

**СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ОКСИДА ЖЕЛЕЗА**

Using the method of spray pyrolysis of aqueous solution of silver and iron nitrates, with subsequent reduction in hydrogen, magnetic heterophase globules consisting of silver and iron oxides nanoparticles with optimal sizes for various biochemical applications were obtained. The nanostructure and phase composition of the composite have been studied.

В последние годы магнитные микро- и наночастицы, а также композиты на их основе исследуются с точки зрения их использования для катализа, а также в медицине и экологии. Адресная доставка лекарств, иммобилизация ферментов и лекарственных препаратов, гипертермия клеток, медицинская диагностика, очистка сточных вод – это основные области применения магнитных композиционных наноматериалов [1–3].

Появление новых штаммов бактерий, резистентных к антибиотикам, стало серьезной проблемой здравоохранения, требующей разработки новых антибактериальных препаратов [4]. В этой ситуации серебро имеет значительное преимущество перед обычными антибиотиками, так как оно убивает все патогенные микроорганизмы, а случаев развития устойчивости к серебру у микроорганизмов не выявлено. Различные соединения серебра массово используются при производстве антимикробных препаратов, что в конечном итоге приводит к их попаданию в окружающую среду. Кроме того, существуют потенциальные риски, связанные с использованием наночастиц в медицине [5–7], поскольку присутствуют трудности удаления коллоидного серебра из биологических жидкостей в силу особенностей его физико-химических свойств.

Один из подходов к решению проблемы накопления серебра в организме человека заключается в применении наночастиц, содержащих наряду с металлическим серебром магнитную фазу, что позволяет легко отделять серебряные частицы от биологической жидкости магнитным полем. Кроме того, появляется возможность манипулировать наночастицами и удерживать их в нужной части организма с помощью внешнего магнитного поля.

В литературе описаны различные методы получения композитных наночастиц на основе серебра и магнитных оксидов железа, включая твердофазные, жидкофазные и газофазные методы [8–10]. При этом существуют два варианта строения подобных частиц: ядро-оболочка и композит со статистическим распределением фаз в объеме частицы. Такие композитные наноматериалы, состоящие из частиц серебра и магнитной фазы ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), могут быть использованы в качестве основы для биохимических сенсоров [11], в катализе [12], медицинской диагностике и терапии [13].

Перспективным методом получения микро- и наноразмерных частиц оксидов металлов является распылительный пиролиз с использованием в качестве предшественников нитратных растворов солей этих металлов. Показана применимость этого метода для синтеза сложноксидных систем на основе оксидов железа: гексаферрита бария и  $\text{Mn, Zn}$ -ферритов [14, 15]. Достоинство метода состоит в том, что он позволяет получать частицы сферической формы с высокой концентрационной однородностью распределения компонентов.

Цель данной работы – синтез гетерокомпозиатов «частицы серебра – магнитная фаза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )» методом пиролиза аэрозолей растворов нитратных солей и изучение их структурных особенностей.

**Материал и методика**

Для синтеза были взяты смешанные растворы нитратов железа и серебра с общей концентрацией 0,05 и 0,25 М. Соотношение солей  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Ag(I)}$  в исходном растворе 5:1. Было установлено, что изменение концентрации солей не оказывает существенного влияния на размеры и морфологию частиц продукта синтеза. При синтезе использовали ультразвуковое распыление раствора. Последующий пиролиз аэрозолей нитратов проводили при 650 °С в потоке азота. Была выбрана температура синтеза, обеспечивающая полное удаление нитрат-нитритных фрагментов и формирование кристаллической структуры оксида железа. Термический анализ  $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AgNO}_3$  в диапазоне 30–800 °С и атмосфере азота проводили на приборе NETZSCH STA 449С в тигле из оксида алюминия.

Образцы прогревали в потоке водорода при 360 °С в течение 1 ч.

Структурные особенности продуктов синтеза исследовали методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенограммы записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Идентификацию фаз проводили с помо-

щью данных JCPDS. Образцы просматривали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 и просвечивающем электронном микроскопе LEO 906E. Для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) порошки образцов диспергировали в этаноле и сплошным тонким слоем наносили на стекло или монокристалл NaCl. Углеродные пленки, напыленные на поверхность образцов, снимали в растворе HF, после чего одни пленки промывали в воде, другие – в воде и растворе азотной кислоты в течение разного времени. В случае нанесения образца на монокристалл хлорида натрия углеродную пленку снимали в воде и затем выдерживали в растворе азотной кислоты. Препарирование образцов методом углеродных реплик использовали для выявления внутренней тонкой структуры шарообразных частиц, наблюдаемых в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). При этом учитывали, что серебро, за исключением некоторых случаев, растворяется в азотной кислоте, а оксид железа – нет. Опыты показали: даже длительное (24 ч) время выдерживания препаратов в растворе азотной кислоты не приводит к полному растворению или вымыванию частиц исследуемых образцов. При изменении длительности воздействия раствора азотной кислоты наблюдаются разные стадии разрушения глобул.

### Результаты и их обсуждение

**Термический анализ.** По данным ДТА и ТГ, первоначально при нагревании раствора происходит плавление нитратов с максимумами эндоэффектов при 65 °С в случае нитрата железа и при 212 °С – в случае нитрата серебра. Указанные температуры мало отличаются от справочных данных для температур плавления указанных солей на воздухе. Эндоэффекты большой интенсивности (122 и 154 °С для нитрата железа и 465 °С для нитрата серебра), сопровождающиеся значительной потерей массы, обусловлены удалением воды и нитратных остатков. Разложение нитрата железа в азоте, как и на воздухе, происходит при более низкой температуре, чем нитрата серебра, для разложения которого на воздухе требуется нагрев свыше 300 °С. Потеря массы полностью прекращается после нагревания соли железа свыше 500 °С, а соли серебра – 600 °С. С учетом этих данных пиролиз в атмосфере азота при выбранной температуре должен обеспечить образование продукта Ag/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с постоянным составом.

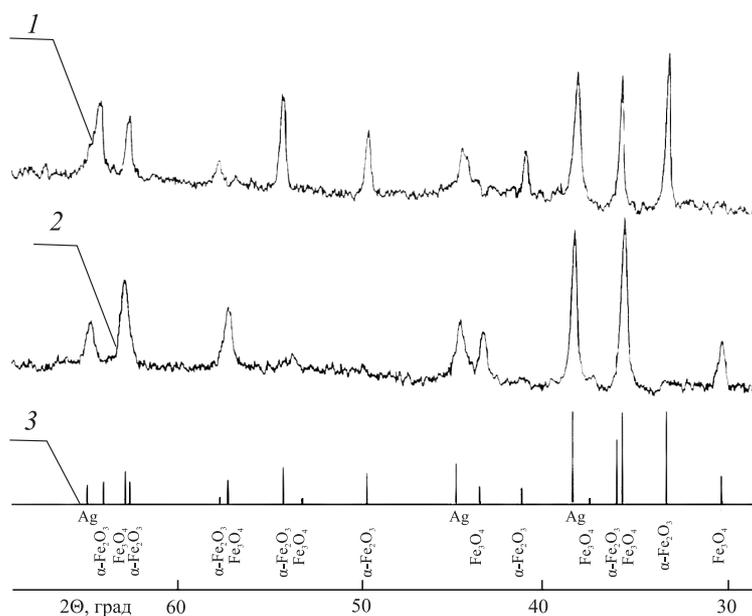


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных пиролизом, до восстановления водородом (1), после восстановления (2) и теоретическое положение рефлексов по данным JCPDS (3)

**Фазовый состав.** Как правило, при термоллизе солей Fe(III) образуется оксид железа α-модификации, который при комнатной температуре не обладает требуемой для практических применений намагниченностью. Он является антиферромагнетиком с точкой Нееля 956 К. Однако при недостатке кислорода и в присутствии некоторых катионов (натрия, калия) возможно образование и стабилизация в широком температурном интервале фазы γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рентгенограмме синтезированного образца присутствуют интенсивные линии рефлексов, относящихся к фазам металлического серебра и α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1). Наличие на рентгенограммах дополнительных рефлексов малой интенсивности позволяет предположить присутствие в образце в небольшом количестве магнитной фазы со спи-

нельной структурой, причем наиболее вероятной является фаза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Слабая намагниченность образца свидетельствует в пользу такого предположения, поскольку модификация  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обладает ферримагнитными свойствами.

После нагревания в водороде происходит практически полное превращение гексагональной фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в кубическую фазу магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в результате частичного восстановления  $\text{Fe(III)}$  до  $\text{Fe(II)}$  (см. рис. 1). Как правило, частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обладают требуемой для медицинских применений намагниченностью. Магнетит устойчив в кислотах, что важно для использования в биомедицине, и является ферримагнетиком с точкой Кюри 858 К.

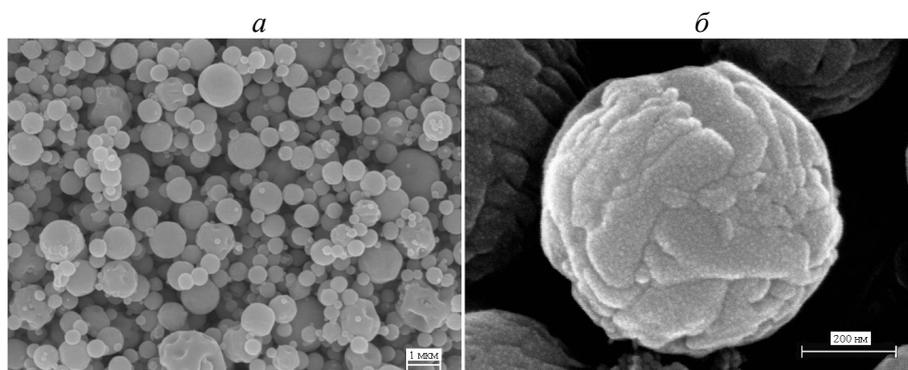


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ глобул при разном увеличении (а, б)

*Электронная микроскопия.* По данным СЭМ, образцы, полученные распылительным пиролизом, состоят преимущественно из частиц правильной шарообразной формы с преобладающими размерами 200÷900 нм (рис. 2 а). При этом на снимках высокого разрешения видно, что шарообразные частицы сформированы из мелких структурных единиц (рис. 2 б). Для установления внутренней структуры шарообразных глобул – определения размеров первичных частиц, их химической природы и характера распределения в глобулах – исследовали методом ПЭМ углеродные реплики с поверхности образцов в поле разной длительности выдерживания их в растворе азотной кислоты. В зависимости от длительности обработки в растворе  $\text{HNO}_3$  возможно получение углеродных реплик с поверхности глобул как с полностью удаленным веществом, так и с вкраплением частиц, остающихся после частичного растворения продукта в результате последовательного воздействия кислот –  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$ .

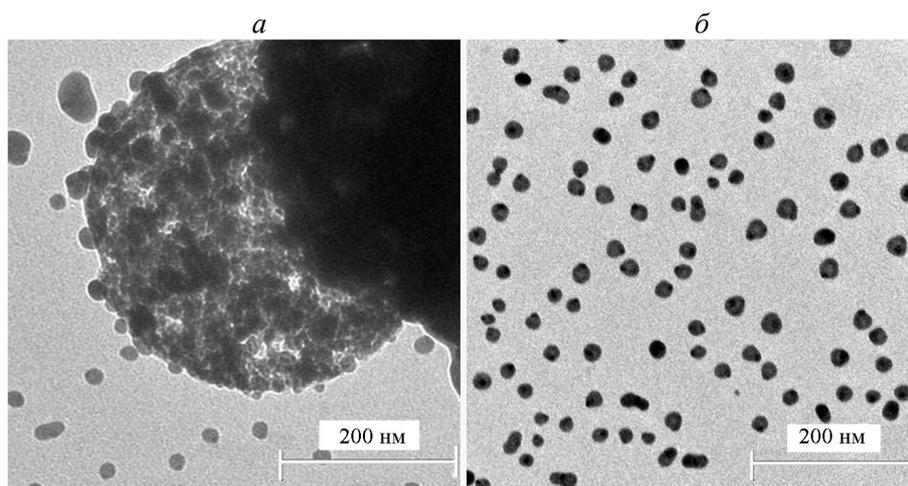


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ глобул (а) и наночастиц серебра, отделившихся в процессе травления (б)

Установлено, что даже длительное время выдерживания препаратов в растворе азотной кислоты приводит к частичному растворению глобул, что позволяет выявить их внутреннюю структуру. Методом ПЭМ зафиксированы различные стадии разрушения образца в растворе кислоты при разной длительности воздействия. На рисунке видны форма и размер первичных частиц, сформировавших глобулы (рис. 3 а). Так, при размерах шарообразных глобул 300÷650 нм размер частиц, расположенных внутри глобул ближе к центру, составляет от 6÷9 до 12÷25 нм, а на границе глобул – 25÷50 нм.

Это, вероятно, частицы оксида железа, поскольку они имеют характерную для частиц оксидов полу-прозрачную тонкую форму и остаются объединенными после длительного выдерживания в растворе кислоты. Оксид железа не растворим в кислотах, серебро частично растворяется и легче удаляется при промывании. Частицы серебра, как правило, в ЭМ выглядят более темными и объемными, чем частицы оксида железа. При травлении образцов и частичном растворении серебра они вымываются из глобул, но сохраняются на углеродной пленке (рис. 3 б).

Анализ электронно-микроскопических данных позволяет установить, что в образцах преобладают частицы оксида железа размером до 50 нм и частицы серебра размером 20÷40 нм. Поскольку высокодисперсные частицы серебра растворяются в азотной кислоте, то невозможно однозначно утверждать, что наблюдаемые на некоторых препаратах очень мелкие частицы диаметром около 5 нм являются первичными частицами, присутствующими изначально в глобулах продукта сложного фазового состава. По-видимому, это остатки более крупных частиц серебра, вкрапленные в углеродную пленку. Такое заключение следует из того факта, что содержание серебра в образце достаточно высокое и поэтому размеры его частиц ожидаются большими. На это указывают и достаточно узкие и интенсивные линии рефлексов фазы металлического серебра на рентгенограммах.

\* \* \*

В результате выполненного исследования установлено, что методом распылительного пиролиза раствора нитратов серебра и железа (III) получены гетерофазные шарообразные глобулы, состоящие из наноразмерных частиц серебра и оксида железа, размеры которых находятся в интервале, опти-мальном для различных биохимических применений. Гетероструктура и тесный контакт между фаза-ми Ag/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> придают такому материалу сочетание необходимых химических и магнитных свойств, обеспечиваемых каждой из фаз. Прогрев в водороде позволяет перевести оксид железа со структурой α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, который применим для биообъектов.

1. Luo X., Morrin A., Killard A.J., Smyth M.R. // *Electroanalysis*. 2006. Vol. 18. P. 319.
2. Jun Y.W., Huh Y.M., Choi J.S. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 5732.
3. Chen F.H., Gao Q., Ni J.Z. // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. P. 165103.
4. Panacek A., Kvitek L., Prucek R. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 16248.
5. Rosenman K. D., Moss A., Kon S. // *J. Occup. Med.* 1979. Vol. 21. P. 430.
6. Cohen S. Y., Quentel G., Egasse D. et al. // *Retina*. 1993. Vol. 13. P. 312.
7. Rungby J. // *Dan. Med. Bull.* 1990. Vol. 37. P. 442.
8. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 9. С. 974.
9. Kumar A., Singal A. // *Nanotechnology*. 2009. № 20. P. 295606.
10. Zhichuan Xu, Yanglong Hou, Shouheng Sun // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. № 28. P. 8698.
11. Dianping Tang, Ruo Yuan, Yaqin Chai // *J. Phys. Chem.* 2006. № 110 (24). P. 11640.
12. Kuan Soo Shin, Jeong-Yong Choi, Chan Seak Park et al. // *Catalyses Letters*. 2009. Vol. 133. № 1-2. P. 1.
13. Zhichuan Xu, Yanglong Hou, Shouheng Sun // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. № 28. P. 8698.
14. Pankov V.V. // *J. Aerosol Sci.* 1995. Vol. 26. № 1. P. S813.
15. Henis A., Pankov V.V. // *J. Phys.* 1997. Vol. 7. № 3. P. 747.

Поступила в редакцию 23.08.10.

**Владимир Васильевич Паньков** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии.  
**Александр Иосифович Степанович** – младший научный сотрудник кафедры физической химии.  
**Мария Ивановна Ивановская** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФХП БГУ.  
**Елена Николаевна Баркатина** – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры физической химии.