

УДК 546.72:546.59:546.57:546.92:544.77.051

**Е. М. СЕМЕНОВА¹, С. А. ВОРОБЬЕВА¹, Ю. А. ФЕДОТОВА²,
В. Г. БАЕВ², А. И. ЛЕСНИКОВИЧ¹**

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗО – БЛАГОРОДНЫЙ МЕТАЛЛ

¹*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь*

²*Национальный научно-учебный центр физики частиц и высоких энергий
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Магнитные композиционные наночастицы на основе ферро/ферритмагнитных сплавов Co, Fe, Ni и оксидов железа в сочетании с благородными металлами в настоящее время являются весьма актуальным объектом научных исследований, находящимся на стыке нанотехнологий и биомедицины [1]. Это обусловлено прежде всего возможностью дистанционного управления ими и устройствами на их основе при наложении внешнего магнитного поля. Перспектива практического использования подобных наночастиц связана также и с тем, что они обладают высокоразвитой активной поверхностью и, как следствие, высокой сорбционной емкостью. Для успешного применения в области биомедицины наночастицы должны иметь такие свойства, как термическая и химическая стабильность, коллоидная устойчивость в водных растворах и других биосовместимых растворителях, нетоксичность и биосовместимость при достаточно высоких значениях намагниченности насыщения и коэрцитивности. Синтез и практическое использование наночастиц, обладающих комплексом всех перечисленных свойств, является сложной задачей, поскольку наноразмерные объекты имеют высокую реакционную способность, что, в частности, может приводить к их нежелательному окислению и агрегированию.

Указанные трудности могут быть преодолены посредством формирования композиционных структур типа «ядро – оболочка», где в качестве ядра выступает ферро/ферритмагнитный материал, а в качестве оболочки – биосовместимые и химически инертные благородные металлы Au, Ag, Pd, Pt. Следует отметить, что помимо защиты от агрегирования, окисления, кислотной и щелочной коррозии оболочка может играть роль линкера для присоединения фармацевтических агентов или биомолекул к магнитному носителю.

Целью настоящего исследования явилось получение и исследование состава композиционных наночастиц ферромагнетик (Fe) – немагнитный металл (Au, Ag, Pd), в том числе со структурой ядро – оболочка.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы железа получали восстановлением хлорида железа(III) борогидридом натрия в присутствии олеата натрия. Для получения композиционных наночастиц Fe–Au, Fe–Ag, Fe–Pd водный раствор борогидрида натрия, содержа-

щий олеат натрия, приливали к раствору хлорида железа(III) и спустя 5 мин после начала синтеза добавляли раствор соединения благородного металла. Интенсивное перемешивание продолжали в течение 15 мин, затем реакционную смесь помещали на магнит. Надосадочную жидкость удаляли, выделившийся осадок промывали дистиллированной водой методом декантации, центрифугировали при 3000 об/мин в течение 10 мин и сушили под вакуумом. Дистиллированную воду перед приготовлением растворов в течение 30 мин продували аргоном.

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125. Образцы для просвечивающей электронной микроскопии готовили, помещая каплю коллоидного раствора на медную сетку, покрытую углеродной пленкой, с последующим высушиванием на воздухе. Рентгенофазовый анализ полученных порошков проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, используя CoK_α -излучение в интервале углов $2\theta = 6\div 90^\circ$. ИК-Фурье-спектры записывали на спектрофотометре Thermo Nicolet AVATAR-330 в интервале частот $4000\div 400\text{ см}^{-1}$. Для регистрации ИК-Фурье-спектров твердые образцы перед записью растирали в агатовой ступке и размещали тонким слоем в карборундовой кювете.

Измерения спектров ядерного гамма-резонанса (ЯГР) проводили на спектрометре MS 2000 с использованием источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (10 мК) в геометрии на просвет при комнатной температуре. Аппроксимацию спектров осуществляли с учетом гауссового распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах ($H_{\text{эфф}}$) и квадрупольных расщеплений (ΔE) [2]. Значения изомерных сдвигов приведены относительно чистого железа $\alpha\text{-Fe}$. Используемая для интерпретации спектров ширина лоренцевой линии была фиксированной (0,28 мм/с).

Исследования ферромагнитного резонанса проводили на спектрометре Varian E112 в X-диапазоне (частота СВЧ-излучения f составляла 9,3 ГГц) при модуляции магнитного поля с частотой 100 кГц (регистрировалась первая производная сигнала поглощения СВЧ-поля). Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре в темноте. Использовали стандартный режим регистрации спектров ферромагнитного резонанса с автоподстройкой частоты клистрона по измерительному резонатору. Выбор режимов регистрации спектров определялся известными требованиями неискаженной регистрации первой производной сигнала резонансного поглощения по магнитной индукции [3]. Для калибровки поляризующего магнитного поля в качестве эталона использовали сигнал Mn^{2+} в порошке MgO .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенная методика синтеза обеспечивает образование коллоидных растворов черного цвета, из которых в течение нескольких минут в случае Fe–Pd или часов в случае Fe–Au на магните выделяется осадок. При формировании композиционных наночастиц Fe–Ag полного обесцвечивания раствора над осадком при выдерживании на магните в течение суток не наблюдается, что указывает на фор-

мирование седиментационно-устойчивого коллоидного раствора, характерного для серебряных наночастиц, стабилизированных олеатом натрия [4].

Анализ ИК-Фурье-спектров порошков Fe, Fe–Ag и олеата натрия показал, что для этих образцов характерны полосы поглощения с максимумами при 2930–2915 и 2850–2840 см^{-1} , которые относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям метиленовых групп углеводородной цепи. Полосы поглощения при 1529 и 1401 см^{-1} в спектре порошка железа, при 1536 и 1410 см^{-1} в спектре порошка Fe–Ag, а также при 1565 и 1424 см^{-1} в спектре олеата натрия характеризуют асимметричные и симметричные колебания карбоксилат-иона [5]. В длинноволновой области для всех образцов наблюдаются колебания CH_2 -групп при 1340–1090 см^{-1} , полоса при 730–680 см^{-1} в полученных спектрах обусловлена внеплоскостными деформационными колебаниями C–H при *цис*-двойной связи. Отметим, что полоса поглощения валентных колебаний Fe–O(–C) проявляется при 652 см^{-1} [6]. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе получения на поверхности наночастиц железа образуется или адсорбируется олеат железа.

В соответствии с данными трансмиссионной электронной микроскопии дисперсная фаза полученных коллоидных растворов образована сферическими наночастицами диаметром 6,7–23,3 (Fe), 5,0–11,5 (Fe–Au), 7,5–25,0 (Fe–Ag) и 3,5–12,0 нм (Fe–Pd), которые образуют агрегаты и цепочечные структуры.

Анализ результатов рентгенофазового анализа (рис. 1) свидетельствует о том, что наряду с металлическим Fe, наиболее интенсивный рефлекс которого находится в области $2\theta = 52,4^\circ$, на рентгенограмме порошка Fe наблюдается рефлекс оксидов железа (магнетита и/или маггемита) при $2\theta = 41,4^\circ$, свидетельствующий о его частичном окислении. В случае порошков Fe–Au, Fe–Ag и Fe–Pd дифракционные максимумы, характерные для металлического железа и его оксидов, на рентгенограммах отсутствуют, наблюдаются лишь четко выраженные рефлексы благородных металлов. Отсутствие дифракционного максимума Fe ($2\theta = 52,4^\circ$) на рентгенограммах композиционных порошков Fe–Au, Fe–Ag и Fe–Pd может быть обусловлено его маскированием рефлексами, характерными для золота ($2\theta = 52,0^\circ$), серебра ($2\theta = 51,9^\circ$) и палладия ($2\theta = 54,8^\circ$), и, как было показано авторами работ [7, 8], является следствием образования композиционных наночастиц Fe (ядро) – благородный металл (оболочка). Области когерентного рассеяния порошков Fe–Au, Fe–Ag и Fe–Pd, рассчитанные по уширению рефлексов, составляют 9,5, 21,0 и 4,9 нм соответственно, что удовлетворительно согласуется с результатами электронно-микроскопических наблюдений.

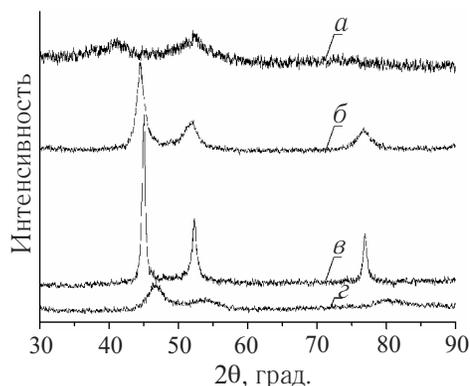


Рис. 1. Рентгенограммы порошков Fe (а), Fe–Au (б), Fe–Ag (в) и Fe–Pd (г)

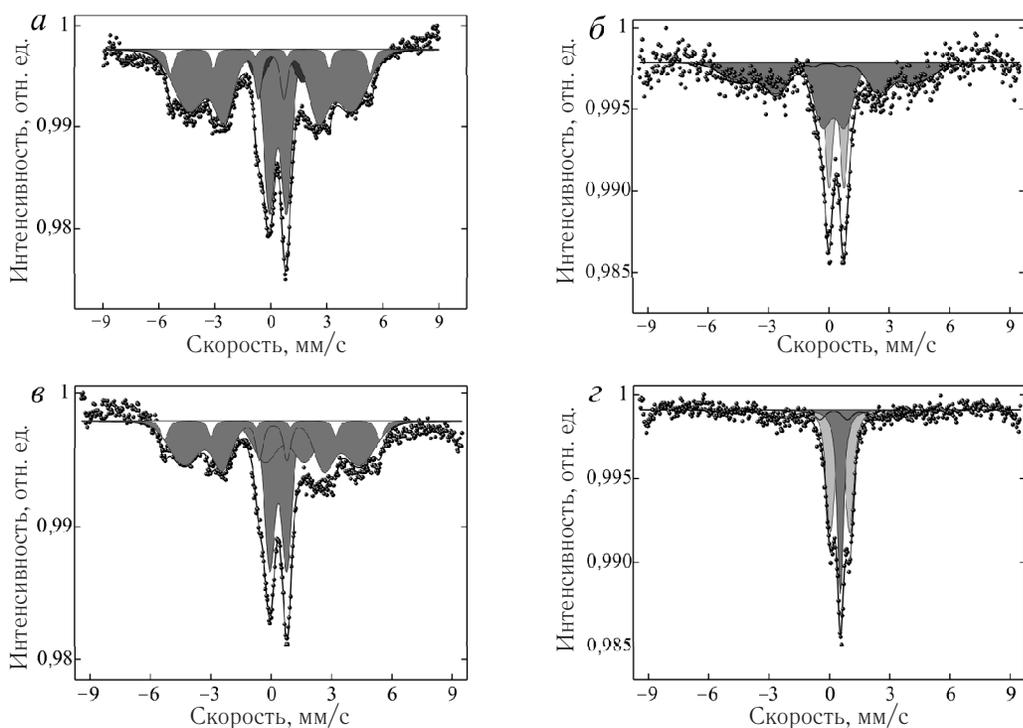


Рис. 2. Спектры ядерного гамма-резонанса частиц Fe (а), Fe–Au (б), Fe–Ag (в) и Fe–Pd (г)

Регистрируемые спектры ядерного гамма-резонанса представлены на рис. 2. Результаты программной аппроксимации приведены в табл. 1. Из рис. видно, что ЯГР-спектр наночастиц Fe аппроксимируется суперпозицией двух дублетов спектральных линий и одного секстета с изомерным химическим сдвигом $\delta = 0,07$ мм/с и распределением значений магнитных полей сверхтонкого взаимодействия, имеющим максимумы при $H_{\text{эфф}} = 33,2$ Тл и $H_{\text{эфф}} = 26,9$ Тл. Наличие двух максимумов распределения сверхтонких полей может быть обусловлено, с одной стороны, различным окружением атомов железа (более или менее дефектным), например, внутри ядра наночастицы и на ее поверхности, а с другой — широким распределением по размерам частиц чистого железа. Присутствие в ЯГР-спектре секстета со значением изомерного сдвига чистого α -Fe указывает на содержание в образце неокисленного железа, в то время как дублеты спектральных линий, судя по значениям изомерного сдвига, соответствуют ионам железа в трехвалентном состоянии Fe^{3+} , которые могут относиться как к суперпарамагнитным оксидам железа, так и к олеату железа.

Спектр ЯГР наночастиц Fe–Au аппроксимируется двумя дублетами, свидетельствующими о наличии суперпарамагнитных оксидов и/или олеата железа в образце, и секстетом, относящимся к чистому железу α -Fe.

Таблица 1

Параметры аппроксимации спектров ЯГР исходных частиц железа и покрытых оболочками золота, серебра и палладия: изомерный химический сдвиг δ (указан относительно α -Fe), квадрупольное расщепление ΔE , значение сверхтонкого магнитного поля $H_{эфф}$, вклад компоненты в суммарный теоретический спектр

Образец	Фаза	δ , мм/с	ΔE , мм/с	$H_{эфф}$, Тл	Вклад, %
Fe	Fe ³⁺	0,53	2,34	–	9
	Fe ³⁺	0,38	0,91	–	29
	α -Fe	0,07	0,03	33,2 26,9	62
Fe–Au	Fe ³⁺	0,40	0,75	–	30
	Fe ³⁺	0,26	1,11	–	31
	α -Fe	–0,04	0,01	26,9	39
Fe–Ag	Fe ²⁺	0,79	1,98	–	18
	Fe ³⁺	0,37	0,85	–	29
	α -Fe	0,08	–0,03	33,3 27,0	53
Fe–Pd	Fe/Fe _x O _y /Pd	0,56	0,12	–	33
	Fe ³⁺	0,54	0,96	–	53
	Fe _x O _y	0,22	0,01	26,6	14

Аппроксимацией спектров ЯГР образца Fe–Ag, как и в случае частиц чистого железа, является суперпозиция двух дублетов и одного секстета неокисленного железа с распределением значений магнитных полей сверхтонкого взаимодействия, имеющих максимумы при $H_{эфф} = 33,3$ Тл и $H_{эфф} = 27,0$ Тл.

Спектр ЯГР наночастиц Fe–Pd существенно отличается от порошков частиц Fe, Fe–Au и Fe–Ag и может быть аппроксимирован суперпозицией двух подспектров – синглета ($\delta = 0,56$ мм/с) и дублета ($\delta = 0,54$ мм/с, $\Delta E = 0,96$ мм/с). Как указывалось выше, дублет с изомерным сдвигом, равным 0,54 мм/с, может интерпретироваться как вклад оксида и/или олеата железа. Следует отметить, что, в отличие от образцов Fe, Fe–Au и Fe–Ag, в спектре ЯГР, характеризующем наночастицы Fe–Pd, практически отсутствует магнитно-коллапсированный секстет (относительный вклад составил 14 %). Наблюдаемый синглет на спектре ЯГР с изомерным сдвигом $\delta = 0,56$ мм/с может свидетельствовать об образовании интерметаллического соединения либо твердого раствора железа и палладия [9]. Однако подтверждение данного предположения требует более детального экспериментального изучения наночастиц Fe–Pd при низких температурах.

Спектры ФМР образцов наночастиц Fe, Fe–Ag, Fe–Au и Fe–Pd представлены на рис. 3. Параметры спектров ФМР приведены в табл. 2. Как видно из рис. 3,

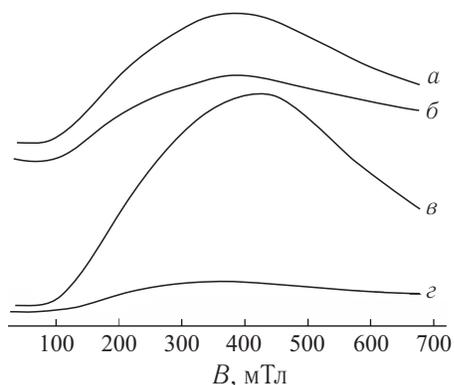


Рис. 3. Спектры ферромагнитного резонанса частиц Fe (а), Fe–Au (б), Fe–Ag (в) и Fe–Pd (з)

спектры ФМР частиц железа представля- ют собой асимметричные линии шириной порядка 300 мТл. С целью корректного определения фактора спектроскопического расщепления (g -фактор) значение индукции резонансного магнитного поля B_r рассчиты- вали по пику второй производной линии поглощения [10]:

$$g = \frac{hf}{\mu_B B_r}, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка; f – частота СВЧ-излучения; μ_B – магнетон Бора; B_r – значение индукции резонансного магнитно- го поля.

Как видно из табл. 2, значение g -фактора для частиц железа составило по- рядка 4,0 за исключением образца Fe–Ag, для которого $g = 3,3$.

Значение эквивалентного внутреннего поля магнитной анизотропии наноча- стиц определяли из формулы Киттеля [11]:

$$\frac{\omega}{\gamma} = B_r + B_A, \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота СВЧ-поля; $\gamma = g_e \mu_B / \hbar$ – гиромангнитное отноше- ние свободного электрона; g_e – g -фактор свободного электрона; μ_B – магнетон Бора; $\hbar = h/2\pi$ – постоянная Планка; B_r – значение индукции резонансного магнитного поля; $B_A = 2K_1/M_s$ – значение эквивалентного поля магнитной ани- зотропии; K_1 – константа магнитной анизотропии; M_s – значение эффективной намагниченности насыщения.

Таблица 2

Параметры спектров ФМР наночастиц Fe, Fe–Ag, Fe–Au и Fe–Pd: B_r – значение индукции резонансного магнитного поля, ΔB_{pp} – ширина линии первой производной сигнала резонансного поглощения (peak-to-peak), g -фактор, B_A – значение эквивалентного поля магнитной анизотропии, I_{mw} – удельная относительная интенсивность поглощения СВЧ-поля

Образец	Масса, г	B_r , мТл	ΔB_{pp} , мТл	g -фактор	B_A , мТл	I_{mw} , отн. ед./г
Fe	0,0244	167,1	326,0	3,98	165	0,77
Fe–Au	0,0322	167,1	292,7	3,98	165	0,41
Fe–Ag	0,0266	203,9	352,6	3,26	128	1,48
Fe–Pd	0,0284	165,0	311,8	4,03	167	0,17

Удельное значение интенсивности поглощения энергии СВЧ-излучения I_{mw} , определяли как произведение амплитуды сигнала ФМР пик-пик A_{pp} и квадрата ширины линии ΔB_{pp} , деленное на массу вещества. Согласно теории ферромагнитного резонанса параметр I_{mw} прямо пропорционален значению эффективной намагниченности насыщения. Из табл. 2 следует, что наибольшее значение I_{mw} соответствует наночастицам Fe–Ag, что позволяет сделать вывод о наибольшем значении намагниченности насыщения для этого образца. Наименьшее значение параметра I_{mw} получено для образца Fe–Pd, что указывает на минимальную величину намагниченности насыщения этих наночастиц. В то же время максимальное значение эквивалентного поля магнитной анизотропии получено для наночастиц Fe–Pd, которое составляет 167 мТл. Увеличенное значение B_A указывает на повышенное значение константы магнитной анизотропии в наночастицах Fe–Pd и может быть связано с формированием интерметаллического соединения либо твердого раствора Fe–Pd, что подтверждает предшествующие данные ЯГР-спектроскопии.

ВЫВОДЫ

1. Последовательным восстановлением борогидридом натрия соответствующих соединений благородных металлов в присутствии олеата натрия получены наночастицы Fe–Ag, Fe–Au, Fe–Pd и методами трансмиссионной электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ферромагнитного резонанса, ИК-Фурье- и ЯГР-спектроскопии исследованы их состав и структура.

2. Показано, что полученные наночастицы имеют сферическую форму и размеры, изменяющиеся от 3,5 до 25,0 нм. При этом в ряду Fe–Pd, Fe–Au, Fe, Fe–Ag наблюдается увеличение средних диаметров частиц, коррелирующих с размерами областей когерентного рассеяния частиц, рассчитанных по уширению линий на рентгенограммах.

3. В соответствии с результатами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что на поверхности наночастиц Fe в процессе их получения образуются оксиды железа (магнетит и/или маггемит) и олеат железа.

4. На основании анализа ЯГР-спектров наночастиц Fe–Pd, характеризующихся наличием синглета с изомерным сдвигом $\delta = 0,56$ мм/с, высказано предположение об образовании интерметаллического соединения либо твердого раствора Fe–Pd, что объясняет полученные данные ферромагнитного резонанса для наночастиц Fe–Pd, заключающиеся в максимальном значении поля магнитной анизотропии при минимальной намагниченности насыщения по сравнению с наночастицами Fe, Fe–Ag и Fe–Au.

5. Методами рентгенофазового анализа и ЯГР-спектроскопии установлено присутствие неокисленного железа в наночастицах Fe, Fe–Ag и Fe–Au, что свидетельствует об образовании защитных оболочечных структур, препятствующих полному окислению железа. Образование наночастиц Fe–Ag и Fe–Au со структурой ядро/оболочка в сочетании с высокой интенсивностью сигнала поглощения

энергии СВЧ-излучения, обусловленной сравнительно большими величинами намагниченности насыщения и наличием магнитной анизотропии, делает такие материалы перспективными для биомедицинских применений.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект X11MC-034).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lu A.-H., Salabas E. L., Schüth F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. № 8. P. 1222–1244.
2. Rancourt D. G., Ping J. Y. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 1991. Vol. 58. P. 85–97.
3. Weil J. A., Bolton J. R., Wertz J. E. *Electron paramagnetic resonance – Elementary theory and practical applications.* New York : Wiley-Interscience, 1994. 592 p.
4. Wang W., Efrima S., Regev O. // *Langmuir.* 1998. Vol. 14. № 3. P. 602–610.
5. Шевченко Л. Л. // *Успехи хим.* 1963. Т. 32. № 4. С. 457–469.
6. Михайлик О. М., Повстугар В. И. // *Журн. прикл. хим.* 1992. Т. 65. № 8. С. 1714–1724.
7. Zelenakova A., Kovac J., Kavcansky V., Zelenak V. // *Acta Physica Polonica.* 2008. Vol. 113. № 1. P. 533–536.
8. Jafari T., Simchi A., Khakpash N. // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 345. № 1. P. 64–71.
9. Campbell S. J., Chadwick J., Pollar R. J. [et al.] // *Physica B: Condensed Matter.* 1995. Vol. 205. № 1. P. 72–80.
10. Пул Ч. *Техника ЭПР-спектроскопии.* М. : Мир, 1970. 560 с.
11. Куммель Ч. *Введение в физику твердого тела.* М. : Наука, 1978. 792 с.

Поступила в редакцию 06.04.2012.

УДК 546.72:546.59:546.57:546.92:544.77.051

Семенова Е. М., Воробьева С. А., Федотова Ю. А., Баев В. Г., Лесникович А. И. **Синтез и свойства композиционных наночастиц железо – благородный металл** // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 147.

Методами электронной микроскопии, ИК-Фурье- и ЯГР-спектроскопии, рентгенофазового анализа и ферромагнитной резонансной спектроскопии изучены структурно-фазовый состав, морфология и магнитные свойства композиционных наночастиц, полученных последовательным восстановлением борогидридом натрия хлорида железа(III) и соединений благородных металлов в присутствии олеата натрия. Установлено, что синтезированные наночастицы имеют диаметр от 3,5 до 25,0 нм, причем в ряду Fe–Pd, Fe–Au, Fe, Fe–Ag наблюдается увеличение средних размеров частиц. Наночастицы порошков характеризуются полем магнитной анизотропии до 167 мТл. Сочетание высокой интенсивности сигнала поглощения энергии СВЧ-излучения и магнитной анизотропии делает такие материалы перспективными для биомедицинских применений.

Библиогр. 11 назв., ил. 3, табл. 2.

Semenova E. M., Vorobyova S. A., Fedotova J. A., Bayev V. G., Lesnikovich A. I. **Synthesis and properties of iron-noble metal composite nanoparticles** // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 147.

Composite nanoparticles Fe–Au, Fe–Ag and Fe–Pd were prepared in aqueous solutions by successive reduction of iron(III) chloride and corresponding noble metals compounds by

sodium borohydride in the presence of sodium oleate. Structure and phase composition, morphology and magnetic properties were studied by means of electron microscopy, IR- and Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction analysis and ferromagnetic resonance spectroscopy. The determined diameter value of synthesized nanoparticle varies from 3.5 to 25.0 nm, the average size being increased in the row Fe–Pd, Fe–Au, Fe, Fe–Ag. The nanoparticles in powders are characterised by the magnetic anisotropy field up to 167 mTl. The combination of high intensity of microwave absorption and high value of magnetic anisotropy field makes these materials promising for the biomedical applications.