ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2022, том 86, № 9, с. 1222–1225

УДК 537.622:553.61

ОСОБЕННОСТИ АНИЗОТРОПИИ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА И АМОРФНОГО МАГНЕТИТА

© 2022 г. М. Н Шипко[1], М. А. Степович[2, *], А. В. Носков[3], О. В. Алексеева[3], Д. Н. Смирнова[3]

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина", Иваново, Россия

[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского", Калуга, Россия

[3]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук", Иваново, Россия

*E-mail: m.stepovich@mail.ru

Поступила в редакцию 18.04.2022 г.
После доработки 13.05.2022 г.
Принята к публикации 23.05.2022 г.

Изучены синтезированные композиционные материалы галлуазит/магнетит, исследованы их пористая структура, поверхностная морфология и физико-химические свойства. Установлено, что образцы композита галлуазит/магнетит характеризуются более высокими значениями поля эффективной анизотропии и коэрцитивной силы по сравнению с выявленными для магнетита.

DOI: 10.31857/S0367676522090289

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время композиты с наночастицами магнетита (Fe_3O_4) активно исследуют в связи с возможностью их применения в качестве радиопоглощающих покрытий, средств для хранения информации, при создании микроиндукторов, в биотехнологии [1]. Особый интерес представляют композиты на основе аморфного магнетита и полупроводников или диэлектриков. На это указывают данные работ [2, 3], согласно которым, в результате модификации поверхности SiO_2 наночастицами магнетита формируется аморфный слой с высокой плотностью спинполяризованных электронов, инжектированных из магнетита. Это дает уникальные возможности для реализации таких композитов в спинтронике [4, 5].

Для получения композитов на основе SiO_2 зачастую используют пористые материалы, позволяющие целенаправленно изменять их физико-химические свойства в результате модификации параметров пористости. Среди таких материалов особый интерес вызывает галлуазит.

Природный галлуазит ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) представляет собой двухслойные нанотрубки, внешняя поверхность которых состоит из оксида кремния SiO_2, а внутренняя – из оксида алюминия $Al_2(OH)_3$ [6]. Соосаждение на поверхности нанотрубок галлуазита частиц магнетита может способствовать созданию переходных слоев с уникальными электромагнитными свойствами, что обеспечивает получение новых функциональных композитов. Однако ввиду высокой пористости галлуазита и проникновения в эти поры наночастиц магнетита, управление свойствами таких композитов существенно затруднено. Это связано с тем, что закономерности адсорбции магнетита в микропорах существенно отличаются от адсорбции на плоской поверхности. В свою очередь, параметры пористости (объем пор, распределение их по размерам) влияют на диэлектрическую проницаемость и удельную электропроводность материала. В таком случае инжекция носителей заряда из слоя магнетита зависит не только от толщины переходного слоя и параметров магнитной анизотропии, но и от его пористо-текстурных характеристик. В связи с этим весьма интересной представляется возможность исследования особенностей магнитной анизотропии, параметров пористости и адсорбционных свойств композиционного материала галлуазит/магнетит с точки зрения его использования в электронике и биотехнологии.

Целью настоящей работы является исследование пористо-текстурных и магнитных характеристик синтезированных нанокомпозитов на основе галлуазита и аморфного магнетита.

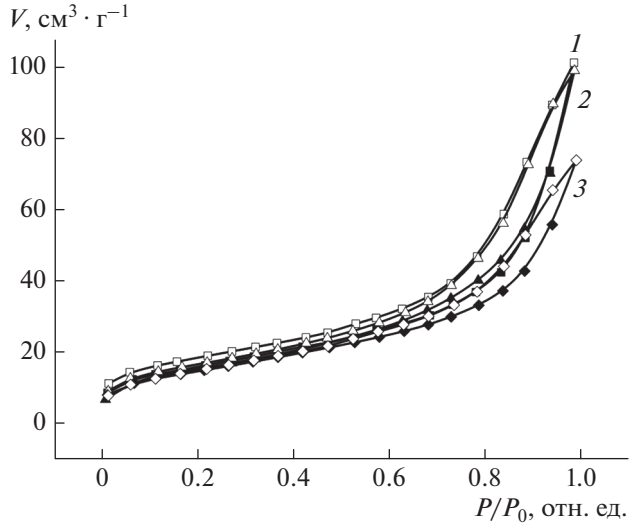

Рис. 1. Изотермы адсорбции (черные символы) и десорбции (белые символы) азота для галлуазита (*1*), магнетита (*2*) и композита галлуазит/магнетит (*3*). V – удельный объем адсорбированного азота, P/P_0 – относительное давление.

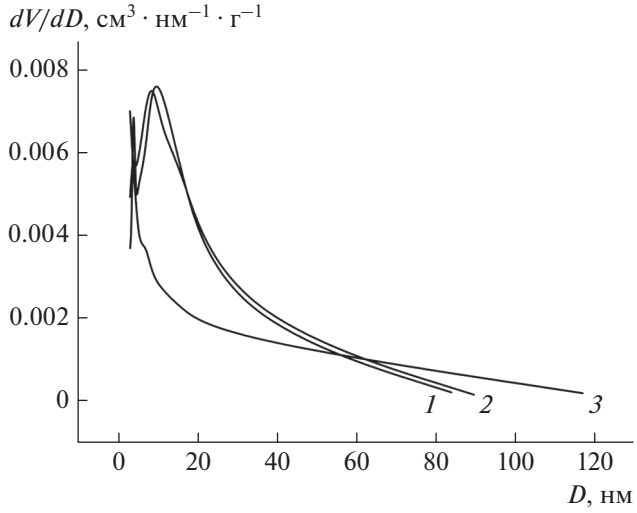

Рис. 2. Распределение пор по размерам для галлуазита (*1*), магнетита (*2*) и композита галлуазит/магнетит (*3*). V – удельный объем адсорбированного азота, D – диаметр пор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили аморфизированный магнетит Fe_3O_4, магнетит, полученный измельчением, и композит галлуазит/магнетит, полученный методом химического соосаждения солей железа $FeCl_2$ и $FeCl_3$ на поверхности и в порах галлуазита (Sigma-Aldrich, США).

Определение пористо-текстурных параметров проводили на автоматизированном анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome, США). Обработку результатов проводили с использованием моделей Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Баретта–Джойнера–Халенды (БДХ). Магнитные свойства образцов измеряли на вибрационном магнитометре VSM-250 (Dexing Magnet Tech. Co. Ltd., Китай) в магнитном поле напряженностью до 20 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы сорбции и десорбции азота при $T = 77$ K для галлуазита (*1*), магнетита (*2*) и композита галлуазит/магнетит (*3*), позволяющие судить об особенностях центров адсорбции и параметрах пор. На всех изотермах наблюдаются петли гистерезиса, свидетельствующие о капиллярной конденсации азота в мезопорах. Смещение точки пересечения изотерм для композита (кривая *3*) свидетельствует об уменьшении объема пор. На это указывает и распределение пор по размерам (рис. 2), а также табл. 1, в которой приведены данные о диаметрах пор, площади их поверхности и их общий объем, рассчитанные с использованием моделей БЭТ и БДХ.

Полученные данные указывают на уменьшение размера пор в композите в сравнении с размерами пористого пространства в галлуазите, что свидетельствует о заполнении пор наночастица-

Таблица 1. Параметры пористой структуры магнетита, галлуазита и композита галлуазит/магнетит

Образец	Общая площадь поверхности пор, рассчитанная с использованием модели БЕТ, м²/г	Общая площадь поверхности пор, рассчитанная с использованием модели БДХ, м²/г	Общий объем пор, см³/г	Средний диаметр пор, нм	Наиболее вероятный диаметр пор, нм
Аморфный магнетит, полученный соосаждением	55.425	50.958	0.153	11.042	8.869
Галлуазит	57.389	49.667	0.147	10.905	4.061 и 8.813
Композит галлуазит/магнетит	53.198	32.032	0.114	8.584	–

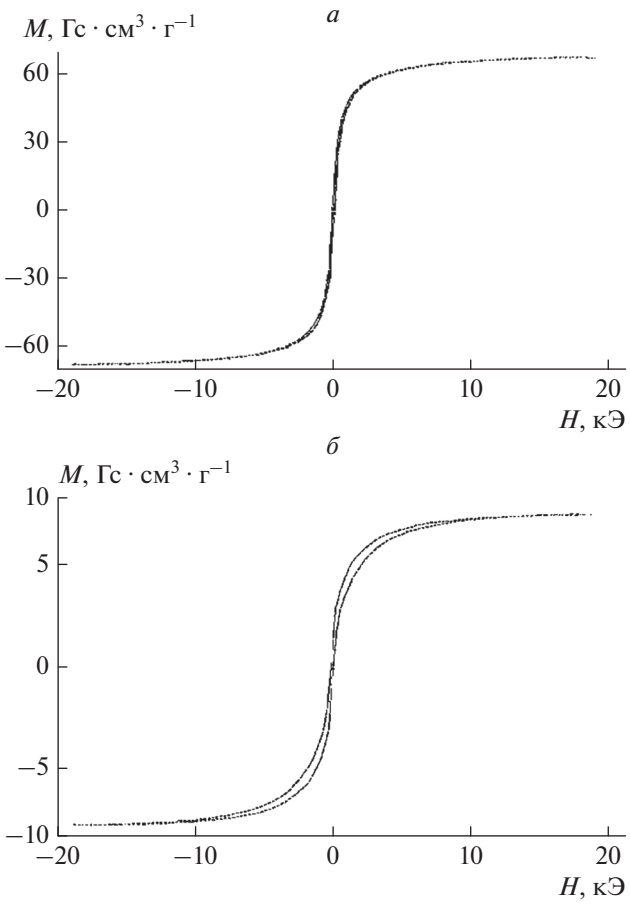

Рис. 3. Зависимости намагниченности M от напряженности внешнего магнитного поля H для порошков магнетита (*а*) и галлуазит/магнетита (*б*).

ми магнетита. В этом случае бимодальная кривая, характерная для галлуазита, трансформируется в зависимость без максимумов (рис. 2), что может быть связано с изменением зарядового состояния SiO_2 и $Al(OH)_3$, в результате чего наблюдается несколько типов адсорбции, обеспечивающих специфические свойства композита. Это находится в соответствии с данными рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа, согласно которым полученный композит представляет модифицированный магнетитом галлуазит со специфическими электронными конфигурациями ионов железа в переходных слоях между магнетитом и галлуазитом [9]. В результате, как видно из рис. 3 и табл. 2, магнитные свойства композита заметно отличаются от свойств аморфного магнетита, полученного соосаждением, и магнетита, полученного механическим измельчением поликристалла.

Из рис. 3 видно, что петля магнитного гистерезиса для композита, в отличие от петли магнитного гистерезиса аморфного магнетита (рис. 3*а*), представляет суперпозицию двух петель, смещенных в разные стороны вдоль оси H. Это является признаком специфического магнитного порядка, характерного для материалов, обладающих обменной анизотропией [10]. Действительно, значение поля анизотропии и коэрцитивной силы для образца наночастиц магнетита отличается в 1.5 раза и более от аналогичных параметров для супердисперсных частиц, полученных измельчением образцов массивного магнетита. Это может быть связано с изменением электронного состояния магнитоактивных ионов [11, 12]. В свою очередь, изменение электронного состояния ионов железа может быть вызвано наличием переходных слоев между магнетитом и SiO_2 или $Al(OH)_3$ и связано с понижением симметрии ближнего порядка в расположении катионов и анионов магнетита, образующих переходный слой. Возможность понижения симметрии связана с тем, что SiO_2 обладает структурой, относящейся к тригональной сингонии, и характеризуется высокой степенью анизотропии вдоль полярной оси. В то же время оксид алюминия характеризуется сильным электростатическим взаимодействием между катионами алюминия и анионами и обеспечивает значительную ромбическую деформацию ближнего порядка. Эти данные указывают на возможность использования такого композита в качестве нового класса носителя с регулируемыми электромагнитными свойствами. Управление такими свойствами обеспечивается за счет изменения тол-

Таблица 2. Магнитные свойства магнетита и композита галлуазит/магнетит*

Образец	Поле анизотропии, $А \cdot м^{-1}$	Намагниченность насыщения, $А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$	Коэрцитивная сила, $А \cdot м^{-1}$
Аморфный магнетит, полученный соосаждением	3391	67.2	5100
Магнетит, полученный измельчением. Фракции частиц диаметром 14.0–19.5 нм	1500	400	2300
Композит галлуазит/магнетит	5176	8.93	7300

*Значения представлены в единицах измерения системы СИ после пересчета из соответствующих величин, определенных на вибрационном магнитометре VSM-250 в единицах измерения системы СГС ([M] = $Гс \cdot см^3 \cdot г^{-1}$; [$H$] = Э).

щины адсорбированных наночастиц магнетита в таком композите. Поэтому тонкие слои магнетита со значительными локальными искажениями в расположении ионов кислорода и $Fe^{2+(3+)}$ являются источниками для инжекции носителей заряда в слои SiO_2 и $Al(OH)_3$, обеспечивающими функциональные особенности композита [13]. В результате, кроме одноосной магнитной анизотропии, обусловленной наличием переходного слоя между галлуазитом и магнетитом, проявляется анизотропия, связанная с особенностями наночастиц магнетита. Такая анизотропия является важным фактором для переключения спинтронных устройств и является одной из причин повышения поля анизотропии с 3391 до 5176 А/м и коэрцитивной силы композита с 5100 до 7300 А/м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композиционные материалы на основе галлуазита и наночастиц магнетита. Изучены текстурно-пористые параметры композита и его магнитные свойства. Обнаружено, что изменение параметров пористой структуры галлуазита при формировании композита связано с изменением характера центров адсорбции внутри пор и на поверхности галлуазита вследствие изменения их зарядового состояния при осаждении частиц магнетита. Изменение электронной конфигурации ионов железа может быть связано с формированием переходных слоев с высокой анизотропией ближнего порядка в расположении ионов железа и кислорода осажденных частиц магнетита. Это способствует проявлению специфических свойств магнетита, свойственных материалам с обменной анизотропией, являющейся важным фактором для эффективной инжекции электронов в слои SiO_2 или $Al(OH)_3$.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lvov Yu., Aerov A., Fakhrullin R.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 207. No. 1. P. 189.
2. *Zhai Y., Huang Z.C., Fu Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. Art. No. 09D126.
3. *Воронин Д.В., Садовников А.В., Бегинин Е.Н. и др.* // Изв. Саратов. ун-та. Сер. физ. 2013. Т. 13. № 2. С. 50.
4. *Zutic I., Fabian Ja., Das S.S.* // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. No. 2. P. 323.
5. *Alvarado F.S., Eib W., Meier F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. No. 6. P. 319.
6. *Tazaki K.* // Clays Clay Miner. 2005. V. 53. No. 3. P. 224.
7. *Dong L., Li M., Zhang S. et al.* // Desalination. 2020. V. 476. No. 436. Art. No. 114227.
8. *Li L., Wang F., Lv Y. et al.* // Appl. Clay Sci. 2018. V. 161. P. 225.
9. *Алексеева О.В., Шипко М.Н., Смирнова Д.Н. и др.* // Поверхн. Рентген., синхротрон. нейтрон. иссл. 2022. № 3. С. 23; *Alekseeva O.V., Shipko M.N., Smirnova D.N. et al.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. S18.
10. *Huang Z., Zhai Ya, Lu Y.X. et al.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 92. No. 11. Art. No. 113105.
11. *Correa-Duarte M.A., Giersig M., Kotov N., Liz-Marzán L.M.* // Langmuir. 1998. V. 14. No. 22. P. 6430.
12. *Wei J., Liu J., Li S.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 312. No. 2. P. 414.
13. *Чеченин Н.Г.* Магнитные наноструктуры и их применение. М.: Грант Виктория ТК, 2006. 166 с.

Features of the anisotropy properties of a composite based on halloysite nanotubes and amorphous magnetite

M. N. Shipko[a], M. A. Stepovich[b, *], A. V. Noskov[c], O. V. Alekseeva[c], D. N. Smirnova[c]

[a] *Lenin Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, 153003 Russia*

[b] *Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia*

[c] *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*

**e-mail: m.stepovich@mail.ru*

The synthesized halloysite/magnetite composite materials, their porous structure, surface morphology, and physicochemical properties have been investigated. It has been established that samples of the halloysite/magnetite composite are characterized by higher values of the effective anisotropy field and coercive force compared to those found for magnetite.