

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.01.051>

УДК 66.017

А.О. Синиця¹, А.П. Яценко², О.Є. Сич¹,
Т.Є. Бабутина¹, Т.В. Томила¹, О.І. Биков¹,
А.О. Перекос³, Н.В. Бошицька¹

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

² НТУ України “Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”

³ Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

E-mail: lena_sych@ukr.net

Синтез і властивості магнетиту для створення біокомпозитів

Представлено членом-кореспондентом НАН України О.М. Григор'євим

Порошок магнетиту ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ або Fe_3O_4) отримано хімічним методом осадження $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в присутності гідразину N_2H_4 при температурі 80°C . Методами рентгенофазового аналізу, інфрачервоної спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії досліджено фазовий склад і морфологію синтезованого порошку, визначено його питому поверхню та магнітні властивості, зокрема питому намагніченість, коерцитивну силу, залишкову індукцію. Встановлено, що за складом синтезований порошок представлений магнетитом як основною фазою з невеликою домішкою гематиту. Розмір частинок отриманого магнетиту $33\text{--}84$ нм, вони схильні до агломерації, а також мають суперпарамагнітні властивості (питома намагніченість — $35 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, коерцитивна сила — $0,24 \text{ кА/м}$, залишкова індукція — $0,009 \text{ Тл}$), що робить його перспективним для створення біокомпозитів.

Ключові слова: магнетит, нанопорошок, метод хімічного осадження, гідразин, магнітні властивості.

Протягом останніх десятиліть активізувалися дослідження магнетиту ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ або Fe_3O_4) як перспективного матеріалу медичного призначення, інтерес до якого обумовлений такими унікальними властивостями як низька токсичність, суперпарамагнітність, розвинена питома поверхня. У сучасній медицині магнетит у вигляді нано- та субмікронних частинок застосовують для адресної доставки ліків [1], у методі магнітної гіпертермії (оскільки вони ефективно віддають тепло системі під впливом змінного магнітного поля) [2], діагностиці та лікуванні ракових пухлин [3], магнітно-резонансній томографії, для лікування вегетативної нервової системи і поліпшення нервової регуляції організму. Він ви-

Цитування: Синиця А.О., Яценко А.П., Сич О.Є., Бабутина Т.Є., Томила Т.В., Биков В.І., Перекос А.О., Бошицька Н.В. Синтез і властивості магнетиту для створення біокомпозитів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 1. С. 51–57. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.01.051>

являє протизапальну та знеболювальну дію, прискорює процеси регенерації тканин при трофічних виразках, ранах, переломах кісток, опіках, сприяє іммобілізації білків [4]. Особливу роль відіграє в лікуванні кровоносної системи і серцевих захворювань [5].

Одним з головних завдань під час синтезу магнетиту є контроль розміру його частинок, що визначає область його подальшого застосування. Так, для зменшення поверхневої енергії магнітні наночастинки оксиду заліза агломерують, а у разі необхідності збереження нанорозмірності застосовують функціоналізацію поверхні, оскільки частинки в цьому випадку мають високу хімічну активність і особливо сприйнятливі до окиснення, що часом призводить до зниження магнітних властивостей [6]. Вибір методу дає можливість отримати частинки певної конфігурації, розміру, морфології та хімії поверхні для покращення не лише магнітних властивостей, але і характеристик наночастинок *in vivo*. Синтез магнетиту здійснюють різноманітними методами, найпоширенішими з яких є метод хімічного осадження, гідротермальний, золь-гель метод, метод міцел, піроліз, хімічне відновлення та інші, застосовуючи при цьому мікрохвильове опромінення та ультразвукову обробку [7–11].

Мета даної роботи – отримання наночастинок магнетиту методом хімічного осадження в присутності гідразину, дослідження їх фазового складу, структури та властивостей.

Матеріали та методи досліджень. Нанопорошок магнетиту ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ або Fe_3O_4) отримано хімічним методом осадження з водних розчинів $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (молярне співвідношення $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 1:2) у присутності гідразину N_2H_4 на магнітній мішалці при температурі 80 °С протягом 1 год з подальшим сушінням у сушильній шафі при 100 °С протягом 4 год.

Контроль фазового складу синтезованого матеріалу проводили методом рентгенофазового аналізу (РФА) з використанням дифрактометра ДРОН-3 (“Буревестник”, Росія) у випромінюванні Cu-K_α з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ та ІЧ-спектроскопії в діапазоні частот 4000–400 cm^{-1} за допомогою фур’є-спектрофотометра ФСМ 1202 (“Инфраспектр”, Росія). Крім того, на основі дифракційної кривої розраховано розмір частинок (кристалітів) за формулою Шеррера:

$$D = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta_{hkl}),$$

де D – середній розмір кристалітів, нм; K – коефіцієнт форми частинок (константа Шеррера, $K \approx 1$); λ – довжина хвилі рентгівського випромінювання, нм; β – фізичне уширення дифракційного рефлексу hkl ; θ_{hkl} – дифракційний кут Бреґга.

Мікроструктуру отриманого магнетиту досліджено методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із застосуванням мікроскопа Tescan Mira 3 LMU (“Tescan”, Чехія).

На основі значення площі питомої поверхні, яку визначали методом теплової адсорбції БЕТ, також розраховували діаметр частинок синтезованого порошку за формулою

$$D = N / (SSA \cdot \rho),$$

де D – середній діаметр частинок, мкм; N – коефіцієнт форми ($N = 6$ для сферичних частинок); SSA – площа питомої поверхні, $\text{m}^2/\text{г}$; ρ – густина матеріалу, $\text{г}/\text{см}^3$.

Магнітні властивості (питому намагніченість, коерцитивну силу та залишкову індукцію) оцінювали балістичним магнітометром при кімнатній температурі в магнітному полі до 1 Т (10 кЕ).

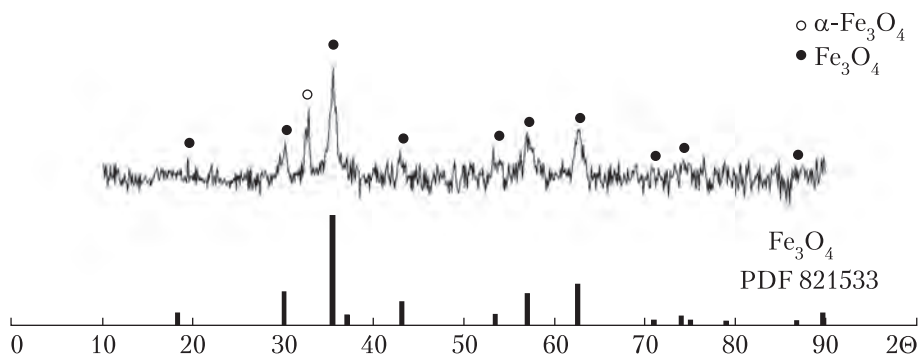


Рис. 1. Результати РФА синтезованого магнетиту

Результати досліджень та їх обговорення. Згідно з результатами дослідження фазового складу отриманого магнетиту методом РФА (рис. 1), синтезований порошок представлений фазою магнетиту Fe_3O_4 (PDF 821533), а слабке відбиття в області кутів $2\theta \sim 30\text{--}32^\circ$ на дифракційній картині матеріалу свідчить про наявність в ньому невеликої (домішкової) кількості гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF 88-2359), що узгоджується з результатами ІЧ-спектроскопії.

На присутність Fe_3O_4 в ІЧ-спектрах синтезованого порошку (рис. 2) магнетиту вказує наявність двох піків поглинання, що характеризують коливання функціональних груп $\text{Fe}\text{--}\text{O}$ в діапазоні частот $\nu \sim 640\text{--}570\text{ см}^{-1}$ [12]. Слабкі піки в межах інтервалу частот $\nu \sim 730\text{--}690\text{ см}^{-1}$ вказують на дефектність структури синтезованого порошку, яка може бути спричинена зміною симетрії, упорядкуванням заряду і ступенем інверсії атомів в октаедричних і тетраедричних позиціях магнетиту, який, як відомо, належить до структури ферошпінелі оберненого типу [13]. У частотному діапазоні $\nu \sim 560\text{--}470\text{ см}^{-1}$ проявляються слабкі смуги поглинання, які можуть характеризувати коливання функціональних груп $\text{Fe}\text{--}\text{O}$ в гематиті ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [14]. Слабка інтенсивність піків вказує на присутність незначної кількості цієї фази, що підтверджує результати РФА.

Вузька смуга поглинання при $\nu \sim 1400\text{ см}^{-1}$ характеризує асиметричне деформаційне $\text{N}\text{--}\text{H}$ коливання вільного іона NH_4^+ . Валентні $\text{N}\text{--}\text{H}$ коливання проявляються в частотному діапазоні $\nu \sim 3250\text{--}3050\text{ см}^{-1}$, про наявність яких можна стверджувати за зміною форми смуги в частотному діапазоні $\nu \sim 3600\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ [15].

Смуги поглинання з частотами $\nu \sim 1630$ і $3400\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах

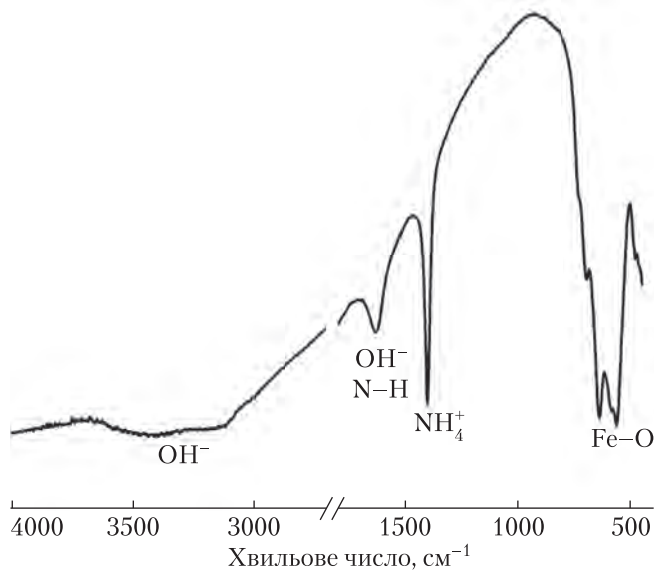


Рис. 2. Результати ІЧ-спектроскопії синтезованого магнетиту

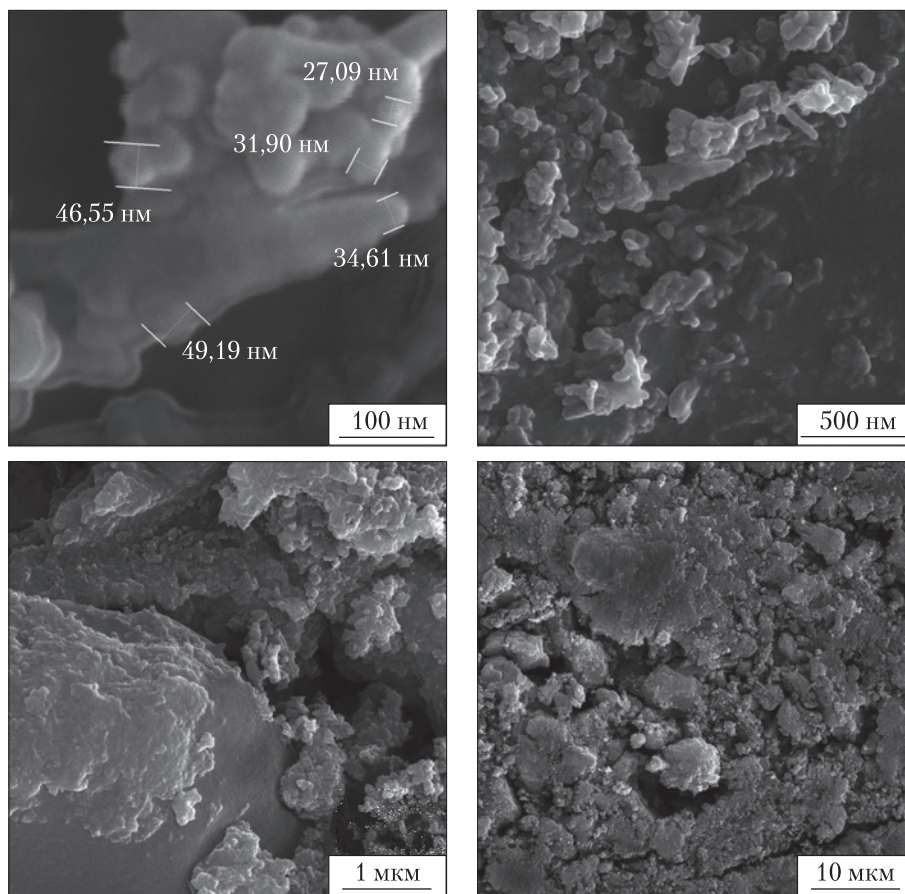


Рис. 3. Мікроструктура синтезованого магнетиту

порошків магнетиту належать до деформаційних і валентних коливань зв'язку О–Н відповідно. Оскільки наночастинки синтезовані у водних розчинах, вільні (нескомпенсовані) та непрореаговані атоми Fe і О на поверхні будуть зв'язуватися з OH^- та H^+ відповідно і утворювати гідроксильні групи на поверхні частинок.

Таким чином, згідно з результатами аналізу ІЧ-спектрів, синтезований порошок має структуру магнетиту з незначними включеннями гематиту і поверхневим “кожухом” із функціональних груп ОН і N–H, що узгоджується з результатами РФА.

На основі визначеної величини питомої поверхні магнетиту — $25 \text{ м}^2/\text{г}$, розраховано розмір частинок, що становить 48 нм, а розрахований на основі результатів РФА — 35 нм. Різниця у величинах може бути пов'язана з агломерацією наночастинок. Розрахункові величини розміру частинок синтезованого порошку узгоджуються з результатами дослідження методом СЕМ (рис. 3).

З наведених мікрофотографій (див. рис. 3) видно, що частинки магнетиту мають сферичну форму та розміри 33–84 нм і утворюють агломерати. Агломерація пов'язана не лише з нанорозмірністю, але і магнітними властивостями порошку. Встановлено, що питома намагніченість становить $35 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, коерцитивна сила — $0,24 \text{ кА/м}$, а залишкова індукція — $0,009 \text{ Тл}$, що свідчить про суперпарамагнітні властивості отриманого магнетиту.

Висновки. Методом хімічного осадження $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у присутності гідразину N_2H_4 при температурі 80°C отримано порошок магнетиту, досліджено його фазовий склад, морфологію, визначено питому поверхню та магнітні властивості.

На підставі результатів РФА та ІЧ-спектроскопії встановлено, що синтезований порошок має структуру магнетиту з незначними включеннями гематиту і поверхневим “кожухом” із функціональних груп OH і N-H .

Згідно з результатами СЕМ, а також розрахунку на основі значень питомої поверхні та даних РФА, частинки отриманого магнетиту мають розміри $33\text{--}84$ нм і схильні до агломерації.

Встановлено, що отриманий матеріал має суперпарамагнітні властивості (питома намагніченість – $35 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, коерцитивна сила – $0,24 \text{ кА/м}$, залишкова індукція – $0,009 \text{ Тл}$), що робить його перспективним для створення біокомпозитів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Wulandari I.O., Sulistyarti H., Safitri A., Santjojo D.J., Sabarudin A. Development of synthesis method of magnetic nanoparticles modified by oleic acid and chitosan as a candidate for drug delivery agent. *J. Appl. Pharm. Sci.* 2019. **9**, № 07. P. 001–011. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2019.90701>
2. Mahdavi M., Ahmad M.B., Haron M.J., Namvar F., Nadi B., Ab Rahman M.Z., Amin J. Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Molecules.* 2013. **18**. P. 7533–7548. <https://doi.org/10.3390/molecules18077533>
3. Shabestari Khiabani S., Farshbaf M., Akbarzadeh A., Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation methods, applications in cancer diagnosis and cancer therapy. *Artif. Cells. Nanomed. Biotechnol.* 2017. **45**, № 1. P. 6–17. <https://doi.org/10.3109/21691401.2016.1167704>
4. Bordbar A.K., Rastegari A.A., Amiri R., Ranjbakhsh E., Abbasi M., Khosropour A.R. Characterization of modified magnetite nanoparticles for albumin immobilization. *Biotechnol. Res. Int.* 2014. **2014**. 705068. 6 p. <https://doi.org/10.1155/2014/705068>
5. Mamani J.B., Gamarra L.F., de Souza Brito G.E. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 nanoparticles with perspectives in biomedical applications. *Mater. Res.* 2014. **17**. P. 542–549. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000050>
6. Berry C.C., Curtis A.S.G. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. **36**, № 13. P. 198–206.
7. Wang X.L., Wei L., Tao G.H., Huang M.Q. Synthesis and characterization of magnetic and luminescent $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ nanocomposites using aspartic acid as linker. *Chinese Chem. Lett.* 2011. **22**. P. 233–236. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2010.09.016>
8. Li B., Weng X., Wu G., Zhang Y., Lv X., Gu G. Synthesis of Fe_3O_4 /polypyrrole/polyaniline nanocomposites by in-situ method and their electromagnetic absorbing properties. *J. Saudi Chem. Soc.* 2017. **21**. P. 466–472. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.11.005>
9. Bhaumik M., Maity A., Gupta V.K. Synthesis and characterization of Fe^0/TiO_2 nano-composites for ultrasound assisted enhanced catalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 2017. **506**. P. 403–414. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.016>
10. Basavaiah K., Pavan Kumar Y., Prasada Rao A.V. A facile one-pot synthesis of polyaniline/magnetite nanocomposites by micelles-assisted method. *Appl. Nanosci.* 2013. **3**. P. 409–415. <https://doi.org/10.1007/s13204-012-0148-y>
11. An B., Cheng K., Wang C., Wang Y., Lin W. Pyrolysis of metal-organic frameworks to $\text{Fe}_3\text{O}_4@Fe_5C_2$ core-shell nanoparticles by Fischer-Tropsch synthesis. *Acs Catal.* 2016. **6**, № 6. P. 3610–3618. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00464>
12. Waldron R.D. Infrared spectra of ferrites. *Phys. Rev.* 1955. **99**. P. 1727–1735. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.99.1727>

13. Schwertmann U., Cornell R.M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Weinheim: VCH Publishers, 1991. xiv + 137 p.
14. Gotic M., Musić S. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. *J. Mol. Struct.* 2007. **834–836**. P. 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.10.059>
15. Petit S., Righi D., Madejová J. Infrared spectroscopy of NH₄⁺-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. *Appl. Clay Sci.* 2006. **34**. P. 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.007>

Надійшло до редакції 29.12.2020

REFERENCES

1. Wulandari, I. O., Sulistyarti, H., Safitri, A., Santjojo, D. J. & Sabarudin, A. (2019). Development of synthesis method of magnetic nanoparticles modified by oleic acid and chitosan as a candidate for drug delivery agent. *J. Appl. Pharm. Sci.*, 9, No. 07, pp. 001-011. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2019.90701>
2. Mahdavi, M., Ahmad, M.B., Haron, M.J., Namvar, F., Nadi, B., Ab Rahman, M. Z. & Amin, J. (2013). Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Molecules*, 18, pp. 7533-7548. <https://doi.org/10.3390/molecules18077533>
3. Shabestari Khiabani, S., Farshbaf, M., Akbarzadeh, A. & Davaran, S. (2017). Magnetic nanoparticles: preparation methods, applications in cancer diagnosis and cancer therapy. *Artif. Cells. Nanomed. Biotechnol.*, 45, No. 1, pp. 6-17. <https://doi.org/10.3109/21691401.2016.1167704>
4. Bordbar, A. K., Rastegari, A. A., Amiri, R., Ranjbakhsh, E., Abbasi, M. & Khosropour, A. R. (2014). Characterization of modified magnetite nanoparticles for albumin immobilization. *Biotechnol. Res. Int.*, 2014, 705068. <https://doi.org/10.1155/2014/705068>
5. Mamani, J. B., Gamarra, L. F. & de Souza Brito, G. E. (2014). Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles with perspectives in biomedical applications. *Mater. Res.*, 17, pp. 542-549. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000050>
6. Berry, C. C. & Curtis, A. S. (2003). Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 36, No. 13, pp. 198-206.
7. Wang, X. L., Wei, L., Tao, G. H. & Huang, M. Q. (2011). Synthesis and characterization of magnetic and luminescent Fe₃O₄/CdTe nanocomposites using aspartic acid as linker. *Chinese Chem. Lett.*, 22, pp. 233-236. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2010.09.016>
8. Li, B., Weng, X., Wu, G., Zhang, Y., Lv, X. & Gu, G. (2017). Synthesis of Fe₃O₄/polypyrrole/polyaniline nanocomposites by in-situ method and their electromagnetic absorbing properties. *J. Saudi Chem. Soc.*, 21, pp. 466-472. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.11.005>
9. Bhaumik, M., Maity, A. & Gupta, V. K. (2017). Synthesis and characterization of Fe⁰/TiO₂ nano-composites for ultrasound assisted enhanced catalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 506, pp. 403-414. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.016>
10. Basavaiah, K., Pavan Kumar, Y. & Prasada Rao, A. V. (2013). A facile one-pot synthesis of polyaniline/magnetite nanocomposites by micelles-assisted method. *Appl. Nanosci.*, 3, pp. 409-415. <https://doi.org/10.1007/s13204-012-0148-y>
11. An, B., Cheng, K., Wang, C., Wang, Y. & Lin, W. (2016). Pyrolysis of metal-organic frameworks to Fe₃O₄@Fe₅C₂ core-shell nanoparticles for Fischer-Tropsch synthesis. *Acs. Catal.*, 6, No. 6, pp. 3610-3618. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00464>
12. Waldron, R. D. (1955). Infrared spectra of ferrites. *Phys. Rev.*, 99, pp. 1727-1735. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.99.1727>
13. Schwertmann, U. & Cornell, R. M. (1991). Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Weinheim: VCH Publishers.
14. Gotic, M. & Musić, S. (2007). Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. *J. Mol. Struct.*, 834–836, pp. 445-453. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.10.059>
15. Petit, S., Righi, D. & Madejová, J. (2006). Infrared spectroscopy of NH₄⁺-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. *Appl. Clay Sci.*, 34, pp. 22-30. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.007>

Received 29.12.2020

A.O. Synytsia¹, A.P. Iatsenko², O. Ye. Sych¹,
T.Ye. Babutina¹, T.V. Tomila¹, O.I. Bykov¹,
A.O. Perekos³, N.V. Boshytska¹

¹ Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, Kyiv

² NTU of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

³ G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: lena_sych@ukr.net

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOMAGNETITE FOR THE PREPARATION OF BIOCOMPOSITES

Magnetite powder ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ or Fe_3O_4) is obtained by the chemical precipitation method, using $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as a starting materials in the presence of hydrazine N_2H_4 at a temperature of 80 °C. X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy are used for the study of the phase composition and morphology of the synthesized powder. Its specific surface area and magnetic properties such as, in particular, the specific saturation magnetization, coercive force and residual induction are investigated. It is established that the composition of the synthesized powder is represented by magnetite as the main phase with a small admixture of hematite. It is shown that the particles of the obtained magnetite have sizes of 33-84 nm and tend to the agglomeration. The prepared powder has superparamagnetic properties (specific magnetization – 35 A · m²/kg, coercive force – 0.24 kA/m, residual induction – 0.009 T) and is promising for the biocomposite creation.

Keywords: magnetite, nanopowders, chemical precipitation method, hydrazine, magnetic properties.