

УДК 544.163'165:541.67:541.451:615.84:537.622:544.77

Е. Г. ПЕТРОВА¹, Д. А. КОТИКОВ¹,
В. В. ПАНЬКОВ¹, Д. С. ФИЛИМОНОВ², К. В. ПОХОЛОК²

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Москва, Россия

С использованием модифицированного золь-гель метода получены нанокристаллические (5–10 нм) однофазные твердые растворы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с $x = 0; 0,09; 0,18; 0,45; 1,00$. Приведены результаты исследования состава и структуры наночастиц методами РФА, ЭМ, мессбауэровской спектроскопии и ИК-спектроскопии. По форме петель гистерезиса установлено, что для всех полученных образцов характерно ферромагнитное состояние при 5 К и суперпарамагнитное – при 298 К. Показано, что наибольшее значение максимальной удельной намагниченности при комнатной температуре соответствует составу $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ ($59 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), а при температуре 5 К – $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ ($86 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$). Намагниченность насыщения незамещенного магнетита при этих температурах равна 49 и 62 $\text{Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно.

Nanocrystalline (5–10 nm) single-phase $Zn_xFe_{3-x}O_4$ solid solutions with $x = 0; 0,09; 0,18; 0,45$ and 1,00 were synthesized via a modified sol-gel approach. The composition and the structure of the formed nanoparticles were examined with the help of XRD, SEM, TEM, Mossbauer and IR spectroscopy. The shape of the hysteresis loops recorded for the samples indicates their ferromagnetic behavior at 5 K and superparamagnetic one at 298 K. The highest maximum magnetization of 59 emu/g at room temperature corresponds to $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ composition, and at 5 K – to $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ (86 emu/g). The saturation magnetization of the pure magnetite synthesized under the similar conditions was measured at the indicated temperatures to be 49 and 62 emu/g, respectively.

Ключевые слова: наночастицы $Zn_xFe_{3-x}O_4$; золь-гель метод; магнитно-резонансная томография; магнитные свойства.

Keywords: $Zn_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles; sol-gel method; magnetic resonance imaging; magnetic properties.

В настоящее время наночастицы на основе ферритов с кристаллической структурой типа шпинели находят широкое применение в таких областях медицины, как диагностика (магниторезонансная томография (МРТ), магнит-

ная сепарация, магниторелаксометрия) и терапия (гипертермия, адресная доставка лекарств). Получение магнитных наночастиц для этих применений осуществляется с использованием методов осаждения одно- или многокомпонентных гидроксосоединений металлов из растворов солей, высокотемпературного разложения органических прекурсоров, аэрозольного и лазерного пиролиза, сольвотермального метода и др. [1].

Наиболее широко в медицине используют магнитные наночастицы на основе оксидов железа, таких как магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). В частности, в качестве T_2 -контрастирующих агентов в МРТ применяют суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа [2, 3]. Поэтому актуальной является задача улучшения магнитных свойств наночастиц оксидов железа для повышения чувствительности данного метода диагностики. Одним из перспективных способов модифицирования материалов является введение в кристаллическую решетку магнетита ионов цинка с образованием твердого раствора в системе феррит цинка – магнетит. Для указанных соединений характерно образование твердых растворов замещения в широком интервале составов, так как они имеют кристаллическую структуру шпинели с близкими параметрами решетки [4]. Обычно химическую формулу ферритов цинка представляют в виде $(\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y})[\text{Zn}_{x-y}\text{Fe}_{2-x+y}]\text{O}_4$, где круглые и квадратные скобки относятся к катионам, расположенным в тетраэдрических и октаэдрических пустотах соответственно. Известно, что магнитные свойства феррита цинка зависят от характера распределения его катионов по различным подрешеткам. Показано, что легирование магнетита цинком приводит к повышению магнитного момента конечной смешанной шпинельной структуры [5]. Другим относительным преимуществом цинк-замещенных наночастиц оксида железа по сравнению с прочими ферритами является более низкая токсичность цинка, чем у других металлов (кобальт, марганец, висмут) [6].

Ранее было показано, что применение модифицированного золь-гель метода с использованием неорганических прекурсоров перспективно для синтеза сложных оксидных материалов различного назначения [7–9]. Этот метод позволяет управлять наноструктурой и фазовым составом оксидных материалов, размером зерен, а также в широких пределах варьировать их функциональные свойства путем изменения природы и концентрации прекурсоров, осадителей и стабилизаторов, а также условий проведения синтеза. Различные вариации золь-гель метода позволяют получать наночастицы в форме золь, порошков и пленок. Эти методы основаны на соосаждении гидроксидов металлов и последовательном переходе осадка в золь, гель, ксерогель и кристаллический оксид [9].

Данная работа посвящена синтезу наночастиц цинк-замещенного магнетита с различным содержанием цинка золь-гель методом с использованием неорганических солей металлов. Магнитные свойства и кристаллическая структура твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ были исследованы для выяснения возможностей их потенциальных биомедицинских применений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выполнения поставленной задачи сравнивали структуру и магнитные характеристики в наночастицах системы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0; 0,09; 0,18; 0,45; 1$).

Синтез образцов осуществляли при комнатной температуре модифицированным золь-гель методом из растворов неорганических солей ($Fe(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$ и $FeSO_4$). Исходные реагенты брали в стехиометрическом соотношении, за исключением 5 % избытка $FeSO_4$, использованного, чтобы компенсировать возможное окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} . В качестве осадителя использовали концентрированный раствор $NaOH$, взятый с 20 % избытком. В этих условиях получали стабильные коллоидные растворы наноразмерных (менее 10 нм) частиц с узким распределением по размерам. В ходе реакции значение pH реакционной смеси поддерживали постоянным (~ 11), что является достаточным для полного депротонирования аквакомплексов всех трех видов ионов металлов – Fe^{2+} , Fe^{3+} и Zn^{2+} , но недостаточно для образования заметного количества растворимых в воде гидроксикомплексов металлов. Осадок отмывали магнитной декантацией и пептизировали, доводя значение pH до 8 внесением малых порций раствора $NaOH$ с образованием стабильного прозрачного золья коричневого цвета. Для получения порошкообразных образцов золь высушивали на воздухе при температуре 60 °С.

Структуру образцов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), мессбауэровской спектроскопии и ИК-спектроскопии.

Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием $Co K_\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,178896$ нм) и Ni-монокроматора. Расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по уширению дифракционных отражений по формуле Шеррера.

Для выполнения исследований на просвечивающем электронном микроскопе порошкообразные образцы, прокаленные при необходимой температуре, диспергировали ультразвуком в воде или метаноле. Суспензию наносили на опорные медные сетки, покрытые коллоидной пленкой. Анализ проводили на электронном микроскопе высокого разрешения LEO 906E. СЭМ-исследования выполняли на микроскопе LEO 1420. Порошкообразные слои в виде суспензии в этаноле наносили на токопроводящий скотч. Для повышения контрастности и четкости изображения на образцы напыляли тонкую пленку золота.

ИК-спектры порошкообразных образцов записывали на спектрометре Thermo Nicolet AVATAR 330 в области 400–4000 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} в режиме диффузного отражения.

Измерения магнитных характеристик проводили с помощью установки Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd ($T = 7–300$ К, $H_{max} = 50$ кЭ) при низких (5 К) и комнатных (298 К) температурах. За значения максимальной намагниченности принимали величины намагниченности материалов при

H_{\max} , так как они не достигали насыщения вплоть до предельной напряженности прикладываемого магнитного поля.

Исследование методом мессбаэровской спектроскопии проводили на спектрометре электродинамического типа с многоканальным импульсным анализатором при температурах 78 и 298 К. В качестве источника γ -излучения использовали изотоп ^{57}Co , нанесенный на палладиевую подложку. Химические сдвиги приведены относительно мессбаэровского спектра $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученного при 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА все синтезированные образцы, высушенные при 40 °С и не прошедшие термическую обработку, достаточно хорошо закристаллизованы. На дифрактограммах регистрируются наиболее интенсивные рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям кубической шпинельной структуры, которые могут быть отнесены как к фазе магнетита, так и феррита цинка. Достоверно различить указанные фазы, а также установить факт образования твердого раствора по данным РФА трудно вследствие близости межплоскостных расстояний кристаллических решеток этих соединений. Примеси гидроксидов железа и/или цинка методом РФА в образцах не фиксировали. Важно отметить, что требуемая структура шпинели формируется у всех исследованных образцов уже на стадии соосаждения гидроксидов железа и цинка до их термической обработки. Это подтверждается и значительной намагниченностью синтезированных материалов даже в состоянии золя. Размеры частиц всех порошков, оцененные по уширению их дифракционных рефлексов (ОКР), составляют 5–7 нм.

Данные СЭМ и ПЭМ, представленные на рис. 1, хорошо согласуются с результатами РФА. Полученные образцы состоят из частиц правильной сферической формы диаметром 5–10 нм с узким распределением по размерам.

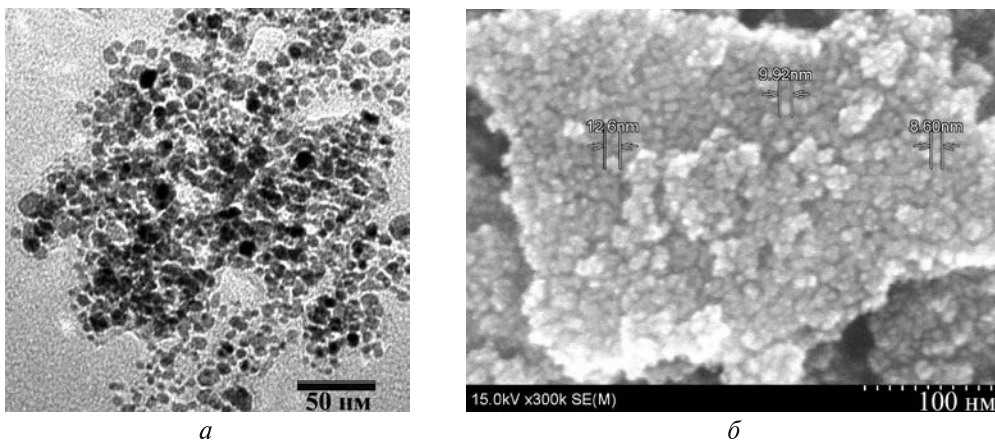


Рис. 1. ПЭМ (а) и СЭМ (б) снимки наночастиц $\text{Zn}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$

О формировании шпинельной структуры во всех образцах свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. В спектрах порошков наблюдаются полосы поглощения в области характеристических частот с максимумами при 430 и 545 см^{-1} , которые относятся к колебаниям валентных связей $Fe-O$ в октаэдрических позициях с ионами Zn^{2+} в ближайшем координационном окружении $Fe-O-Zn$. Широкие интенсивные полосы поглощения при 3440 и 1630 см^{-1} указывают на присутствие в продукте большого количества адсорбированной воды и OH -групп. Это подтверждают и полосы поглощения при 823 и 1045 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям связей $Zn-O-H$ и $Fe-O-H$.

Как известно, наночастицы Fe_3O_4 при комнатной температуре легко окисляются на воздухе с образованием $\gamma-Fe_2O_3$. Мессбауэровские спектры образца незамещенного магнетита ($x = 0$) описываются набором зеемановских секстетов с параметрами сверхтонких взаимодействий, отвечающих катионам Fe^{3+} и $Fe^{2,5+}$ (при 298 К) или Fe^{2+} (при 78 К). Значительное увеличение вкладов компонент ионов Fe^{3+} по отношению к состояниям $Fe^{2,5+}/Fe^{2+}$ и их параметры указывают на частичное окисление фазы Fe_3O_4 ($\sim 45\%$) до $\gamma-Fe_2O_3$. Данный факт был установлен по соотношению площади пиков, соответствующих различным состояниям ионов железа в магнетите (рис. 2). Замещение части ионов железа Fe^{3+} и $Fe^{2,5+}$ на ионы Zn^{2+} может привести к более полному окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} с образованием вакансионных шпинельных твердых растворов $Zn_xFe_{3-x-y}\square_yO_4$, где \square – катионные вакансии [5]. Это подтверждается приведенными ниже данными мессбауэровской спектроскопии об изменении степени окисления ионов железа при образовании изучаемых твердых растворов.

Мессбауэровские спектры порошков $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с $x = 0,09, 0,18$ и $0,45$ при 298 К имеют релаксационный характер и описываются распределениями

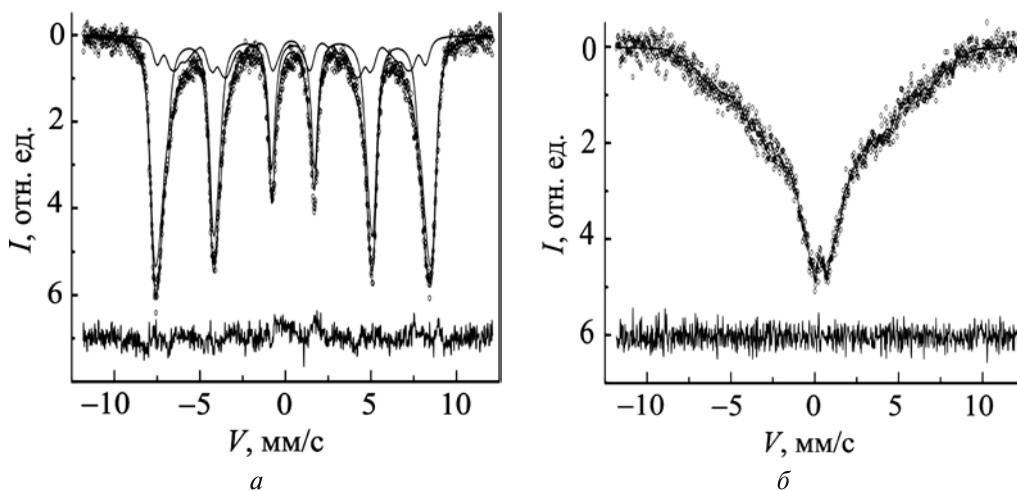


Рис. 2. Мессбауэровские спектры наночастиц твердого раствора $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$, записанные при температурах 5 К (а) и 298 К (б)

сверхтонких магнитных полей с химическими сдвигами $\delta \sim 0,35$ мм/с, что соответствует катионам Fe^{3+} . При 78 К их спектры со значительно уширенными зеемановскими компонентами описываются суперпозицией двух сверхтонких магнитных полей со значениями напряженности $H = 450\text{--}550$ кЭ; $\delta \sim 0,45$ мм/с и $H = 200\text{--}500$ кЭ; $\delta \sim 0,34$ мм/с, соответствующих ионам Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Вклад Fe^{3+} в тетраэдрических пустотах уменьшается с увеличением x вследствие предпочтительного расположения ионов Zn^{2+} в тетраэдрической координации. Наибольшие значения H наблюдаются для образца $\text{Zn}_{0,18}\text{Fe}_{2,82}\text{O}_4$ (см. рис. 2), так как присутствие в тетраэдрической подрешетке шпинели ионов Zn^{2+} , с одной стороны, приводит к увеличению удельной намагниченности твердого раствора, а с другой стороны – к понижению температуры его перехода в парамагнитное состояние (температуры Кюри) вследствие магнитного разбавления. Это хорошо согласуется с результатами магнитных измерений при разных температурах. Так, наибольшее значение максимальной намагниченности для образца $\text{Zn}_{0,18}\text{Fe}_{2,82}\text{O}_4$ наблюдается при комнатной температуре ($59 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), а для образца $\text{Zn}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$ ($x = 0,45$) – при 5 К ($86 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$).

Для оценки принципиальной возможности применения полученных материалов в качестве контрастирующих агентов для МРТ проводили измерения магнитных свойств образцов. Получали кривые зависимости намагниченности порошков от напряженности внешнего магнитного поля при низкой и комнатной температурах (рис. 3). При температуре 5 К для всех образцов характерно явление гистерезиса с небольшими значениями коэрцитивной силы (10–50 Э) в зависимости от состава твердого раствора (см. рис. 3, а). Напротив, при комнатной температуре в случае всех материалов гистерезис на кривых намагничивания отсутствует и значения коэрцитивной силы близки к нулю, что свидетельствует об их суперпарамагнетизме (см. рис. 3, б). Это означает, что размер большинства полученных частиц не превышает критического значения для суперпарамагнитного состояния, что соответствует результатам электронной микроскопии и РФА. Суперпарамагнитное поведение является необходимым требованием для частиц, используемых в качестве контрастных материалов при МРТ-исследованиях. В противном случае наличие спонтанной намагниченности привело бы к недостаточной агрегативной и седиментационной устойчивости коллоидного раствора препарата.

Сравнивали значения максимальной намагниченности Zn-замещенных образцов при 5 и 298 К и индивидуального наноразмерного магнетита. При наложении внешнего магнитного поля на ферриты типа $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x-y}\square_y\text{O}_4$ спины атомов, находящихся в октаэдрических позициях, ориентируются параллельно внешнему магнитному полю, а в тетраэдрических позициях – антипараллельно. Поскольку количество атомов в октаэдрических позициях в два раза больше, чем в тетраэдрических, возникает нескомпенсированный магнитный момент. Этим можно объяснить повышение намагниченности полученных ферритов по сравнению с магнетитом, синтезированным аналогичным методом (см. рис. 3). Видно, что при температуре 298 К наночастицы

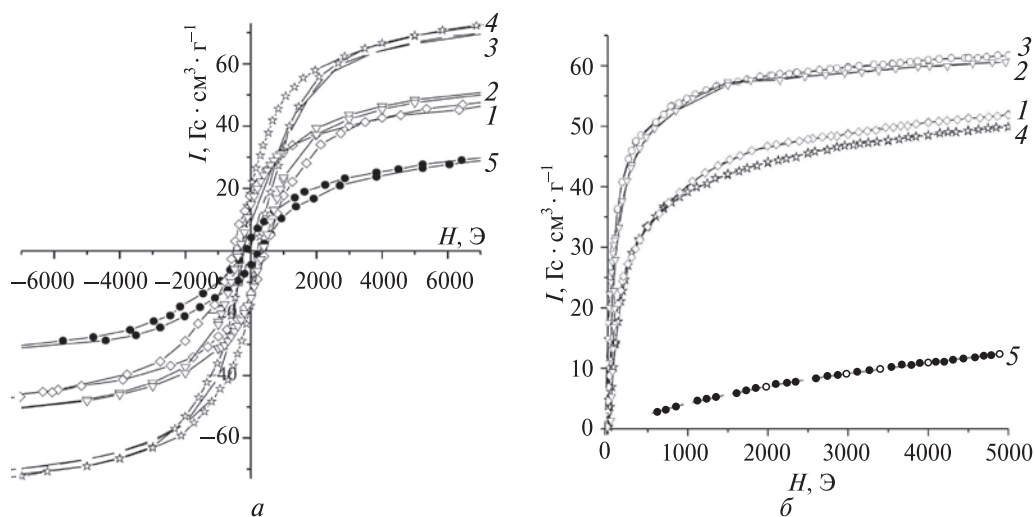


Рис. 3. Зависимости удельной намагниченности наночастиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$ от величины магнитного поля, полученные при температурах 5 К (а) и 298 К (б): 1 – Fe_3O_4 ; 2 – $Zn_{0,09}Fe_{2,91}O_4$; 3 – $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$; 4 – $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$; 5 – Fe_3O_4

$Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ обладают лучшими магнитными характеристиками по сравнению с незамещенным магнетитом (59 и 49 $G \cdot cm^3 \cdot g^{-1}$ соответственно). При температуре 5 К значения максимальной намагниченности (не показано на рисунке) наночастиц составов $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$, $Zn_{0,09}Fe_{2,91}O_4$ и $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ превышают значения максимальной намагниченности магнетита.

Значения максимальной намагниченности (I_{max}) наночастиц цинкового феррита $ZnFe_2O_4$ как при температуре 5 К, так и при 298 К оказались намного ниже, чем у прочих образцов (см. таблицу). Это можно объяснить тем, что при формировании шпинельной структуры лишь незначительная доля ионов Zn^{2+} занимает октаэдрические позиции в кристаллической решетке.

Таким образом, золь-гель синтез наночастиц твердых растворов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ из неорганических солей приводит к случайному перераспределению ионов Zn^{2+} и Fe^{3+} в структуре шпинели.

Значения максимальной намагниченности наночастиц системы $Zn_xFe_{3-x}O_4$, полученные при различных температурах

	Fe_3O_4	$Zn_{0,09}Fe_{2,91}O_4$	$Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$	$Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$	$ZnFe_2O_4$
I_{max} (5 К), $G \cdot cm^3 \cdot g^{-1}$	62	64	80	86	45
I_{max} (298 К), $G \cdot cm^3 \cdot g^{-1}$	49	58	59	46	9

При этом сильное обменное взаимодействие между ионами железа приводит к росту намагниченности наночастиц, что позволяет рассчитывать на более высокую эффективность использования твердых растворов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с $x = 0,09$ и $0,18$ по сравнению с индивидуальным магнетитом в МРТ-контрастировании тканей при медицинских и биологических исследованиях.

ВЫВОДЫ

1. Модифицированным золь-гель методом с использованием неорганических реагентов получены наночастицы твердых растворов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0; 0,09; 0,18; 0,45; 1$) с размерами 5–10 нм, обладающие при комнатной температуре суперпарамагнитными свойствами. Показано, что данный метод применим для синтеза твердых растворов ферритов металлов в наноразмерном состоянии.

2. Установлено, что замещение ионов железа на ионы цинка приводит к полному окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} и образованию вакансионных шпинельных твердых растворов.

3. Показано, что образец состава $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ обладает наилучшими характеристиками для использования в качестве контрастирующего агента в магнитно-резонансной томографии ($I = 59 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ при комнатной температуре), превышающими аналогичные характеристики традиционно используемого в данных целях магнетита ($I = 49 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Tartaj P., Puerto Morales M., Veintemillas-Verdaguer S. [et. al.]. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // J. Phys. D Appl. Phys. 2003. Vol. 36. P. R182–R197.
2. Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 2161–2175.
3. Thorek D. L., Chen A. K., Czupryna J. Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging // Ann. Biomed. Eng. 2006. Vol. 34. P. 23–38.
4. Hamdeh H. H., Ho J. C., Oliver S. A. [et. al.]. Magnetic properties of partially-inverted zinc ferrite aerogel powders // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. P. 1851–1857.
5. Hocheple J., Bonville P., Pileni M. Nonstoichiometric zinc ferrite nanocrystals: syntheses and magnetic properties // J. Phys. Chem. B 2000. Vol. 104. P. 905–912.
6. Wan J., Jiang X., Li H., Chen K. Facile synthesis of zinc ferrite nanoparticles as non-lanthanide T 1 MRI contrast agents // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 13500–13505.
7. Interrante L.V., Caspar L.A., Ellis A.B. Materials chemistry. An emerging discipline. Washington : American Chemical Society, 1995.
8. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Gurlo A. Sol-gel obtained oxide composites: structure and gas-sensitivity // Proc. VIII Meet. Chem. Sensors, Basel, Switzerland. 2000. P. 94.
9. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-gel Science. AP, London. 1990.