

УДК: 546.05:620.3[546.723'722-31]

С.О.Солопан, Є.Д.Фатєєв, А.Г.Білоус

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ СЛАБКОАГЛОМЕРОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  З МІКРОЕМУЛЬСІЙ

Проведено синтез нанорозмірних частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з мікроемульсій на основі різних типів поверхнево-активних речовин. Показано взаємозв'язок між хімічною будовою поверхнево-активної речовини та розмірами часток, що утворюються. Використовуючи запропоновану методику, отримано слабоагломеровані наночастинки з вузьким розподіленням та розмірами менше 5 нм. Досліджено магнітні властивості синтезованих наночасток та показано, що вони проявляють суперпарамагнітні властивості.

*ВСТУП.* Наночастки та нанорозмірні структури на сьогоднішній день мають широкий науковий та практичний інтерес [1, 5]. Серед цілого ряду проблем, які виникають при розробці та дослідженні наноматеріалів та наноструктур, основна полягає саме в їх синтезі. Існує велика кількість методів синтезу нанорозмірних часток, наприклад, осадження із розчинів, золь-гель синтез, спрей піроліз та ін. [6]. Проте використання зазначених методів синтезу, як правило, приводить до одержання сильноагломерованих наночасток [7].

Останнім часом особливу увагу дослідників привертають методи синтезу наночасток, які дозволяють їх ізолювати одна від одної в процесі синтезу. Одними з таких методів є одержання наночасток з неводних розчинів або з розчинів мікроемульсій [8—10]. Саме синтез з розчинів мікроемульсій дозволяє проводити реакцію утворення речовини в ізолюваному об'ємі, розмір якого можна контролювати, змінюючи хімічний склад або концентрацію компонентів мікроемульсій.

У наш час все більш актуальним стають дослідження, присвячені синтезу магнітних наночасток для біомедичного застосування [11, 12]. Значний науковий і практичний інтерес представляють феромагнітні матеріали на основі сполуки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , які можуть застосовуватися в онкології: для діагностики (МРТ-зображення), терапії (доставка засобів генної терапії та звичайних лікарських препаратів) і гіпертермії злоякісних пухлин [13—15]. Для практичного застосу-

вання цих матеріалів необхідно синтезувати нанорозмірні неагломеровані частки з розмірами 5—15 нм, в яких спостерігалась би мала агрегація і які б характеризувались властивостями, близькими до суперпарамагнітних.

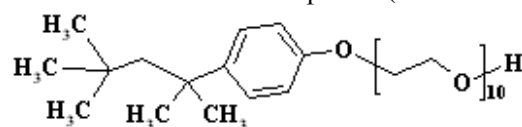
У літературі на сьогоднішній день описана велика кількість методів синтезу феромагнітних матеріалів з розчинів мікроемульсій [16, 17], зокрема і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Проте залишається не з'ясованим питання, яким чином можна контролювати агломерацію часток та їх розмір при синтезі.

Тому метою даної роботи було дослідити особливості синтезу наночасток  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з розчинів мікроемульсій різних типів та виявити вплив різних поверхнево активних речовин на властивості синтезованих матеріалів.

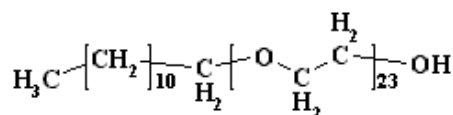
*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* В якості вихідних реагентів для синтезу нанорозмірних складних оксидів заліза застосовували водні розчини солей металів:  $\text{FeCl}_2$  і  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  кваліфікації ч.д.а.

Використовували наступні поверхнево-активні речовини (ПАР):

поліоксипропілгліколь додециловий алкілфенол (Triton X-100)

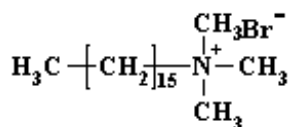


поліетиленгліколь додециловий етер (Brij-35)



© С.О.Солопан, Є.Д.Фатєєв, А.Г.Білоус, 2012

цетилтриметиламоній бромід (СТАВ)



Усі реагенти були виробництва фірми Sigma Aldrich, концентрація основної речовини становила не менше 98 %.

В якості масляної фази при створенні мікроемульсії використовували циклогексан кваліфікації х.ч., як ко-ПАР — бутиловий спирт кваліфікації ч.д.а.

Як диспергуюче середовище та розчинник застосовували бідистильовану воду (з концентрацією домішок не більше  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  %).

Для синтезу брали водні розчини хлоридів  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  з концентраціями 1.78 і 0.96 моль/л відповідно. В якості осаджувача обраний 25 %-й водний розчин аміаку.

Синтез  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  проводили за схемою, представленою на рис. 1. Співвідношення компонентів при створенні мікроемульсії підбирали у відповідності до методик, описаних в роботах [16, 18–20]. Компоненти мікроемульсії знаходилися у наступному масовому співвідношенні: солі металів — 11, ПАР — 11, циклогексан — 65, бутанол — 13 %.

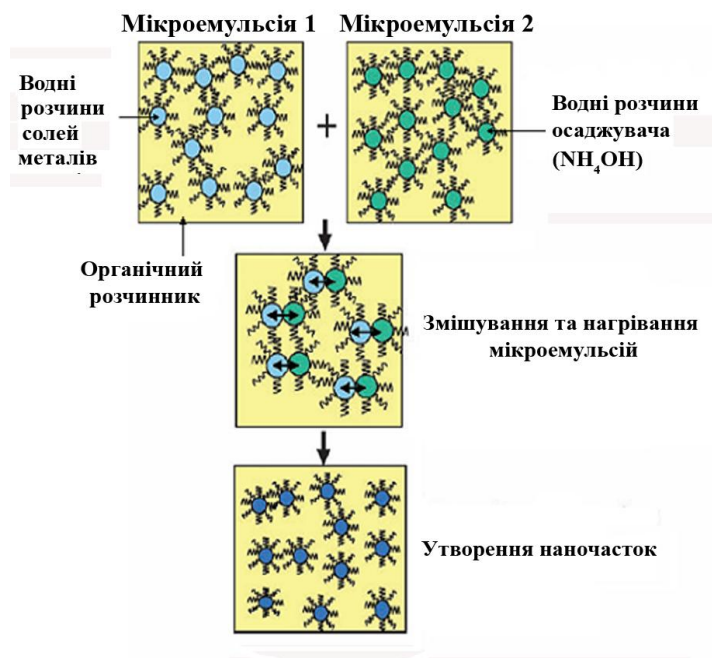


Рис. 1. Схема синтезу наночастинок з мікроемульсій.

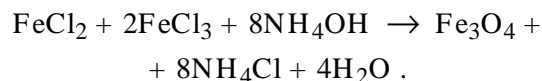
У відповідності до схеми синтезу (рис. 1) мікроемульсії солей металів та осаджувача одночасно зливали впродовж 1 год та піддавали інтенсивному перемішуванню на магнітній мішалці, з нагріванням до  $70^\circ\text{C}$  впродовж 3 год.

Отримані частки відділяли за допомогою центрифугування при швидкості 6000 об/хв протягом 15 хв. Продукт промивали дистильованою водою і етиловим спиртом.

Рентгенівські дослідження виконували на дифрактометрі ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) в інтервалі  $2\theta = 10$ – $150^\circ$  з кроком зйомки  $0.02^\circ$  та експозицією 10 с. Структурні параметри уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Для визначення розмірів та морфології синтезованих часток проводили електронно-мікроскопічні дослідження. Мікрофотографії знімали на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1230 (фірма JEOL, Японія). Для вивчення магнітних властивостей використовували вібраційний магнітометр. Зразки пресували у таблетки та знімали петлі гістерезису при кімнатній температурі.

На першому етапі роботи при синтезі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  із застосуванням різних типів мікроемульсій було встановлено, що при проведенні синтезу в атмосфері повітря відбувається окиснення двовалентного заліза до тривалентного, що не дозволяє одержати  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Так, на рентгенограмах зразків, синтезованих з мікроемульсії на основі СТАВ, в атмосфері повітря спостерігається наявність лише піків  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (рис. 2, а).

Тому подальший синтез проводили в атмосфері аргону з метою запобігання передчасного окиснення двовалентного заліза. Всі вихідні компоненти, а саме  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{NH}_4\text{OH}$ , готували в окремих мікроемульсіях, які одночасно зливали в атмосфері аргону при перемішуванні. Було встановлено, що після перемішування суміші вихідних мікроемульсій розчин набуває темного забарвлення, що може вказувати на утворення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у відповідності до реакції, приведеної в роботі [21]:



Для повноти проходження реакції су-

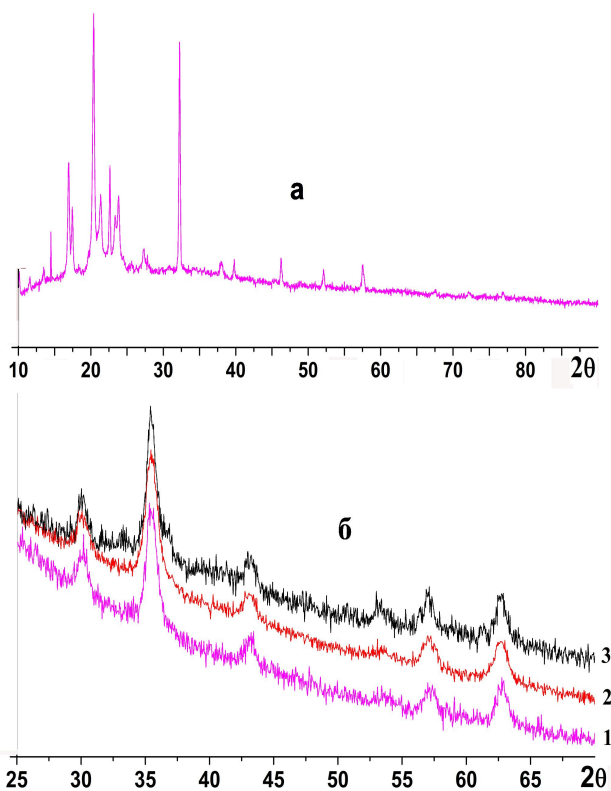


Рис. 2. *a* — Рентгенограма прекурсору, отриманого при синтезі часток  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в атмосфері повітря з мікроемульсії на основі поверхнево-активної речовини цетилтриметиламонійброміду; *б* — рентгенограми часток  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , синтезованих в атмосфері аргону з мікроемульсії на основі поверхнево-активних речовин: цетилтриметиламонійброміду (1); Triton X-100 (2); Brij-35 (3).  $t = 70^\circ\text{C}$ .

міш нагрівали до кипіння ( $70^\circ\text{C}$ ) зі зворотнім холодильником впродовж 30 хв, підтримуючи при цьому інертну атмосферу в реакторі. В результаті при охолодженні відбувалось роздвоювання мікроемульсії з одержанням міцелярної фракції, яка містила наночастки оксиду заліза.

З метою виділення наночасток з отриманого міцелярного розчину його відцентругували і промивали осад спиртовим розчином для відмивання поверхнево-активної речовини та хлориду

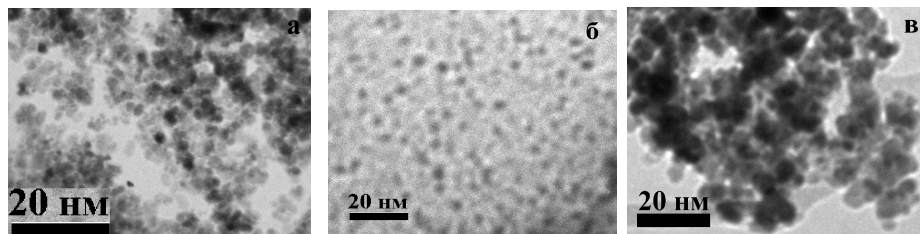


Рис. 3. Мікрофотографії часток  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , синтезованих з мікроемульсії на основі поверхнево-активних речовин цетилтриметиламонійброміду (*a*), Brij-35 (*б*) та Triton X-100 (*в*).

амонію, який також утворюється в процесі реакції.

На рис. 2, *б* наведено рентгенограми зразків, отриманих з використанням різних типів мікроемульсій. Як видно з представленого рисунка, для всіх зразків спостерігається наявність широких піків. Одержані результати вказують на те, що всі синтезовані зразки є кристалічними та мають нанорозміри.

Розрахунки розмірів синтезованих часток з отриманих рентгенограм проводили за формулою:

$$d = k\lambda/\beta\cos\theta,$$

де  $k$  — емпіричний коефіцієнт ( $k \sim 1.0$ );  $\lambda$  — довжина хвилі випромінювання;  $\theta$  — дифракційний кут;  $\beta$  — інтегральна напівширина піків дифрактограми.

Результати розрахунків параметрів елементарної комірки та розмірів часток за рентгєнівськими даними приведено в таблиці. Як видно з результатів розрахунків, розмір отриманих часток коливається від 3.5 до 6 нм у залежності від поверхнево-активної речовини.

Для визначення достовірності розрахованих розмірів часток були проведені електронні мікроскопічні дослідження синтезованих зразків (рис. 3). Як показали результати проведе-

#### Розраховані рентгенографічні параметри кристалічної ґратки та розміри часток

ПАР	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$d, \text{нм}$
Triton X-100	8.490(5)	612.064	5.2
Brij-35	8.496(1)	613.292	3.6
СТАВ	8.497(5)	614.967	5.9

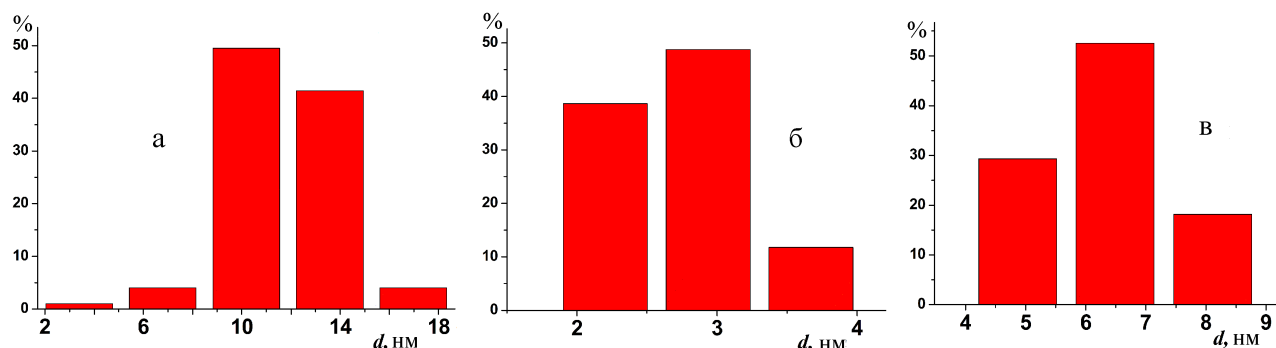


Рис. 4. Діаграми розподілення часток Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за розмірами. Частки, синтезовані з мікроемulsії на основі поверхнево-активних речовин цетилтриметиламонійбромід (а), Brij-35 (б) та Triton X-100 (в).

них досліджень, всі синтезовані наночастинки є слабоагломерованими та мають розміри в інтервалі 2—20 нм.

Було проведено розрахунок розподілення часток по розміру за допомогою комп'ютерного моделювання з отриманих мікрофотографій (рис. 4). Встановлено, що найменший розмір часток та найвужче розподілення за розмірами спостерігається в зразках, синтезованих з використанням мікроемulsії на основі Brij-35 (від 2 до 4 нм), на що також вказують результати розрахунків параметрів з рентгенограм (таблиця).

У той же час у зразках, синтезованих з використанням мікроемulsії на основі цетилтриметиламонійбромід, спостерігається значне відхилення від розрахованих розмірів. Для них також спостерігається утворення найбільш великих за розмірами часток в порівнянні з іншими зразками.

Таку закономірність у розмірах часток можна пояснити тим, що цетилтриметиламонійбромід має найбільший гідрофобний ланцюг серед усіх використовуваних поверхнево-активних речовин. В той час як Brij-35 має найдовший гідрофільний ланцюг.

Враховуючи те, що основною метою даної роботи було отримання слабоагломерованих наночастинок з якомога меншими розмірами, дослідження магнітних властивостей проводили на зразках, синтезованих з мікроемulsії на основі Brij-35, які характеризуються найменшим розміром часток (рис. 5). Як видно з рисунку, характер кривої намагніченості є характерним для ферромагнітних матеріалів, при цьому синтезовані зразки характеризуються малою величиною коерцитивної сили ( $H_c = 66$  А/м).

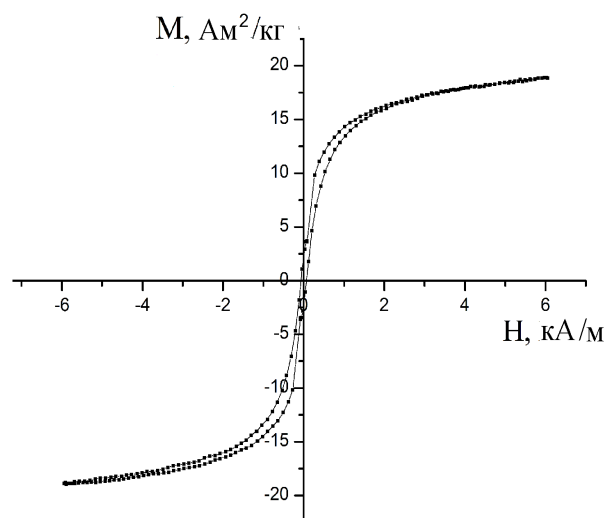


Рис. 5. Залежність намагніченості насичення від магнітного поля часток Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, синтезованих з мікроемulsії на основі поверхнево-активної речовини Brij-35.

Аналізуючи проведені дослідження, можна сказати, що при синтезі Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з мікроемulsії найкращими є мікроемulsії на основі неіоногенних поверхнево-активних речовин, які одночасно мають довгі гідрофільні (від 10 атомів) та короткі (до 15 атомів) гідрофобні ланцюги. Використання таких поверхнево-активних речовин дозволяє отримувати наночастинки з розмірами менше 5 нм і при цьому вони є слабоагломерованими. В той же час збільшення гідрофобного ланцюга та зменшення гідрофільного ланцюга призводить до збільшення розмірів часток.

**РЕЗЮМЕ.** Проведен синтез нанорозмерних частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из микроемulsий с использованием разных типов поверхностно-активных веществ. Показа-

на взаимосвязь между строением поверхностно-активного вещества и размерами образующихся частиц. С использованием предложенной методики получены слабоагломерированные наночастицы с узким распределением и размерами меньше 5 нм. Исследованы магнитные свойства синтезированных наночастиц и показано, что они характеризуются малыми значениями величины коэрцитивной силы.

**SUMMARY.** Nanosize particles  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  have been synthesized from microemulsions with the use of various types of the surface-active substances. The correlation between the structure of a surface-active substance and the size of forming particles has been shown. Low-agglomerated nanoparticles with a narrow size distribution below 5 nm have been produced by means of suggested technique. Synthesized nanoparticles were studied in terms of their magnetic properties, and shown to display low coercivity magnitudes.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Pradeep T. Nano: The essentials understanding nanoscience and nanotechnology / Tata McGraw-Hill; New Delhi, 2007, repr. 2008. McGraw Hill. -P. 453.
2. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -78, № 8. -С. 731.
3. Tessier P.M., Velez O.D., Kalambur A.T. et al. // Adv. Mater. -2001. -13. -P. 396.
4. Ролдугин В.И. // Успехи химии. -2004. -73, № 2. -С. 123.
5. Cao Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications. -London: World Scientific, 2004. -P. 433.
6. Rodriguez J.A. Synthesis properties and applications

of oxide nanomaterials. -New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

7. Jena P., Khanna S.N., Rao B.K. Clusters and nanoassemblies: physical and biological systems. -Richmond: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2005. -P. 465.
8. Liveri V.T. Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems. -New York: Springer Science. Business Media, Inc. USA, 2006. -P. 185.
9. Niederberger M., Pinna N. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents. -Dordrecht; Heidelberg; London; New York: Springer, 2009. -P. 230.
10. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor Ch.J. // Chem. Rev. -2004. -104. -P. 3893—3946.
11. Gupta K., Gupta M. // Biomaterials. -2005. -26. -P. 3995.
12. Shinkai M., Ito A. // Adv. Biochem. Engin/Biotechnol. -2004. -91. -P. 191—220.
13. Ikeda N., Hayashida O., Kameda H. et al. // Int. J. Hypertermica. -1994. -10. -P. 553—561.
14. Vasseur S., Dedeut E., Portier J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. -2006. -302. -P. 315—320.
15. Pollert E., Knizek K., Mazusko M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. -2007. -316. -P. 122—125.
16. Fanun M. Microemulsions: properties and applications. -London: CRC Press, Taylor&Francis Group, 2008. -P. 560.
17. Connor C.J., Seip C.T., Carpenter E.E. et al. // Nanostructured Materials. -1999. -P. 65—70.
18. Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. -1993. -80. -P. 69—75.
19. Herrig H., Hempelmann R. // Materials Lett. -1996. -27. -P. 287—292.
20. Kida T., Guan G., Minami Y. et al. // J. Mater. Chem. -2003. -13. -P. 1186—1191.
21. Чальий В.П. Гидроокиси металлов. -Киев: Наук. думка, 1972. -С. 158.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 28.12.2011