всех трех композитах от 30:70 до 25:75. Рентгеноструктурные исследования показали, что структура образца S1 представлена ОЦК фазой с параметром решетки 0,287 нм, близким к параметру решетки ОЦК-Fe. Образцы S2 и S3 представлены ГЦК-фазой с параметром решетки 0,360 нм. Эта величина достаточно близка к параметру решетки ГЦК фазы FeNi₅₅ 0,3569 нм, приведенному в работе [9]. Большая ширина линий обусловлена малым размером частиц, по оценкам составляющим (2–3) нм. Углеродная оболочка не дает каких-либо рефлексов на дифрактограммах. По-видимому, для нее размер бло-

ков ОКР еще меньше. Относительная массовая доля углеродной оболочки составила по термогравиметрическим данным около 25%. Химическая стабильность композитов при увеличении содержания никеля росла от 80% для образца S1 до 85 и 98% для образцов S2 и S3 соответственно.

Кривые перемангничивания нанокompозитов S1, S2 и S3 показаны на рис. 3. Как видно из этого рисунка, композиты с добавками никеля характеризуются заметно более низкими значениями намагниченности, чем композит без никеля Fe@C (S1). Необходимо отметить также, что величина намагниченности насыщения образца S3 (25% Ni) почти в 2 раза меньше, чем величина намагниченности порошка Fe₄₅Ni₅₅ в работе [9]. Это снижение, казалось бы, противоречит данным работы [4] (табл. 1), где наблюдается противоположный тренд –

уменьшение магнитного момента, приходящегося на атом металла, при увеличении содержания никеля в сплаве. Но этот эффект, видимо, имеет место для ОЦК фазы, а для ГЦК фазы авторами работы [12] наблюдалось, напротив, снижение намагниченности при уменьшении концентрации никеля от 40 до 37,5%. Таким образом, с точки зрения практических применений наиболее оптимальным составом из исследованных нами является состав с 25% Ni, поскольку он характеризуется высокой химической стабильностью и достаточно высокой намагниченностью. Необходимо отметить еще один положительный момент – коэрцитивная сила всех исследованных образцов, включая образец с 25% Ni, не превышает 20 Oe, что существенно меньше, чем для образца Fe₄₅Ni₅₅ из работы [9] (180 Oe) или для образцов Fe₆₉Ni₃₁ из работы [1] (170–200 Oe).

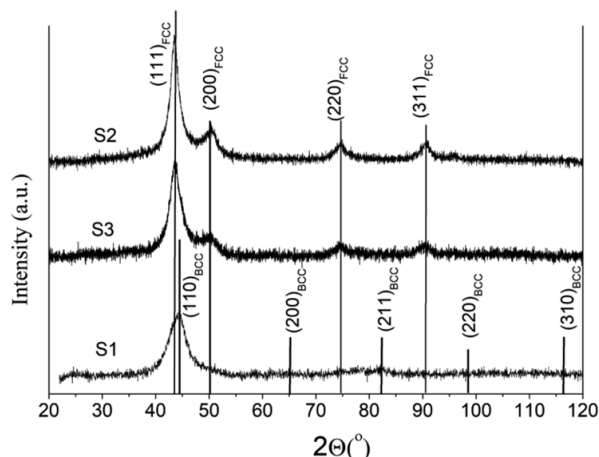


Рис. 2. Дифрактограммы нанокompозитов Fe@C (S1), (Ni₁₅Fe₈₅)@C (S2) и (Ni₂₅Fe₇₅)@C (S3). Рефлексы образца S1 относятся к ОЦК фазе, рефлексы образцов S2 и S3 – к ГЦК фазе

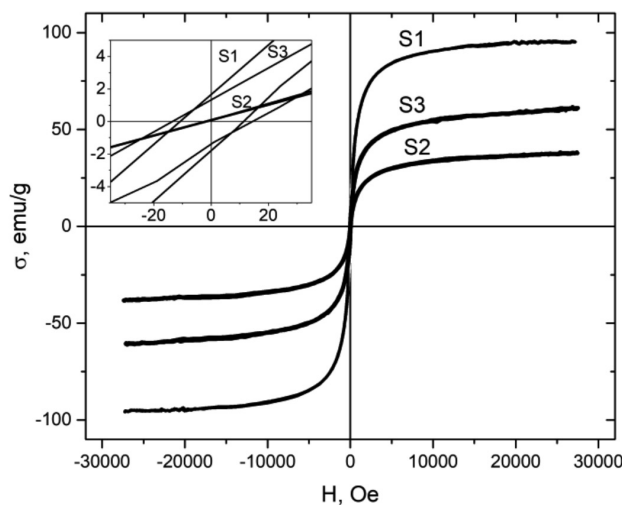


Рис. 3. Кривые перемангничивания образцов Fe@C (S1), (Ni₁₅Fe₈₅)@C (S2) и (Ni₂₅Fe₇₅)@C (S3)

Основные параметры суспензий
на основе нанокompозитов S1, S2 и S3

Состав	Обозначение	$\langle d \rangle$, nm	σ (H = 2 kOe), emu/g	r_2 , mM ⁻¹ c ⁻¹
Fe@C	S1	100	70,5	247
(Ni15Fe85)@C	S2	63	23	66
(Ni25Fe75)@C	S3	66	40,4	178

Функционализация поверхности частиц сульфогруппами обеспечила высокую агрегативную устойчивость водных суспензий этих частиц. Средний размер агрегатов, измеренный методом DLS, составил 100, 66 и 63 нм для образцов S1, S2 и S3 соответственно (табл. 2).

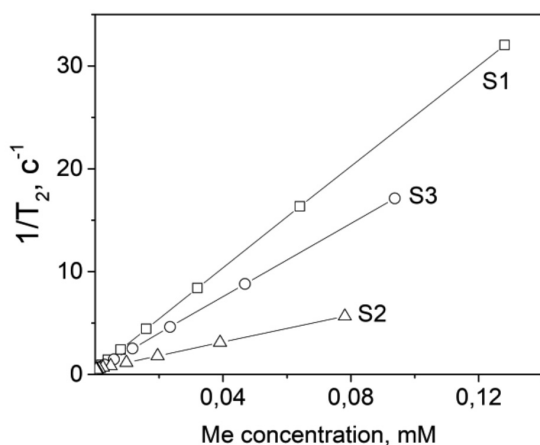


Рис. 4. Концентрационные зависимости обратного времени релаксации для образцов S1, S2 и S3

Измерение времени поперечной релаксации протонов T₂ водных суспензий с разной концентрацией частиц показало, что даже при больших концентрациях суспензии остаются стабильными и не агрегируют в магнитном поле релаксометра. Об этом свидетельствует линейный характер концентрационных зависимостей величины 1/T₂ (рис. 4). Именно эта высокая агрегативная устойчивость, вероятно, и обусловила существенно более высокую релаксивность $r_2 = 178 \text{ mM}^{-1}\text{c}^{-1}$ наночастиц с 25% Ni (S3) по сравнению с близкими по составу и намагниченности наночастицами Fe₆₉Ni₅₅ из работы [1] ($43 \text{ mM}^{-1}\text{c}^{-1}$). Не исключено, что намагниченность нанокompозитов (Ni-Fe)@C может быть увеличена при термообработках. Как нами было установлено ранее [13], ядро частиц Ni@C содержит большое количество углерода, что и вызывает снижение намагниченности ядра. Ядро частиц (Ni-Fe)@C также, скорее всего, со-

держит большое количество растворенного углерода. Отжиг при высокой температуре (900–1100 °C) должен привести к распаду этого пересыщенного твердого раствора и росту намагниченности. Возможно, одновременно может измениться и тип кристаллической решетки ядра на ОЦК в соответствии с равновесной диаграммой состояний. Это может привести к росту намагниченности наночастиц (Ni-Fe)@C и релаксивности суспензий на их основе.

Выводы

1. При газофазном методе синтеза металл-углеродных композитов (Ni-Fe)@C на основе системы (Ni-Fe) фиксируется ГЦК фаза даже в области составов, для которой в равновесии характерно образование двухфазного состояния (ОЦК + ГЦК).

2. Намагниченность насыщения ГЦК фазы композитов (Ni-Fe)@C уменьшается с уменьшением содержания никеля с 60 emu/g для 25% Ni до 40 emu/g для 15% Ni.

3. При содержании никеля 25% имеет место высокая химическая стабильность нанокompозитов (Ni-Fe)@C.

4. Функционализация сульфогруппами обеспечивает высокую агрегативную устойчивость и получение малого размера агрегатов, особенно для композитов, содержащих никель. Величина релаксивности суспензии на основе композита (Ni₂₅Fe₇₅)@C составила $178 \text{ mM}^{-1}\text{c}^{-1}$, что вполне достаточно для использования этого вещества как магнитного контрастера или как магнитной метки при диагностике с использованием ЯМР-релаксометрии.

Работа выполнена в рамках проекта 18-10-2-5 Комплексной программы УрО РАН.

Список литературы

1. Yang H., Li H., Zhou H., Zhuang Y., Hu H., Wu H., Yang S. Monodisperse water-soluble Fe – Ni nanoparticles for magnetic resonance imaging. *J. Alloys Compd.* 2011. vol. 509. P. 1217–1221.
2. Erokhin A.V., Lokteva E.S., Yermakov A.Ye., Boukhalov D.W., Maslakov K.I., Golubina E.V., Uimin M.A. Phenylacetylene Hydrogenation on Fe@C and Ni@C Core-Shell Nanoparticles: About Intrinsic Activity of Graphene-Like Carbon Layer in H₂ Activation. *Carbon.* 2014. vol. 74. P. 291–301.
3. Reck R.A., Fry D.L. Orbital and spin magnetization in Fe-Co, Fe-Ni, and Ni-Co. *Phys. Rev.* 1969. vol. 184, no. 2. P. 492–495.

4. Reuter K.B., Williams D.B., Goldstein J.I. Determination of the Fe-Ni Phase Diagram below 400 C. *Metall. Trans. A*. 1989. vol. 20A. P. 719–725.
5. Vitta S. Khuntiaa A., Ravikumarb G., Bahadur D. Electrical and magnetic properties of nanocrystalline Fe_{100-x}Ni_x alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. vol. 320, no. 3–4. P. 182–189.
6. Moghimi N., Rahsepar F.R., Srivastava S. Shape-dependent magnetism of bimetallic FeNi nanosystems. *J. Mater. Chem. C*. 2014. vol. 2. P. 6370–6375.
7. Li X.G., Chiba A., Takahashi S. Preparation and magnetic properties of ultrafine particles of Fe-Ni alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 1997. vol. 170, no. 3. P. 339–345.
8. Kurlyandskaya G.V., Madinabeitiab I., Beketov I.V., Medvedev A. I., Larrañaga A., Safronov A.P., Bhagat S.M. Structure, magnetic and microwave properties of FeNi nanoparticles obtained by electric explosion of wire. *J. Alloys Compd.* 2014. vol. 615. P. S231–S235.
9. Kurlyandskaya G.V., Safronov A.P., Terzian T.V., Volodina N.S., Beketov I.V., Lezama L., Prieto L.M. Fe 45 Ni 55 Magnetic Nanoparticles Obtained by Electric Explosion of Wire for the Development of Functional Composites. *IEEE Magn. Lett.* 2015. vol. 6. P. 3800104.
10. Mikhalev K.N., Germov A.Y., Uimin M.A., Yermakov A.Ye., Konev A.S., Novikov S.I., Gaviko V.S., Ponosov Yu.S. Magnetic state and phase composition of carbon-encapsulated Co@C nanoparticles according to ⁵⁹Co, ¹³C NMR data and Raman spectroscopy. *Mater. Res. Express*. 2018. vol. 5. P. 055033.
11. Postnikov P.S., Trusova M.E., Fedushchak T.A., Uimin M.A., Ermakov A.E., Filimonov V.D. Aryldiazonium tosylates as new efficient agents for covalent grafting of aromatic groups on carbon coatings of metal nanoparticles. *Nanotechnologies Russ.* 2010. vol. 5, no. 7–8. P. 446–449.
12. Kadziolka-Gawel M., Zarek W., Popiel E., Chrobak A. The crystal structure and magnetic properties of selected fcc FeNi and Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ alloys. *Acta Phys. Pol. A*. 2010. vol. 117, no.2. P. 412–414.
13. Новиков С.И., Конев А.С., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Привалова Д.В. М.В.В. Магнитные свойства нанокompозитов Ni@C // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2017. № 12–2. С. 247–251.