

УДК 538.94

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК FeNi НАНОПРОВОЛОК, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ

© 2023 г. Ю. А. Филиппова^{1, 2, *}, А. В. Папугаева¹, Д. В. Панов^{3, 4},
Е. П. Кожина⁵, И. В. Разумовская¹, С. А. Бедин^{1, 4, 5}

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

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук”,
Троицкое обособленное подразделение, Москва, Россия

*E-mail: yufi26@list.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Описан метод синтеза магнитной жидкости с ферромагнитными нанопроволоками на основе силиконового масла и продемонстрирован магнито-реологический эффект. Физические характеристики полученной феррофазы исследованы с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгенофазового анализа. Размер нанопроволок был измерен методом динамического рассеяния света для чего были подобраны условия стабилизации ферромагнитных проволок в водном растворе путем покрытия поливинилпирролидоном.

DOI: 10.31857/S036767652370312X, EDN: QPUAII

ВВЕДЕНИЕ

Большое количество работ посвящено исследованию и разработке новых магнитоуправляемых материалов — ферро- иначе магнитным жидкостям (МЖ), реагирующим на воздействие магнитных полей [1]. МЖ представляют собой стабильные коллоидные суспензии ферромагнитных частиц нанометрового размера или их оксидных частиц в несущей основе, такой как вода, масло и т.д. [2]. МЖ в природе не существует — все естественные жидкие среды обладают слабым магнитным взаимодействием. Однако известны многочисленные примеры искусственно синтезированных жидких и дисперсных сред, взаимодействующих с магнитным полем. Ферро-жидкости были изобретены Стивом Папеллом в 1963 г. с намерением создать подходящее жидкое ракетное топливо, которое могло бы притягиваться внешним магнитным полем к входу насоса в условиях невесомости. Впоследствии интенсивные исследования привели к разнообразным при-

менениям этих жидкостей благодаря тем свойствам, который определяются совокупностью характеристик входящих в них компонентов. МЖ могут быть намагничены во внешнем магнитном поле, что позволяет им изменять свою форму и распределение в пространстве. Это свойство делает их перспективными для создания гибких роботов и систем управления движением [3]. МЖ имеют высокую теплопроводность, что определяет их применение в системах охлаждения и теплообмена [4]; МЖ могут быть использованы для электромагнитной сепарации, что позволяет разделять смеси на компоненты с различными магнитными свойствами [5].

Актуальность использования МЖ подтверждается разработками в биомедицине: использованием феррожидкостей для адресной доставки лекарств, в диагностических системах (например: магнитно-резонансной томография) и др. [2].

Новые перспективы открылись и в контексте управления температурным режимом таких си-

стем. До сих пор стратегии, используемые для лечения злокачественной опухоли, несовершенны, и это порождает необходимость поиска более эффективных и безопасных решений. Самой большой проблемой является отсутствие избирательного взаимодействия с опухолевыми клетками, что связано с возникновением побочных эффектов и значительно снижает эффективность терапии. Использование магнитных наночастиц при раке может решить эти проблемы. Одним из предлагаемых альтернативных подходов в лечении рака является магнитная гипертермия [6]. Данный метод, суть которого заключается в генерации тепловой энергии при воздействии на магнитные наночастицы с помощью переменного магнитного поля [7], уже используется для поддержки лечения многих видов онкологических заболеваний [8]. Ограничение градиента магнитного поля патогенным участком позволяет избирательно повышать температуру тела только в желаемой области тела.

Сферическая геометрия магнитных наночастиц накладывает ряд ограничений на различные потенциальные приложения по сравнению с нанопроволоками (НП). Помимо геометрической и магнитной анизотропии, еще одной важной особенностью МЖ с НП является возможность комбинировать разные металлы по длине частицы (например: слоевые НП, “core-shell”) [9].

Таким образом, представляет большой интерес исследование геометрии и физических характеристик ферромагнитных пермаллоевых НП, используемых в магнитных жидкостях, в перспективе применения в биомедицинских и других приложениях.

Известно несколько методик получения феррофазы МЖ, в соответствии с ними классифицируются и способы приготовления МЖ. Основные из них: измельчение, способ конденсации, способ искрового разряда, термический способ, разложение под действием ультрафиолетового облучения, вакуумное испарение и гальванический способ [10]. В нашем случае использован универсальный метод получения НП с возможностью вариации их геометрии путем шаблонного синтеза на полиэтилентерефталатных трековых мембранах (ТМ). Осаждение сплавов ферромагнитных металлов группы железа в порах ТМ подробно описано в [11].

Важную роль в создании и функционировании МЖ играет жидкость-носитель. Ее функция заключается в обеспечении среды, в которой “подвешиваются” частицы магнитного материала, их равномерном распределении и защите от агрегации и окисления, передаче магнитного поля. Выбор жидкости сильно зависит от области применения МЖ. К настоящему времени используется широкий спектр жидкостей-носителей: вода,

этанол, гликоли, перфторполиэтилены, синтетические сложные эфиры, керосин, различные синтетические углеводороды и органические растворители, минеральные и силиконовые масла [12].

В качестве несущей жидкости основы нами был выбран полимеризованный силоксан (силиконовое масло (СМ)). Его использование имеет несколько преимуществ. СМ обладает высокой стабильностью и инертностью, что позволяет сохранять магнитные свойства материала на протяжении длительного времени. Это особенно важно при использовании СМ в различных технических и научных приложениях. СМ отличается хорошей смазывающей способностью, что позволяет легко перемешивать наночастицы магнитного материала и создавать равномерное распределение в жидкой среде. Это важно для достижения однородности и стабильности свойств материала. Кроме того, СМ обладает высокой термической стабильностью, что позволяет использовать МЖ в широком диапазоне температур $-40...+200^{\circ}\text{C}$. Электрические характеристики СМ практически неизменны при высоких и низких температурах в широком диапазоне частот. СМ отличается низким поверхностным натяжением, сильными гидрофобными свойствами, температура застывания СМ ниже -60°C , температура кипения $>300^{\circ}\text{C}$. Кинематическая вязкость СМ составляет 1000 сСт. Использование СМ в качестве жидкости-основы для МЖ является эффективным и универсальным подходом, позволяющим применять его в различных областях, включая электронику, медицину, робототехнику и другие [13].

В данной работе особое внимание уделяется стабилизации водного раствора ферромагнитных нанопроволок водорастворимым полимером поливинилпирролидоном (ПВП). Стабилизация нанопроволок необходима для корректной оценки их размера, а также для предотвращения агрегации, сохранения их свойств и управления взаимодействием в различных средах, что важно для применений в разных областях, включая материаловедение и медицину. Стабилизация нанопроволок позволила провести оценку их размера методом динамического рассеяния света.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве матриц для шаблонного синтеза были выбраны полиэтилентерефталатные ТМ с диаметром пор 100 нм, изготовленные Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ (Дубна). Толщина пленок — 12 мкм; поверхностная плотность системы пересекающихся пор — $1.3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, системы параллельных пор — $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Синтез FeNi НП на основе ТМ состоял из получения токопроводящего медного слоя, элект-

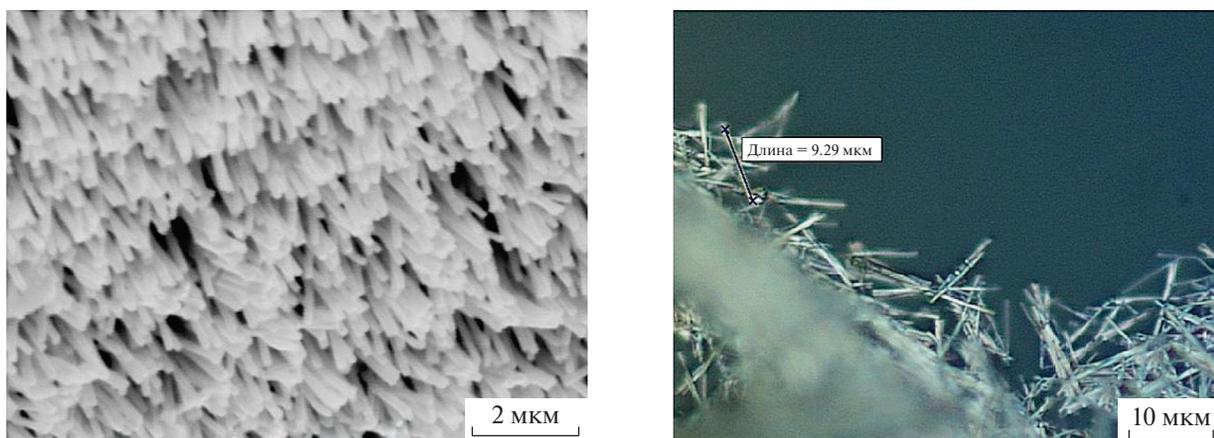


Рис. 1. РЭМ изображения FeNi НП длиной 1.3 мкм (а); фотография взвеси FeNi НП длиной 9.3 мкм в оптическом микроскопе (б).

трохимического осаждения FeNi в поры ТМ, удаления контактного слоя и полимерной матрицы [14]. Электроосаждение FeNi проводили в потенциостатическом режиме $U = 1.5$ В. Для этого был выбран сернокислый электролит следующего состава: H_3BO_3 (25 г/л), $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (16 г/л), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (40 г/л), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (8 г/л), $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (<1 г/л), $C_6H_8O_6$ (1 г/л). Время осаждения для получения единичных непересекающихся НП разных длин варьировалось от 90 до 180 с для ТМ с перекрестной и параллельной системой пор соответственно. Селективное удаление медного слоя проводили с помощью раствора H_2O_2 3% 1 л; $C_6H_8O_7$ 300 г/л; $NaCl$ 50 г/л. Для удаления матрицы использовали раствор едкого натрия $NaOH$ (6 М). В результате были получены взвеси НП в дистиллированной воде, геометрия НП наследовала особенности пор матрицы.

В качестве несущей основы МЖ было выбрано силиконовое масло REXANT "ПМС-1000". Для внедрения НП в жидкость-основу использовался гомогенизатор SH Scientific SH-HZD. НП добавляли в жидкость-носитель и перемешивали до однородности.

Оптическая и растровая электронная микроскопия

После травления матрицы геометрия образца с массивом FeNi НП была исследована методом растровой электронной микроскопии с помощью JSM-6000plus. Анализируя полученные микрофотографии (рис. 1а) и фотографии взвесей FeNi НП в дистиллированной воде с оптического микроскопа (рис. 1б), можно сделать вывод, что при росте НП в потенциостатическом режиме в течение 90 с длина FeNi НП равнялась примерно 1.3 мкм (рис. 1а). При осаждении в течение 180 с

длина FeNi НП составила 9.3 мкм (рис. 1б). На рис. 1б наблюдается агломерация FeNi НП.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

С помощью метода EDS (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) у полученных образцов выявлено относительное содержание Fe и Ni в НП: Fe : Ni = 46 : 54 (рис. 2а), что соответствует пермаллою. Рассчитанная плотность НП составляет 8.43 г/см³. Исследование проводилось в совокупности с растровой электронной микроскопией на приставке к прибору JSM-6000plus. На спектрах видны пики Ni и Fe, что подтверждает элементный состав НП.

Рентгенофазовый анализ образцов

Рентгенофазовый анализ проводился после получения взвеси: 1 мл дистиллированной воды с НП был нанесен на токопроводящий скотч, после чего образец помещался в рентгеновский дифрактометр. $Cu K\alpha = 1.54$ нм, напряжение 40 кВ при токе 40 мА. Рентгенофазовый анализ образцов свидетельствует о преобладании кристаллической структуры НП. Так, на рис. 2(б) наблюдается 3 пика на диапазоне $2\theta = 43.9$ (111); 50.3 (200); 74.5 (220). Обнаруженная кристаллическая структура принадлежит FeNi со структурой гранецентрированной кубической решетки (ГЦК). Согласно данным рентгеновского анализа у выращенных НП наблюдается превалирующая ориентация (111). Таким образом, были получены две серии образцов анизотропных НП с длиной 1.3 мкм и длиной 9.3 мкм, намного превышающей диаметр (100 нм), которые затем внедрялись в СМ.

Существенно, что при данных параметрах ТМ были получены образцы МЖ на основе СМ с до-

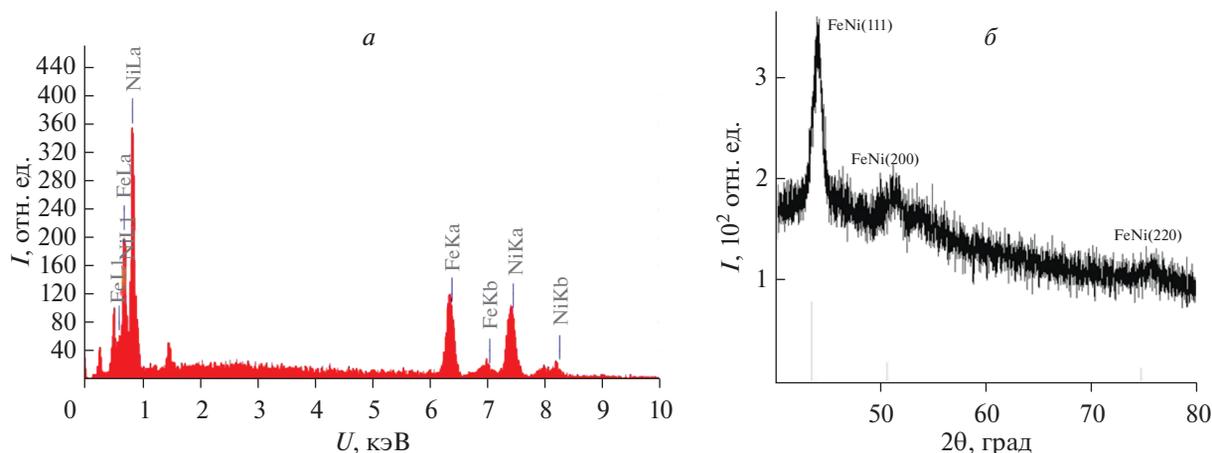


Рис. 2. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии FeNi НП (а). Рентгенограмма полученных нанопроволок FeNi (б). Условия измерений: Cu $K\alpha = 1.54$ нм, напряжение 40 кВ при токе 40 мА.

статочной большой массовой концентрацией 0.25% для обоих вариантов геометрии НП, что дает реальные возможности использовать данный метод синтеза НП для приготовления МЖ.

Метод динамического светорассеяния и стабилизация наночастиц

Водный раствор нанопроволок FeNi стабилизировали в 32.1 мг ПВП в 12.5 мл. При этом масса ПВП в 10 раз превышала массу нанопроволок. Стабилизация нанопроволок FeNi ПВП привлекательна благодаря высокой аффинности ПВП к

поверхности нанопроволок, что создает равномерное покрытие и защитный слой, который предотвращает агрегацию и обеспечивает стабильность дисперсии даже при изменяющихся условиях. Метод нанесения ПВП обеспечивает удобство обработки и контроля свойств нанопроволок, повышая их пригодность для различных приложений. Толщина слоя ПВП на нанопроволок может варьироваться в зависимости от условий синтеза и метода обработки. Обычно толщина слоя ПВП на наночастицах составляет от нескольких до десятков нанометров.

Стабилизация позволила провести оценку размера нанопроволок методом динамического рассеяния света (ДРС). Исследовали образец взвеси FeNi НП длиной 9.3 мкм, стабилизированных с помощью поливинилпирролидона в дистиллированной воде (рис. 4а). На оптических снимках, снятых при увеличении в 100 раз, не наблюдаются агломератов, что говорит об эффективности стабилизации. Средняя длина стабилизированных нанопроволок, согласно оптическим снимкам, равна 8.62 мкм (рис. 4б). Согласно полученным данным на приборе BENANO 180 PRO компании Bettersize (Китай), длина нанопроволок равна 12.8 мкм (рис. 5), что с учетом погрешности (1–5%) соответствует ростовым параметрам. Измерения проводились при комнатной температуре (26 градусов) при вязкости среды 0.8734 мПа·с, коэффициент абсорбции нанопроволок FeNi 0.03, рабочая длина волны прибора 671 нм, угол рассеяния 90 град. Стабилизация измерения составила 60 с.

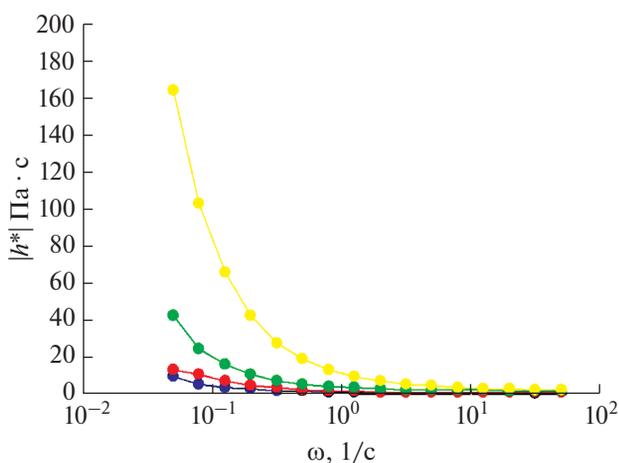


Рис. 3. Зависимость комплексной вязкости $|\eta^*|$ от угловой частоты ω для образца МЖ с FeNi НП длиной 1.3 мкм без приложения внешнего магнитного поля (синий) и с приложением внешнего магнитного поля $B = 1$ Тл (красный), для образца МЖ с FeNi НП длиной 9.3 мкм без приложения внешнего магнитного поля (зеленый) и с приложением внешнего магнитного поля $B = 1$ Тл (желтый). Весовой процент FeNi НП = 0.25%.

Реологические измерения

Реологические измерения проводили с фиксированной амплитудой 3% и переменной частотой. Эксперимент проводился на ротационном реометре Anton Paar MCR-301 при температуре

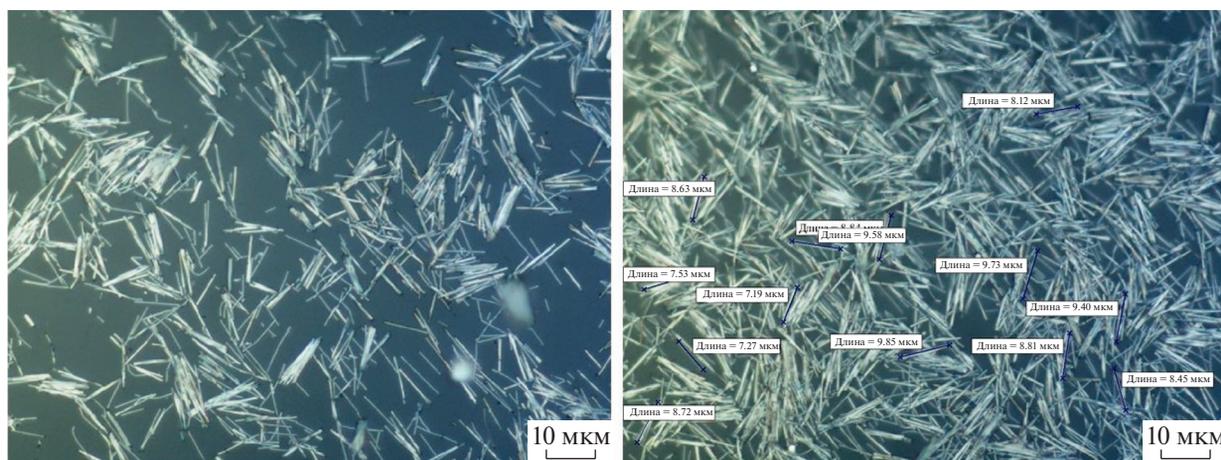


Рис. 4. Фотографии в оптическом микроскопе стабилизированных FeNi НП.

$25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Данный прибор работает по принципу Серле. Для реологических измерений была выбрана универсальная система “плоскость—плоскость”. Диаметр верхней измерительной пластины — 20 мм, зазор — 0.5 мм. Измерения проводились в режиме колебаний, в диапазоне угловой частоты $\omega = 0.04\text{--}50\text{ с}^{-1}$. Для измерений в магнитном поле использовалась специальная магнито-реологическая ячейка из немагнитного материала, магнитное поле $B = 1\text{ Тл}$ генерировалось в направлении, перпендикулярном сдвигу. Внешнее магнитное поле, оказывая ориентирующее воздействие на частицы, приводит к изменению макроскопических свойств магнитных жидкостей [15].

По результатам реологических измерений образцов МЖ с разными длинами FeNi НП был получен график зависимости комплексной вязкости $|\eta^*|$ от угловой частоты ω . Результаты эксперимента, приведенные на рис. 3, показывают, что динамическая вязкость $|\eta^*|$ при малых угловых частотах выше у образца МЖ с наполнителем с большей степенью анизотропии (длина FeNi НП равна 9.3 мкм, кривая зеленого цвета). При наложении магнитного поля у образца МЖ с дли-

ной FeNi НП 9.3 мкм вязкость возрастает в 4 раза. Результаты показывают, что во всех образцах при наложении магнитного поля возникает магнито-реологический эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, апробирована методика синтеза магнитной жидкости на основе силиконового масла и с ферромагнитными FeNi нанопроволоками в качестве наполнителя. Анизотропные ферромагнитные FeNi НП получены матричным синтезом на полиэтилентерефталатных трековых мембранах. С помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии проведена оценка геометрических параметров, длина полученных НП составила 1.3 (время осаждения 90 с) и 9.3 мкм (время осаждения 180 с). Методом EDS исследован элементный состав наполнителя магнитной жидкости и определены соотношения атомов Fe и Ni в НП: Fe : Ni = 46 : 54. Соотношения в НП железа и никеля соответствуют пермаллою. Рассчитанная плотность НП составила 8.43 г/см^3 . Рентгенофазовый анализ образцов свидетельствует о преобладании кристаллической структуры НП. Обнаруженная кристаллическая структура принадлежит FeNi с ГЦК структурой. Согласно полученным данным, длина нанопроволок составляет 12.8 мкм, что с учетом погрешности соответствует ростовым параметрам. Подтверждено, что нанесение ПВП обеспечивает удобство обработки и контроля свойств нанопроволок.

Реологические испытания показали, что в полученных феррожидкостях на основе силиконового масла и FeNi НП при наложении внешнего магнитного поля индуцируется взаимодействие FeNi НП, что приводит к изменению внутренней структуры и вязкоупругих свойств всей системы

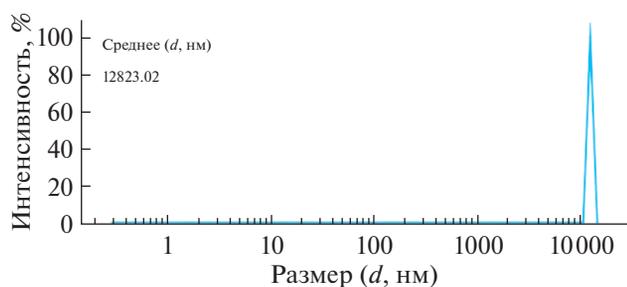


Рис. 5. Гистограмма распределения размеров FeNi НП.

быстрым и обратимым образом. Результаты реологических тестов показывают, что во всех образцах возникает магнито-реологический эффект, однако наиболее ярко он выражен у образца МЖ с FeNi НП с большой степенью анизотропии (длинной FeNi НП 9.3 мкм). При наложении магнитного поля на данный образец динамическая вязкость при малых угловых частотах возросла в 4 раза.

Развитая методика представляется перспективной для получения различных ферррожидкостей с варьируемыми геометрическими параметрами НП под конкретные задачи.

Работа выполнена по теме государственного задания Московского педагогического государственного университета (МПГУ) “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9), а также в рамках работы по теме “Лазерные технологии для биомедицинских приложений” (№ 122122600055-2) по государственному заданию Министерства просвещения Российской Федерации. Ю.А. Филиппова, Е.П. Кожина, И.В. Разумовская и С.А. Бедин являются членами ведущей научной школы Российской Федерации “Опτικο-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов” (проект НШ-776.2022.1.2). Работа частично выполнена в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Socoliuc V., Avdeev M.V., Kuncser V. et al.* // *Nanoscale*. 2022. V. 14. No. 13. P. 4786.
2. *Kole M., Khandekar S.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 537. Art. No. 168222.
3. *Bangxiang C., Yanhe Z., Jie Z., Hegao C.* // *Proc. IEEE Conf. Robot. Biomimet. (Zhuha, 2015)*. P. 511.
4. *Закупим П.Г., Смерек Ю.Л.* // *Наука и иннов. технол.* 2005. № 43. С. 100.
5. *Вайсберг Л.А., Кононов О.В., Устинов И.Д.* Основы геометаллургии. СПб: ООО “Русская коллекция СПб”, 2020. 376 с.
6. *Racca L., Cauda V.* // *Nano-Micro Lett.* 2021. V. 13. P. 1.
7. *Liu X., Zhang Y., Wang Y., Zhu W. et al.* // *Theranostics*. 2020. V. 10. No. 8. P. 3793.
8. *Włodarczyk A., Gorgoń S., Radoń A., Bajdak-Rusinek K.* // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. No. 11. P. 1807.
9. *Mukhtar A., Wu K., Cao X.* // *Nanotechnology*. 2020. V. 31. No. 43. Art. No. 433001.
10. *Такетомы С., Тикадзуми С.* Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 272 с.
11. *Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Каневский В.М. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 8. С. 1090; *Zagorskiy D.L., Doludenko I.M., Kanevsky V.M. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 8. P. 848.
12. *Genç S., Derin B.* // *Curr. Opin. Chem. Engin.* 2014. V. 3. P. 118.
13. *Li L., Li D., Wang L., Liang Z., Zhang Z.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. Art. No. 171077.
14. *Филиппова Ю.А., Бижецкий А.С., Папугаева А.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 10. С. 1452; *Filippova Y.A., Bizhetskyy A.S., Papugaeva A.V. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 10. P. 1483.
15. *Прокопьева Т.А., Данилова В.А., Канторович С.С.* // *ЖЭТФ*. 2011. Т. 140. № 3. С. 499.

Study of the geometry and physical characteristics of FeNi nanowires used in ferrofluids

Y. A. Filippova^{a, b, *}, A. V. Papugaeva^a, D. V. Panov^{c, d}, E. P. Kozhina^e,
I. V. Razumovskaya^a, S. A. Bedin^{a, d, e}

^aMoscow State Pedagogical University, Moscow, 119991 Russia

^bLomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

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

^dFederal Research Center “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117342 Russia

^eLebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Branch in Troitsk, Moscow, 108840 Russia

*e-mail: yufi26@list.ru

A method for synthesizing a magnetic fluid with ferromagnetic nanowires based on silicone oil is described, and a magnetorheological effect is demonstrated. The physical characteristics of the resulting ferrofluid were studied using optical and scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray phase analysis. The size of the nanowires was measured by dynamic light scattering, for which the conditions for stabilizing ferromagnetic wires in an aqueous solution by coating with polyvinylpyrrolidone were selected.

Keywords: magnetic fluids, nanowires, template synthesis, nanomaterials, magnetorheological effect, colloidal solution stabilization