РАЗДЕЛ I. ХИМИЯ

Лысенко С.Н.¹, Лебедев А.В.², Астафьева С.А.¹, Балашою М.³

Получение магнитных жидкостей на основе пластинчатых частиц гексаферрита бария и определение их магнитооптических свойств

¹Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук" - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук

²Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук" - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук

(Россия, Пермь)

³Национальный институт физики и ядерной инженерии имени ХорияХулубей (Румыния, Бухарест-Магуреле)

doi:10.18411/spc-12-08-2018-01

ids: 000001:spc-12-08-2018-01

Аннотация

Методом гидротермального синтеза получены пластинчатые магнитные частицы гексаферрита бария и приготовлены коллоидные растворы на их основе. Определены размеры частиц гексаферрита бария методами динамического светорассеивания и электронной сканирующей микроскопии.

Показано, что применение лиофилизирующей смеси додецилсульфат натрия – лауриновая кислота позволяет пептизировать в водной среде более крупные частицы гексаферрита бария, покрытые олеиновой кислотой, не пептизирующиеся в углеводородах. Установлено, что полученный водный коллоид из крупных плоских частиц гексаферрита бария является эффективной магнитооптической средой в области частот < 200 Гц.

Ключевые слова: гексаферрит бария, коллоидный раствор, метод гидротермального синтеза, пластинчатые магнитные частицы.

В последние годы происходит активное освоение ближнего ИК- и оптического диапазонов электромагнитного спектра для передачи и обработки информации: оптоволоконные линии связи, оптические гироскопы, лазерные анализаторы загрязнений в воздухе и пр. Появилась необходимость оперировать оптическими пучками подобно тому, как электронные устройства оперируют электрическими токами. Для воздействия на оптические потоки используются оптически анизотропные среды.

Управление оптическими потоками возможно, если на свойства такой анизотропной среды можно воздействовать внешними электрическими или магнитными полями. Электрооптический эффект (эффект Керра) давно известен для многих органических жидкостей и используется для создания быстродействующих оптических затворов, кроме того управление оптическими свойствами жидкокристаллических сред обеспечивает работу дисплеев и других устройств отображения информации.

Жидкими магнитооптическими средами могут быть магнитные жидкости (МЖ) – устойчивые коллоидные растворы магнитных частиц в различных жидкостях. Одноосная оптическая анизотропия в магнитных жидкостях возникает под действием

магнитного поля либо за счёт ориентации анизометричных дипольных частиц во внешнем поле, либо за счёт обратимого образования под действием магнитного поля ориентированных вдоль поля цепочечных агрегатов из (почти) сферических частиц. По отношению к проходящему оптическому лучу магнитооптическая среда становится двулучепреломляющей и дихроичной.

В ряде работ исследуются магнитооптические свойства магнитных жидкостей, на основе которых были изготовлены устройства, управляющие оптическими потоками: оптические ключи и модуляторы, управляемые дифракционные решётки, управляемые полем интерферометры, оптико-волновые фильтры и оптико-логические устройства. Устройства, использующие изменение показателя преломления магнитооптических сред, описаны в обзоре [1], а те, в которых используется изменение коэффициента поглощения – в обзоре [2]. Кроме того, с использованием магнитооптических свойств магнитных жидкостей созданы датчики магнитного поля.[3]

В большинстве работ применяются водные либо керосиновые магнитные жидкости со слабоанизометричными частицами Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, или CoFe_2O_4 [4, 5], в этом случае оптическая анизотропия возникает из-за образования цепочечных агрегатов из таких частиц. [6].

Очевидно, что при использовании магнитных жидкостей с сильно анизометричными магнитными частицами, – игольчатыми или пластинчатыми, – оптическая анизотропия при той же степени ориентации частиц будет гораздо выше, чем со слабоанизометричными. Иначе говоря, магнитооптические эффекты будут гораздо чувствительнее к приложенному магнитному полю, либо – для достижения того же эффекта можно использовать менее концентрированную магнитную жидкость. В статье [8] описано получение углеводородного коллоида из мелких пластинчатых частиц гексаферрита бария диаметром 8 нм и толщиной 3 нм. Из-за малого размера их намагниченность насыщения была ~ в 100 раз меньше, чем намагниченность объёмных образцов гексаферрита бария. Крупные частицы не пептизировались в углеводородах и оставались в осадке.

Целью настоящего исследования является синтез пластинчатых магнитных частиц, приготовление магнитных жидкостей на их основе и определение их магнитооптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидротермальный синтез гексаферрита бария $\text{BaOFe}_{12}\text{O}_{18}$ проводился по методике [8, 9]. К 40 мл раствора $0,05\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0,01\text{M Ba}(\text{NO}_3)_2$ при интенсивном перемешивании добавляли 40 мл 2,72 н раствора NaOH , что обеспечивало рекомендуемые авторами [8] соотношения $\text{Fe/Ba} = 5$ и $\text{OH/NO}_3 = 16$ и расчётный выход гексаферрита бария $\text{BaOFe}_{12}\text{O}_{18}$ – 0,185 г.

Полученную суспензию гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в сильнощелочной среде ($\approx 1\text{M NaOH} + 0,005\text{M Ba}(\text{OH})_2$) выливали во фторопластовый стакан-вкладыш ёмкостью 120 мл, который помещали в автоклав из нержавеющей стали. Автоклав нагревали в термошкафу со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 160°C , выдерживали при этой температуре 1 или 2 часа и охлаждали вместе со шкафом до $<100^\circ\text{C}$, затем вынимали из шкафа и охлаждали до комнатной температуры.

Надосадочную жидкость сливали, осадок промывали 10% уксусной кислотой, центрифугировали и промывали дистиллированной водой. При промывке получался плохо оседающий осадок (крупные частицы), который отделялся центрифугированием, и оставался устойчивый красный коллоидный раствор (мелкие частицы), коагулировавший при подщелачивании до $\text{pH} > 9$.

Отцентрифугированный осадок гексаферрита бария суспендировали в 1-2% водном аммиаке, прибавляли ~ 100 мг олеиновой кислоты, подогревали и перемешивали до её полного растворения, затем доводили смесь до кипения и

кипятили ~ 10 мин для удаления избытка аммиака. Подкисляли смесь 1М соляной кислотой до pH ~ 3, при этом гидрофобизированный осадок вместе с избытком олеиновой кислоты отделялся в виде пасты. Жидкость сливали, пасту промывали водой, высушивали оставшуюся воду в сушильном шкафу (105°C), пасту разводили небольшим количеством н-октана и кипятили (125°C) для лучшей адсорбции олеиновой кислоты и удаления выделяющейся при хемосорбции воды. Октан выпаривали, оставшийся осадок промывали этилацетатом, чтобы удалить избыточную олеиновую кислоту. Отстоявшийся (или отцентрифугированный) осадок подсушивали от этилацетата и пептизировали в петролейном эфире ($T_{\text{кип.}} = 70 - 100^\circ\text{C}$). Как и в [8], пептизировались только мелкие частицы, крупные уходили в осадок при отстаивании или центрифугировании.

Осадок после пептизации мелких частиц в петролейном эфире удалось пептизировать (не полностью, но в значительной степени) в водной среде при постепенном добавлении раствора - додецилсульфат натрия (ДДС-Na 0,02М) + лауриновая кислота (ЛК 0,02М), - с кипячением. Раствор ДДС-Na + ЛК готовится растворением ДДС-Na в воде, затем, при нагревании до $\geq 50^\circ\text{C}$ и перемешивании, к нему добавляется ЛК. Получается мутная жидкость - эмульсия, остающаяся устойчивой и при охлаждении до 20°C, которая хорошо пептизирует гидрофобные коллоидные частицы за счёт образования второго слоя ПАВ, обращённого гидрофильными группами к водной дисперсионной среде.

Водный коллоид крупных частиц гексаферрита бария представляет собой мутную красновато-коричневую жидкость, в которой частицы медленно оседают: за 1 – 2 суток появляется заметный градиент концентрации. Небольшое количество плотного осадка отстаивается быстро и легко отделяется декантацией – это наиболее крупные частицы и агрегаты из более мелких частиц, не разрушившиеся в процессе пептизации. Мутность коллоида обусловлена сильным рассеянием света на крупных анизометричных частицах BaOFe_2O_8 .

Размер частиц определяли методом динамического светорассеивания (ДСР) на анализаторе дзета-потенциала частиц ZetaPlus с модулями BI-MAS и BI-PALS (Brookhaven, США). Образцы для измерений готовили, разбавляя синтезированные водные коллоидные растворы 0,01М раствором ДДС-Na. Времена броуновской диффузии, измеряемые методом ДСР, превышают характерные времена броуновского вращения, поэтому пластинчатые частицы гексаферрита бария ведут себя при диффузии, как сферические с диаметром, равным диаметру пластинки. Результаты представлены на рис.1.

Рисунок 1 - Распределение по диаметрам крупных частиц гексаферрита бария, присутствующих в водном коллоидном растворе (ДСР).

Средний гидродинамический диаметр крупных частиц гексаферрита бария, рассчитанный из диаграммы, в коллоидном растворе равен 61 нм.

Размер частиц оценивали также методом электронной сканирующей микроскопии на электронном сканирующем микроскопе "Hitachi S-3400N". Снимок крупных частиц гексаферрита бария, нанесённых из коллоидного раствора, приведён на рис.2.

Рисунок 2 - СЭМ изображение частиц гексаферрита бария, нанесённых из коллоидного раствора. Согласно этому снимку размер частиц составляет ~ 100 нм.

Магнитооптические измерения проводились на установке (рис.3), созданной авторами.

Рисунок 3 - Схема экспериментальной установки: 1 – гелий-неоновый лазер, 2 – электромагнит с ферритовым сердечником (для наглядности сердечник развернут в плоскость рисунка), 3 – кювета с образцом, 4 – анализатор, 5 – фотодиод, 6 – катушка для измерения магнитного поля.

Кювета с образцом помещается между полюсами электромагнита, создающего переменное синусоидальное магнитное поле, направленное по вертикали. Луч гелий-неонового лазера с длиной волны 633 нм проходит по горизонтали через образец и поляризатор-анализатор, повернутый на 90° к плоскости поляризации луча лазера, и попадает на фотодиод. Плоскость поляризации лазерного луча составляет угол 45° с главной плоскостью оптической системы. Толщина кюветы с жидким образцом – 8 мм.

Прошедший через двулучепреломляющую среду луч приобретает эллиптическую поляризацию [10]. Фотодиод, расположенный после поляризатора, регистрирует интенсивность I поперечной компоненты эллиптически поляризованного луча (квадрат малой полуоси эллипса), связанную с разностью фаз φ обыкновенного и необыкновенного лучей соотношением:

$$I = (1 - \cos\varphi)/2$$

Концентрация коллоидных растворов для магнитооптических измерений выбиралась так, чтобы интенсивность прошедшего через кювету луча составляла примерно 30% от начальной (без образца). Амплитуда переменного магнитного поля составляла 4,3 кА/м (54 Гс).

Результаты измерений частотной зависимости интенсивности поперечной компоненты эллиптически поляризованного луча аппроксимировали функцией Дебая, описывающей зависимость действительной части магнитной восприимчивости коллоидного раствора монодисперсных магнитных частиц от частоты при постоянной амплитуде поля:

$$\chi = \chi_0 / (1 + (f/f_0)^2),$$

где $f_0 = 1/2\pi\tau_B$ – характерная частота, определяемая временем броуновского вращения частиц; χ_0 – магнитная восприимчивость в постоянном поле.

Оптическая анизотропия образца в магнитном поле пропорциональна степени ориентации частиц, так же, как и магнитная восприимчивость; следовательно, частотная зависимость магнитооптических эффектов должна описываться той же функцией с точностью до множителя – формфактора, зависящего от формы коллоидных частиц. Результаты представлены на рисунке 4. Характерная частота f_0 аппроксимирующей кривой позволяет оценить диаметр частиц (или агрегатов), создающих оптическую анизотропию в образце, если известна вязкость жидкой среды, а отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой (если кривая опускается круче, чем эти точки) указывает на полидисперсность образца. Вязкость разбавленного водного раствора ДДС-На не отличается от вязкости воды – 1 мПа*сек.

Рисунок 4 - Частотная характеристика магнитооптического сигнала для крупных коллоидных частиц гексаферрита бария в водной среде. Точки – эксперимент, непрерывная кривая – аппроксимирующая функция.

Экспериментальные точки частотной зависимости хорошо ложатся на аппроксимирующую кривую, что говорит об узком распределении частиц по размерам; частота $f_0 = 140$ Гц, следовательно, $d = 144$ нм. Это в 2,36 раза выше, чем средний гидродинамический диаметр, найденный методом ДСР (61 нм). При измерении

динамического светорассеивания используются крайне разбавленные коллоидные растворы, с концентрацией частиц $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ об.%, а при магнитооптических измерениях концентрация выше на 2 порядка. Вероятно, в этих образцах наблюдается равновесная агрегация достаточно крупных коллоидных частиц, приводящая к увеличению эффективного размера при магнитооптических измерениях. В этих коллоидах наблюдается и медленная седиментация, что также связано с агрегацией частиц, так как отдельные частицы с размером < 500 нм из-за теплового движения оседать не могут. При большом разбавлении (ДСР) агрегаты диссоциируют, и мы наблюдаем диффузию индивидуальных частиц и определяем именно их размеры.

Исследование дихроизма в коллоидных растворах гексаферрита бария. Явление дихроизма состоит в том, что интенсивность прошедшего через образец света в намагниченной суспензии магнитных частиц зависит от взаимной ориентации внешнего поля и плоскости поляризации света.

На той же экспериментальной установке проводились измерения общей интенсивности прошедшего через образец света – без поляризатора-анализатора. При включении постоянного магнитного поля напряженностью 3 кА/м происходило заметное изменение интенсивности прошедшего через образец света (порядка 5%). При параллельной ориентации поля и плоскости поляризации интенсивность прошедшего света возрастала, а при перпендикулярной – уменьшалась. Такая зависимость эффекта от ориентации поля может быть объяснена только тем, что частицы имеют форму плоских дисков с магнитными моментами, направленными перпендикулярно плоскости дисков: магнитные моменты ориентируются параллельно полю, а плоские частицы, соответственно, перпендикулярно. Если плоскость поляризации света параллельна полю, то перпендикулярная к этой плоскости ориентация частиц должна снижать светорассеивание на частицах, что приводит к увеличению интенсивности прошедшего света. Представление о плоских частицах гексаферрита бария с магнитными моментами, направленными перпендикулярно плоскости, согласуется с данными [11].

Выводы

Методом гидротермального синтеза получены пластинчатые магнитные частицы гексаферрита бария и приготовлены магнитные жидкости на их основе. Определены размеры частиц гексаферрита бария методами динамического светорассеивания и электронной сканирующей микроскопии. Применение лиофилизирующей смеси додецилсульфат натрия – лауриновая кислота позволяет пептизировать в водной среде более крупные частицы гексаферрита бария (~ 60 нм), покрытые олеиновой кислотой, но не пептизирующиеся в углеводородах.

Показано, что полученный водный коллоид из крупных плоских частиц гексаферрита бария является эффективной магнитооптической средой в области частот < 200 гц.

Установлено, что в водном коллоиде из крупных плоских частиц гексаферрита бария наблюдается явление дихроизма. Оно обусловлено изменением светорассеивания на крупных частицах при их ориентации магнитным полем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/791.

1. Yong Zhao, Yuyan Zhang, RiqingLv, Qi Wang. Novel optical devices based on the tunable refractive index of magnetic fluid and their characteristics. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2011. V. 323. P. 2987–2996.
2. Yong Zhao, RiqingLv, Yuyan Zhang, Qi Wang. Novel optical devices based on the transmission properties of magnetic fluid and their characteristics. // Optics and Lasers in Engineering. 2012. V.50. I. 9. P. 1177–1184.
3. T. Hu, Y. Zhao, Fibe. Fiber optic electromagnetic sensor based on magnetic fluid. // Opt. Precis. Eng. 2009. V.17. № 10. P. 2445–2449 (in Chinese).

4. C.H. Hong, S.Y. Yang. Control parameters for the tunable refractive index of magnetic fluid films. // Journal of Applied Physics. 2003. V. 94. № 6. P. 3849–3852.
5. S.Y. Yang, Y.F. Chen. Magnetically-modulated refractive index of magnetic fluid film. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. №26. P. 4931–4933.
6. Yang S, Chiu Y, Jeang B, Horng H, Hong CY, Yang H. Origin of field-dependent optical transmission of magnetic fluid films. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 2372.
7. D.Jamon, F.Donatini, A.Siblini, F.Royer et al. Experimental investigation on the magneto-optic effects of ferrofluids via dynamic measurements. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2009. V. 321. P. 1148–1154.
8. D Primc, D Makovec, D Lisjak and M Drofenik. Hydrothermal synthesis of ultrafine barium hexaferrite nanoparticles and the preparation of their stable suspensions. // Nanotechnology. 2009. V.20. № 31. P. 1-9.
9. DarkoMakovec, DarinkaPrimc, Sašo Šturm, AlojzKodre et al. Structural properties of ultrafine Ba-hexaferrite nanoparticles. // Journal of Solid State Chemistry. 2012. V.196. P.63–71.
10. Ландсберг Г. С. Оптика. М: Наука, 1976. 928 с.
11. AlenkaMertelj, DarjaLisjak. Ferromagnetic nematic liquid crystals. // Liquid Crystals Reviews. 2017. V. 5. №. 1. P. 1–33.