

УДК: 544.77:537.621

Т. А. ГУСТОВА, М. А. ГУСЕВА, Н. А. СЕМЕНОВ,
Ю. Г. ЯНОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА НА ИХ РАЗМЕР

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт прикладной механики Российской академии наук,
Москва, Россия*

Методом химического осаждения из растворов солей двух- и/или трехвалентного железа в присутствии аммиака или гидроксида калия и стабилизаторов — олеиновой кислоты или ее соли, полиэтиленгликоля и лимонной кислоты — были синтезированы наночастицы магнетита. Определено влияние природы реагентов, природы и типа стабилизатора, гидродинамических условий протекания реакции получения магнетита, наложения магнитного поля на размер образующихся магнитных наночастиц. Найдены условия получения частиц с размерами в пределах 20–50 нм. Показано, что частицы магнетита проявляют суперпарамагнитные свойства.

Magnetite nanoparticles have been synthesized by chemical deposition from solutions containing Fe(II) and Fe(III) salts in the presence of ammonia or potassium hydroxide and a stabilizer such as oleic acid or its salt, polyethylene glycol and citric acid. The effect of reagents nature and the type of stabilizer, hydrodynamic conditions of the reaction of magnetite formation and superposition of magnetic field on the size of magnetic nanoparticles has been determined. Conditions of synthesis of nanoparticles 20–50 nm in size have been found. Superparamagnetic properties of magnetite nanoparticles have been demonstrated.

Ключевые слова: магнетит, наночастицы, размер, осаждение из растворов, магнитные свойства.

Key words: magnetite, nanoparticles, size, deposition from solutions, magnetic properties.

Работы в области синтеза нанобъектов являются одним из актуальных направлений развития научных исследований последних десятилетий, что связано с их отличиями в физико-химических свойствах по сравнению с макро- и микрообъектами [1]. Большой интерес вызывают магнитные наночастицы и исследование возможности их использования в медицине для адресной доставки лекарственных веществ, в технике — для создания магнито-реологических жидкостей. Основные методы синтеза магнитных частиц наноразмера — это получение их либо из макроскопических частиц путем измельчения, либо химическим синтезом [2–3]. Химические процессы в водной фазе являются наиболее перспективными с экономической и экологической точек зрения. Также важно, что эти процессы дают возможность получать магнетит с части-

цами различного диаметра с широким диапазоном распределения по размерам (коэффициент вариации более 20 % [4]). Контроль размера и формы образующихся частиц – важный фактор, который оказывает сильное влияние при использовании магнитных материалов для медицинского применения.

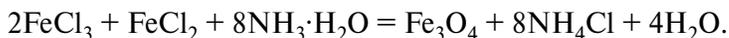
Наиболее интенсивно исследуются наночастицы на основе магнетита Fe_3O_4 , что связано с высоким значением его магнитной восприимчивости и относительной простотой получения.

Цель работы – исследование влияния условий синтеза магнетита Fe_3O_4 на размер образующихся наночастиц для создания высокоэффективных биосовместимых магнитных сорбентов. Было изучено влияние гидродинамических условий протекания реакции, природы и типа стабилизатора на размер магнитных наночастиц, их стабильность и магнитные свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения магнетита применяли несколько методов: химическое соосаждение солей двух- и трехвалентного железа [5], на основе сульфата железа(II) [6] и на основе хлорида железа(III) и сульфита натрия [7].

Методика I является стандартным методом синтеза, основанным на реакции Эльмора:



Мольное соотношение солей железа(II) и (III) составляло 2,75, концентрация солей железа(II) и (III) в растворе – 0,6 масс. %.

Методика II состоит из нескольких стадий и является самой трудоемкой по сравнению с другими использованными методами, так как включает в себя этапы смешивания различных реакционных растворов (солей железа, растворов нитрата и гидроксида калия и др.), продувки инертным газом и нагрева.

Методика III отличается простотой и легкостью проведения синтеза. Маточные водные растворы хлорида железа(III) (2 моль/дм³) и сульфита натрия (1 моль/дм³), предварительно смешанные в определенной пропорции, приливают к водному раствору аммиака.

В качестве стабилизаторов применяли олеиновую кислоту, олеат калия, полиэтиленгликоль (PEG-6000) и лимонную кислоту.

В опытах по исследованию влияния гидродинамических условий реакции применяли магнитную мешалку RCT BASIC (IKA, Германия) и верхнеприводную механическую мешалку RZR1 (Heidorf, Германия). Промывку осадка магнетита проводили на центрифуге EBA 20 (Hettich, Германия).

Для исследования распределения полученных наночастиц магнетита по размеру использовали дисковую центрифугу Disc Centrifuge (CPS Instruments Europe) – прибор для измерения размеров и полидисперсности микро- и наночастиц, в том числе в водной среде и растворителях. Примеры измеряемых систем: нано- и микронаполнители композиционных материалов, частицы для диагностических тестов, модифицированные наночастицы, магнитные

нанопорошки и др. Диапазон измерений 2 нм – 50 мкм, скорость вращения центрифуги 14000 об/мин. Метод основан на прохождении света (в данном случае, инфракрасный свет, 405 нм) через раствор, состоящий из зон с различной плотностью, на границе зон происходит преломление света. При седиментации между зонами с тяжелыми и легкими частицами образуется граница, которая действует как преломляющая линза; при этом на фотопластинке, используемой в качестве детектора, появляется пик. В ходе седиментации происходит перемещение границы, а следовательно, и пика, по скорости передвижения которого можно судить о скорости седиментации материала.

Магнитные свойства частиц были исследованы на установке для определения физических (магнитных, электрических и др.) и теплофизических характеристик наноматериалов PPMS (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитная жидкость – коллоидный раствор, в котором магнитные частицы ультрамикроскопического размера суспендированы в воде или органической жидкости и для стабилизации дисперсной системы покрыты поверхностно-активным веществом. Вследствие малых размеров частицы являются однодоменными и имеют собственный магнитный момент. Взаимодействие между магнитными частицами приводит к их агрегации в более крупные кластеры и седиментации [8]. Эксперименты по исследованию устойчивости водных магнитных дисперсий без стабилизаторов показывают, что с течением времени частицы подвержены слипанию и увеличению размера. Для предотвращения коагуляции частиц их поверхность покрывается оболочками стабилизатора, как правило, поверхностно-активными или высокомолекулярными соединениями. Покрываются из таких молекул препятствуют агрегации и коагуляции частиц, зависящих от баланса сил, действующих между ферромагнитными частицами [9].

На рис. 1 представлены кривые распределения по размерам магнитных частиц, полученных по методике I с использованием разных стабилизаторов. В случае олеиновой кислоты частицы полидисперсны и имеют размеры от 40 до 300 нм (кривая 4). В присутствии олеата калия пределы размеров частиц примерно те же, но большая доля частиц имеют размеры около 40 нм (кривая 2). Образование двух пиков на обеих кривых можно объяснить тем, что в процессе зародышеобразования ПАВ образует оболочки далеко не у всех магнитных частиц; в результате образуется смесь наночастиц магнетита с большим разбросом по размерам. Образование частиц с наиболее узким распределением по размерам в пределах 20–50 нм обеспечивает лимонная кислота при ее содержании в пределах 0,5–1,0 масс. %, рекомендуемом в работе [10] (рис. 1, кривая 3). В присутствии PEG-6000 образуются частицы, в основном не превышающие 80 нм в диаметре.

Добавление стабилизаторов к магнетиту, полученному по методике II, приводит к образованию смеси довольно крупных частиц с размерами в диапазоне от 100 до 450 нм, причем они характеризуются устойчивостью к агрегированию при хранении (рис. 2).

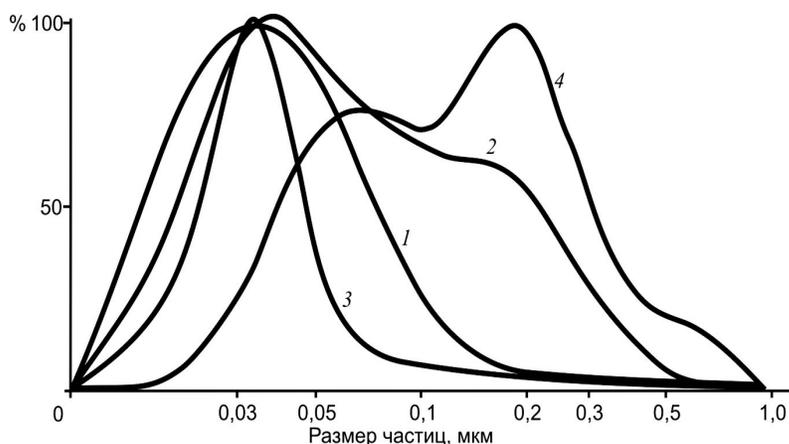


Рис. 1. Распределение по размерам наночастиц магнетита (методика I) в зависимости от природы стабилизатора:
1 – PEG-6000; 2 – олеат калия; 3 – лимонная кислота; 4 – олеиновая кислота

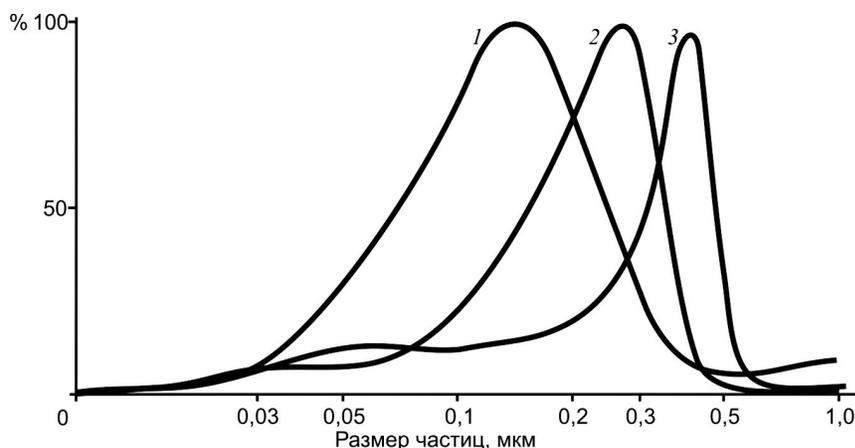


Рис. 2. Распределение по размерам наночастиц магнетита (методика II) в зависимости от природы стабилизатора:
1 – без стабилизатора; 2 – PEG-6000; 3 – лимонная кислота

Установлено, что сильное влияние на размерность частиц магнетита оказывают гидродинамические условия, в частности, способ перемешивания (магнитное и механическое) и скорость перемешивания реакционной системы, а также скорость ввода компонентов синтеза в реакционную смесь. На примере синтеза по методике II выявлено, что скорость введения смеси водных растворов нитрата и гидроксида калия оказывает сильное влияние на размер наночастиц, образующихся на начальной стадии синтеза. В частности, при определенной скорости смешивания растворов можно получить довольно мелкие частицы магнетита размером 100–150 нм, однако они характеризуются высокой склонностью к агрегации.

Достаточно слабое магнитное поле используемого в опытах оборудования также оказывает влияние на размеры образующихся частиц: наложение магнитного поля приводит к их увеличению (рис. 3). В случае всех использованных в работе методик синтеза магнетита повышение скорости вращения мешалки вызывает уменьшение размеров частиц и обеспечивает более узкое распределение по размерам (рис. 4). Предположительно, что при высоких оборотах перемешивающего устройства происходит наилучшее смешение компонентов системы, и это способствует равномерному росту наночастиц по всему объему реактора.

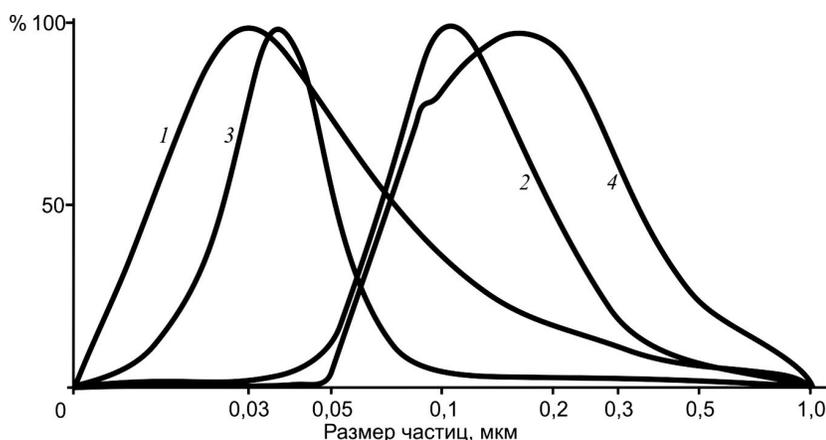


Рис. 3. Распределение по размерам наночастиц магнетита (методика I) в зависимости от способа перемешивания:

1 — механическая мешалка, без стабилизатора; 2 — магнитная мешалка, без стабилизатора; 3 — механическая мешалка, 1 масс. % лимонной кислоты; 4 — магнитная мешалка, 1 масс. % лимонной кислоты

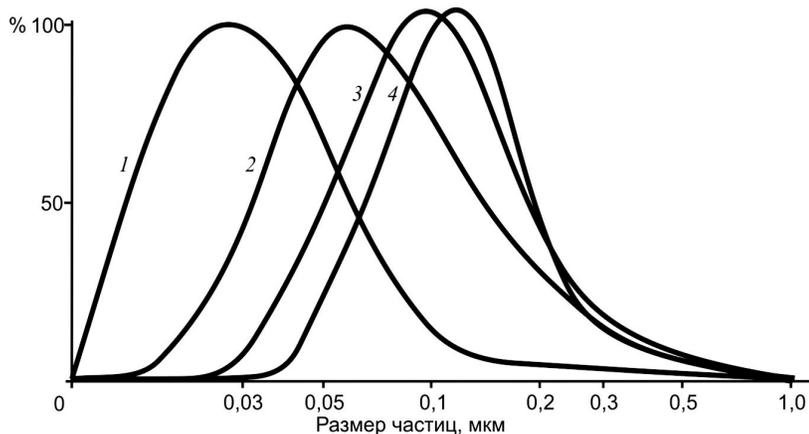


Рис. 4. Распределение по размерам наночастиц магнетита (методики I и III) при разных скоростях перемешивания механической мешалки:

1 — методика I, 850 об/мин; 2 — методика I, 500 об/мин;
3 — методика III, 850 об/мин; 4 — методика III, 500 об/мин

Основными характеристиками, которыми должны обладать наночастицы магнетита, применяемые для медицинских целей, – это отсутствие остаточной намагничиваемости (суперпарамагнетизм) и высокие значения магнитной восприимчивости. Как видно на рис. 5, на соответствующих графиках наблюдается отсутствие петли гистерезиса, при этом коэрцитивная сила равна 0. Этот факт подтверждает, что полученные по всем трем методам наночастицы магнетита проявляют суперпарамагнитные свойства.

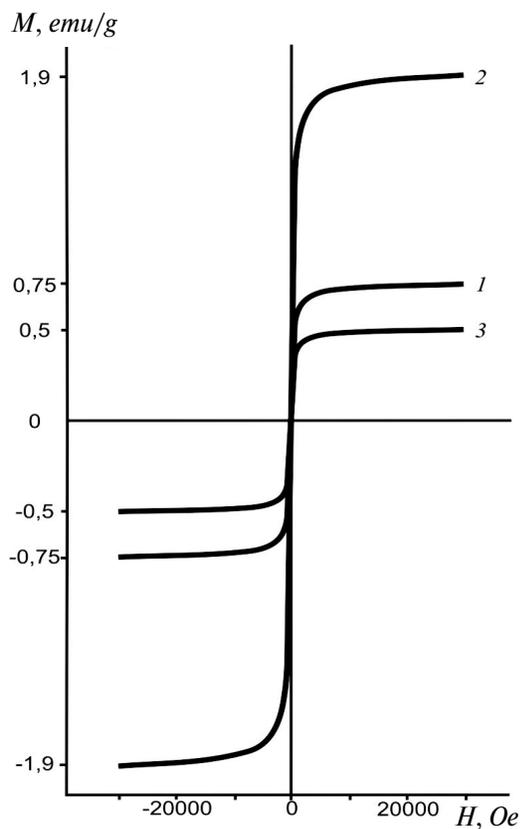


Рис. 5. Экспериментальные кривые намагничивания образцов магнетита при комнатной температуре:
1 – методика I; 2 – методика II; 3 – методика III

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения из растворов солей двух- и/или трехвалентного железа в присутствии аммиака или гидроксида калия и стабилизаторов – олеиновой кислоты или ее соли, полиэтиленгликоля и лимонной кислоты – были синтезированы наночастицы магнетита. Установлено влияние ряда факторов (гидродинамических условий протекания реакции, природы ста-

билизатора, скоростей сливания растворов и их перемешивания, наложения слабого магнитного поля) на распределение частиц по размерам. Показано, что, используя для синтеза наночастиц магнетита хлориды железа(II) и (III) в мольном соотношении 2,75 при концентрации солей железа(II) и (III) в растворе 0,6 масс. % и лимонную кислоту в качестве стабилизатора, а также обеспечивая быстрое перемешивание реагентов механической мешалкой, можно синтезировать наиболее мелкие частицы с размерами в пределах 20–50 нм. Показано, что частицы магнетита проявляют суперпарамагнитные свойства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Суздаев И. П. // Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М. : КомКнига, 2006.
2. Губин С. П. // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 6. С. 539–542.
3. Першина А. Г. // Бюллетень сибирской медицины, 2008. № 2. С. 70–75.
4. Гервальд А. Ю. // Вестн. МИТХТ. 2010. Т. 5, № 3. С. 45–49.
5. Elmore W. C. // Phys. Rev. 1938. Vol. 54. P. 309–306.
6. Merbe J., Rechtenbach A., Topfer J. // Mat. Chem. and Phys. 2008. Vol. 110. P. 426–433.
7. Qu S., Yang H., Ren D. [et al.] // J. Coll. and Int. Sci. 1999. Vol. 215. P. 190–192.
8. Такетами С., Тикадзуми С. // Магнитные жидкости. М. : Мир, 1993.
9. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. // Коллоидный журнал. 1955. Т. 17. С. 107–112.
10. Massart R., Cabuil V. J. / Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1987. Vol. 84, № 7–8. P. 967–970.

Поступила в редакцию 06.04.2012.