

УДК 538.94

FeNi НАНОПРОВОЛОКИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ГЕЛЯ

© 2023 г. Ю. А. Филиппова^{1, 2, *}, А. С. Бижецкий², А. В. Папугаева¹, Д. В. Панов^{1, 3, 4},
С. А. Бедин^{1, 4}, А. В. Шибаев^{2, 5}, О. Е. Филиппова², И. В. Разумовская¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский педагогический государственный университет”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное учреждение
“Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”,
Москва, Россия

⁵Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, химический факультет, Караганда, Казахстан

*E-mail: yufi26@list.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Описан метод получения железо-никелевых нанопроволок длиной 5 мкм и диаметром 100 нм с использованием шаблонного синтеза на базе трековых мембран. Методом растровой электронной микроскопии оценена фактическая длина полученных FeNi нанопроволок, исследован их элементный состав и структура. Обоснована возможность использования синтезированных нанопроволок для получения магнитных полимерных гелей.

DOI: 10.31857/S0367676523702538, EDN: PQEEQH

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий сформировалось новое научно-техническое направление, объединяющее научные достижения коллоидной, физической химии, физики магнетизма и электромеханики. В результате научных и практических исследований создано новое поколение таких магнитно-управляемых материалов, как магнитные жидкости (МЖ), функциональные свойства которых целенаправленно изменяются при воздействии на них магнитных полей [13]. МЖ интенсивно исследуются, начиная с 1970-х годов, когда Пейпеллом были запатентованы эффективные ПАВы, позволившие получить коллоидные растворы с очень высоким содержанием магнитных частиц. Первым практическим применением этого изобретения стал магнито-жидкостный вакуумный герметизатор в шлеме скафандра американских космонавтов программы “Аполлон”, обеспечивший свободное вращение шлема [4].

Отличительной особенностью МЖ является сочетание текучести с большой магнитной восприимчивостью [1–3]. Практический интерес к МЖ продиктован возможностями их применения в самых различных сферах жизнедеятельности [1, 5]. МЖ широко используются в машино- и приборо-

строении, а также в биотехнологиях [6]. Магнитные жидкости активно применяются в медицине при адресной доставке лекарств, в качестве контрастного вещества при рентгенографии [7] и т.д.

МЖ, как правило, представляют собой коллоидные дисперсии магнитных материалов с частицами размером от 5 нм до 10 мкм. В систему МЖ входят: 1) основа-носитель — жидкость или полимерный гель, 2) наполнитель — наночастицы, 3) стабилизатор — поверхностно-активное вещество (ПАВ). В качестве материала наночастиц используются некоторые металлы (железо, магнетит, кобальт, никель, ферриты), а также их сплавы и оксиды. Малый размер частиц вызывает их броуновское движение, препятствующее седиментации. Высокая стабильность коллоидного раствора поддерживается также ПАВ. С уменьшением размера ферромагнитных или ферримангнитных частиц до некоторого критического они становятся однодоменными.

Полимерные системы с наполнителем по своим реологическим свойствам отличаются от систем без наполнителя. Эти свойства определяются адсорбцией полимера на поверхности частиц наполнителя; образованием дополнительных сшивков в сетке, в роли которых выступают наноча-

стицы; при некоторых условиях — наличием структур, образованных частицами. В настоящее время активно проводятся эксперименты, направленные на изучение структуры и реологии МЖ при наличии и отсутствии магнитного поля. МЖ обладают высокой чувствительностью к магнитным полям, поскольку наночастицы представляют собой миниатюрные постоянные магниты, ориентируемые по направлению внешнего магнитного поля и взаимодействующие между собой. В итоге в тонких пленках МЖ наблюдаются магнитореологический и магнитооптический эффекты, что открывает широкие возможности для управления различными характеристиками МЖ [8, 9].

Кроме жидкости, магнитные частицы внедряют в гели, которые в качестве носителя обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкостью. Магнитные наночастицы, внедренные в полимерный гель, превращают его в лабильный магниточувствительный композит [9, 10]. В магнитном поле индуцируется взаимодействие наночастиц, что приводит к изменению внутренней структуры и упругих свойств всей системы быстрым и обратимым образом. Это делает чувствительные к магнитному полю гели особенно важными для разработки дистанционно управляемых приводов для мягких роботов, управляемых клапанов, и так далее. В исследовании [11] предложена конструкция новых роботов с мягким телом, для будущего применения в биомедицинских, электронных и других областях.

Процесс получения МЖ состоит из двух основных стадий: 1) получения магнитных частиц нужного размера и формы и 2) стабилизации их в жидкости-носителе.

Самым популярным компонентом МЖ являются сферические частицы магнетита, размер которых может варьироваться. Однако в работах [12, 13] обоснованы преимущества использования ферромагнитных нанопроволок (НП) в качестве наполнителя МЖ.

Таким образом, представляет интерес подробное исследование анизотропных магнитных частиц в формировании свойств МЖ. В этом отношении перспективным методом получения частиц с возможными вариациями их анизотропии и размера является шаблонный синтез НП на полимерных трековых мембранах (ТМ). Методы получения нанопроволок с использованием шаблонного синтеза описаны в работах [14–19]. Именно этот метод мы выбрали в своем исследовании для получения железо-никелевых (пермалловых) НП.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных объектов (шаблонов) для получения НП использовали коммерческие ТМ, полученные в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (г. Дубна) на основе пленок ПЭТФ (полиэтилентерефталат), которые подвергались облучению ионами Kr энергией 2–4 МэВ/а.е.м.

Начальная толщина пленок равна 12 мкм, поверхностная плотность системы пересекающихся пор — $1.3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, диаметр пор — 100 нм, разброс по диаметру пор составляет 3–5%.

Синтез НП для приготовления МЖ состоит из нескольких этапов: напыление токопроводящего слоя; укрепление токопроводящего слоя; осаждение металла в поры шаблона; селективное удаление меди; удаление полимера, перемещение НП в дистиллированную воду.

Наиболее распространенным способом заполнения пор ТМ металлом является электрохимический метод, состоящий из нескольких этапов [19]. Первоначально термически напыляют токопроводящий слой меди, который служит катодом. Затем этот токопроводящий слой гальванически укрепляют медью для лучшего осаждения металла в поры. В качестве электролита для укрепления покрытия из меди используют $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (концентрация 200 г/л), H_2SO_4 (10 г/л). Укрепление проводят при потенциале 0.6 В в течение 20–25 мин. Для осаждения металла в поры подготовленного ранее шаблона была специально изготовлена (распечатана на 3D принтере) термоустойчивая ячейка. В работе использовали двухэлектродную схему осаждения. Выбор электролита и режима процесса являлись ключевыми технологическими факторами. Мы использовали электролит следующего состава [19]: H_3BO_3 (25 г/л), $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (16 г/л), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 г/л), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8 г/л), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (<1 г/л), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (1 г/л). Осаждение железо-никелевых НП проводилось в потенциостатическом режиме (при фиксированном напряжении 1.5 В в течение 550 с). Питание ячейки осуществлялось от потенциостата-гальваностата Элинс Р-2Х (Россия, Черноголовка). Максимальная длина НП лимитировалась толщиной ТМ. Прерывая процесс, можно было получать НП разной длины. Диаметр НП определяется диаметром пор ТМ. После проведения электроосаждения вещества в поры ТМ селективно удаляли медную основу с помощью раствора H_2O_2 3% 1 л; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 300 г/л; NaCl 50 г/л. Для удаления ПЭТФ использовали раствор едкого натрия NaOH (6 М). Травление осуществляли в течение 120 мин при температуре 85°C. В результате была получена взвесь НП в дистиллированной воде, на следующих особенностях пор шаблона, т.е. длиной до 12 мкм и диаметром 100 нм.

Существенно, что при данных параметрах ТМ выход железо-никелевых НП с одного образца ТМ площадью 2 см² равен примерно 1.7 мг при максимальной длине 10 мкм, что дает реальные возможности использовать данный метод синтеза НП для приготовления МЖ.

Завершающий шаг получения МЖ с наполнителем FeNi НП — приготовление магнитных упругих образцов. Его можно разделить на несколько этапов: синтез полимера, добавление и диспергирование НП в объеме, перемешивание до образования образца упругой консистенции.

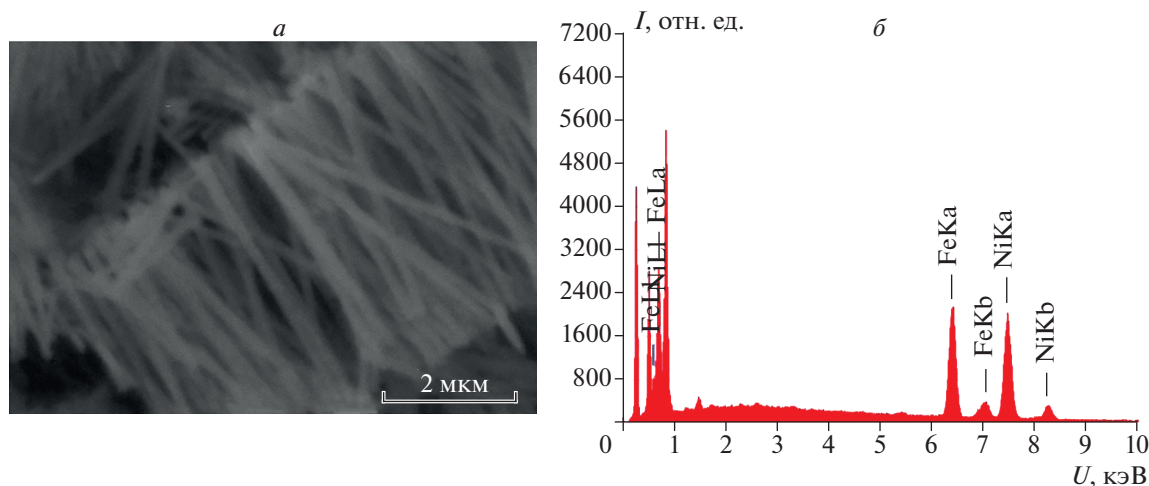


Рис. 1. РЭМ изображения FeNi НП ($d = 100$ нм) (а); EDS НП при потенциостатическом режиме (б). Условия измерений: $\text{CuK}\alpha = 1.54$ нм, напряжение 40 кВ при токе 40 мА.

В качестве полимера был выбран природный полисахарид гуар. Гуар состоит из линейной основы (1-4)- β -связанных D-маннозных звеньев с (1-5)- α -связанными D-галактозными звеньями, случайным образом прикрепленными в виде боковых цепей. Гуар сшиваются бораксом с образованием борат-сшитых гуаровых и ГПГ-гелей соответственно. Борат-ион ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) является эффективным веществом в качестве сшивки, и его концентрация зависит от pH, температуры и концентрации боракса в растворе. Борат натрия (боракс) полностью диссоциирует с образованием борной кислоты, $\text{B}(\text{OH})_3$, и ионов бората, $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растровая электронная микроскопия

НП были исследованы методом растровой электронной микроскопии с помощью JCM-6000plus. Взвесь 1 мл дистиллированной воды с НП была на-

несена на токопроводящий скотч, после чего образец помещался в микроскоп. Анализируя полученные микрофотографии (рис. 1а), можно сделать вывод, что при росте НП в потенциостатическом режиме длина НП равнялась примерно 5 мкм.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

С помощью метода EDS (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) выявлено относительное содержание в НП Fe и Ni — Fe : Ni = 39 : 61 (рис. 1б). Исследование проводилось в совокупности с растровой электронной микроскопией на приставке к прибору JCM-6000plus. На спектрах видны пики Ni и Fe, что подтверждает элементный состав НП.

Рентгенофазовый анализ образцов

Исследование проводилось после получения взвеси: 1 мл дистиллированной воды с НП был нанесен на токопроводящий скотч. После полного высыхания капли со взвесью образец помещался в рентгеновский дифрактометр. $\text{CuK}\alpha = 1.54$ нм, напряжение 40 кВ при токе 40 мА. Рентгенофазовый анализ образцов свидетельствует о преобладании кристаллической структуры НП. Так, на рис. 2 наблюдается 3 пика на диапазоне $2\theta = 43.9$ (111); 52.3 (200); 75.4 (220). Обнаруженная кристаллическая структура принадлежит FeNi_3 с ГЦК структурой. Присутствуют незначительные пики с $2\theta = 46.3$; 53.8, обусловленные наличием $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ с ОЦК-структурой и, предположительно, большим соотношением Fe : Ni, что соотносится с большим содержанием Fe, обнаруженным в ходе элементного анализа. Согласно данным рентгеновского анализа выращенных НП наблюдается превалирующая кристаллографическое направление роста [111]. Таким образом, были получены анизотропные

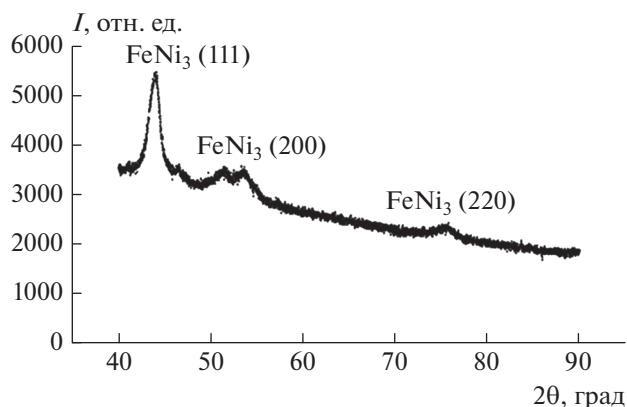


Рис. 2. Рентгенограмма нанопроволок FeNi.

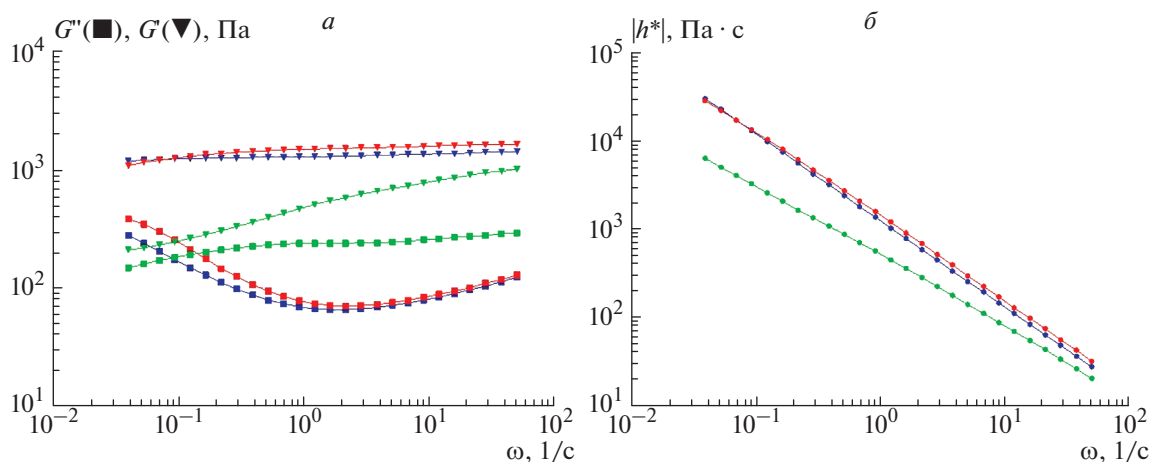


Рис. 3. Зависимость модуля накопления G' (треугольные точки) и модуля потерь G'' (квадратные точки) от угловой частоты для образца без НП (зеленый), образца с НП без приложения внешнего магнитного поля (синий) и образца с НП под воздействием магнитного поля $B = 1$ Тл (красный) (а). Весовой процент FeNi НП = 4%. Зависимость комплексной вязкости $|\eta^*|$ от угловой частоты ω для образца без НП (зеленый), образца с НП без приложения внешнего магнитного поля (синий) и образца с НП под воздействием магнитного поля $B = 1$ Тл (красный) (б). Весовой процент FeNi НП = 4%.

НП с длиной (5–6 мкм) намного большей диаметра (100 нм), которые внедрялись в полимерный носитель-гель для изучения реологического поведения.

Реологические измерения

На рис. 3 и 4 представлена совокупность кривых, полученных в ходе проведения теста с фиксированной амплитудой 3% и переменной частотой. Эксперимент проводился на ротационном реометре AntonPaarMCR-301 (измерительная система “плоскость–плоскость”) при температуре 25.00–0.05°C. Диаметр верхней измерительной пластины 20 мм, зазор 1 мм. Измерения модулей накопления и потерь проводились в режиме колебаний, в диапазоне угловой частоты $\omega = 0.04$ –50 с⁻¹. Для измерений в магнитном поле использовалась специальная магнито-реологическая ячейка из немагнитного материала, магнитное поле $B = 1$ Тл генерировалось в направлении перпендикулярно сдвигу.

Результаты эксперимента, приведенные на рис. 3а показывают, что добавление НП влияет на вязкоупругие свойства полимерного образца. Модуль накоплений (G') и потерь (G'') при добавлении НП принимают большие значения, также наглядны увеличения G' и G'' при наложении магнитного поля. Модуль накопления G' характеризует величину энергии, получаемой и отдаваемой единицей объема, в то время как модуль потерь G'' определяет диссипацию энергии колебаний в вязкоупругом теле. FeNi НП под действием магнитного поля стремятся выстроиться вдоль него, достигая некоего равновесного состояния, ведя себя как миниатюрные магниты. Поскольку чистый полимерный образец обладает модулем накопления изначально довольно большим ($G' \sim 10^3$ Па), то добавление малого весового процента НП (4%)

вызывает лишь небольшое увеличение характеристик вязкоупругих свойств. Комплексная вязкость действительно изменяется при добавлении НП и при наложении магнитного поля (рис. 3б).

На рис. 4 приведены сравнительные данные по зависимости модулей G' и G'' от угловой частоты ω образцов с НП под воздействием магнитного поля и в его отсутствии, а также сразу после снятия поля и через 30 мин. Очевидно, что G' и G'' возрастают при наложении магнитного поля, а через 2 мин после снятия поля G' релаксирует к прежнему значению, и через 30 мин это становится еще заметнее. Между тем значения модуля

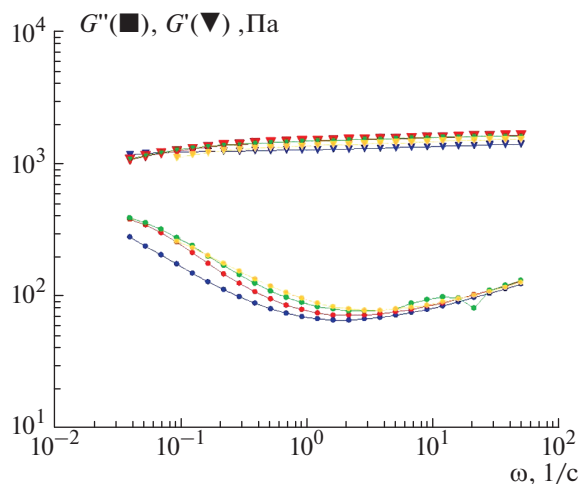


Рис. 4. Зависимость модуля накопления G' (треугольные точки) и модуля потерь G'' (квадратные точки) от угловой частоты для образцов с НП: в отсутствии магнитного поля (синий), под воздействием магнитного поля (красный), сразу после снятия поля (зеленый), через 30 мин после снятия поля (желтый). Весовой процент FeNi НП = 4%.

G'' даже через 30 мин не восстанавливаются. Вероятно, это связано с достаточной устойчивостью установившейся в магнитном поле структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и апробирована методика изготовления магниточувствительного композита с полимерным гелем (природным полисахаридом гуаром) в качестве матрицы и FeNi нанопроволоками в качестве наполнителя. Анизотропные НП получены шаблонным синтезом на базе коммерческих трековых мембран. Соотношения в НП железа и никеля соответствуют пермаллою. Установлена частично-кристаллическая структура НП. Введение в полимерный гель 4% НП заметно увеличивает модуль накопления материала и уменьшает его модуль потерь. Магнитное поле усиливает эти эффекты, после его снятия начинается их релаксация. Полученные предварительные результаты показывают перспективность подобных магниточувствительных материалов.

Развитая методика представляется перспективной для получения различных магнитных полимерных гелей с варьируемыми параметрами нанопроволок под конкретные задачи.

Работа выполнена по теме государственного задания Московского педагогического государственного университета “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” Федерального исследовательского центра РАН “Кристаллография и фотоника”. Часть авторов являются членами ведущей научной школы Российской Федерации “Опτικο-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов” (проект НШ-776.2022.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Такетоми С., Тиладзуми С. Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 272 с.
2. Розенцвейг Р. Ферро-гидродинамика. М.: Мир, 1989. 357 с.
3. Атанов А.Ю., Целищев В.А., Найгерм К.В. // Вестн. УГАТУ. 2021. Т. 25. № 2(92). С. 24.
4. Ravaut R., Lemarquand G., Lemarquand V. // J. Appl. Phys. 2009. No. 106. Art. No. 034911.
5. Kole M., Khandekar S. // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 537. P. 168222.
6. Сенатская И.И., Байбуртский Ф.С. // Химия и жизнь. 2002. № 10. С. 43.
7. Морозов Н.А., Казаков Ю.Б. Нанодисперсные магнитные жидкости в технике и технологиях. Иван. гос. энерг. ун-т, 2011. 264 с.
8. Новопашин С.А., Серебрякова М.А., Хмель С.Я. // Теплофиз. и аэромех. 2015. Т. 22. № 4. С. 411.
9. Филиппова Ю.А., Папугаева А.В. // Сб. тр. VIII межд. конф. “Физико-математическое и технологическое образование: проблемы и перспективы развития” (Москва, 2022). С. 1.
10. Molchanov V.S., Klepikov I.A., Razumovskaya I.V. et al. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2018. V. 9(3). No. 3. P. 335.
11. Sun M., Tian Ch., Mao L. et al. // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. No. 26. Art. No. 2112508.
12. Bell R., Zimmerman D., Wereley N. // In: Electrodeposited nanowires and their applications. Vienna, 2010. P. 189.
13. Prina-Mello A., Diao Z., Coey J.M.D. // J. Nanobiotechnol. 2006. V. 4. No. 1. P. 1.
14. Гусев А.И. // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 55; Gusev A.I. // Phys. Usp. 1998. V. 41. No. 1. P. 49.
15. Kawai S., Ueda R.J. // Electrochem. Soc. 1975. V. 112. T. 1. P. 32.
16. Dobrev D., Vetter J., Angert N., Neumann R. // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. No. 6. P. 729.
17. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л. и др. // Гальванотехн. и обр. поверхности. 2011. Т. 19. № 4. С. 23.
18. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С. и др. // Гальванотехн. и обр. поверхности. 2015. Т. 23. № 1. С. 24.
19. Долуденко И.М., Загорский Д.Л., Фролов К.В. и др. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 9. С. 1474; Doludenko I.M., Zagorskii D.L., Frolov K.V. et al. // Phys. Solid State. 2020. V. 62. No. 9. P. 1639.

FeNi nanowires as a promising filler for magnetic sensitive gel

Y. A. Filippova^{a, b, *}, A. S. Bizhetskiy^b, A. V. Papugaeva^a, D. V. Panov^{a, c, d}, S. A. Bedin^{a, d},
A. V. Shibaev^{b, c}, O. E. Philippova^b, I. V. Razumovskaya^a

^aMoscow State Pedagogical University, Moscow, 119435 Russia

^bLomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^cNational Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

^dFederal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

^eKaraganda Buketov University, Chemistry Faculty, Karaganda, Kazakhstan

*e-mail: yufi26@list.ru

A method for obtaining iron-nickel nanowires 5 μm in length and 100 nm in diameter using template synthesis based on track membranes is described. The actual length of the obtained FeNi nanowires was estimated by scanning electron microscopy, and their elemental composition and structure were studied. The possibility of using the synthesized nanowires to obtain magnetic polymer gels is described.