УДК 539.211:544.723 doi: 10.15407/hftp09.02.176

П.П. Горбик [1], Н.В. Кусяк [2], А.Л. Петрановська [1], О.І. Оранська [1], М.В. Абрамов [1], Н.М. Опанащук [1]

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МАГНІТОЧУТЛИВИХ НАНОСТРУКТУР ІЗ КАРБОНІЗОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ

[1] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: petranovska@ukr.net
[2] Житомирський державний університет імені Івана Франка
вул. В.Бердичівська, 40, Житомир, 10008, Україна

Метою *роботи є синтез нових магніточутливих наноструктур з карбонізованою поверхнею на основі однодоменного магнетиту та дослідження їх властивостей.*

Методи *дослідження – спектрофотометрія, рентгенофазовий аналіз, ІЧ-Фур є спектроскопія, метод теплової десорбції азоту, адсорбція метиленового синього, вібраційна магнітометрія.*

Результати. *Розроблено методику карбонізації поверхні наночастинок магнетиту та нанокомпозиту магнетит/SiO_2. Встановлено оптимальні технологічні параметри карбонізації та органічну речовину для імпрегнування – полігель CS (карбомер 934). Досліджено процеси адсорбції метиленового синього на поверхнях наноструктур, встановлено залежність адсорбційної ємності від вмісту вуглецю на поверхні нанокомпозитів. Методом рентгеноструктурного аналізу засвідчено, що в процесі карбонізації зберігається фаза магнетиту та в процесі відпалу виникає незначна кількість фази γ-Fe_2O_3, наявність якої істотно не впливає на магнітні властивості зразків. Досліджено процеси адсорбції метиленового синього, показано, що адсорбційна ємність поверхні НК зростає зі збільшенням кількості вуглецю в покритті та залежить від хімічної природи органічної речовини, яку використовували для імпрегнації. Найвищі показники адсорбційної ємності A = 24.9 мг/г досягнуто на НК Fe_3O_4/C при використанні для імпрегнації карбомера 934. Встановлено, що за певних умов поверхня карбонізованих НК Fe_3O_4/SiO_2/C може містити вуглецеві та кремнеземні «острівці». Така будова поверхні може бути актуальною з точки зору гідрофільно-гідрофобного балансу та розширення можливостей її функціоналізації. Екпериментально виміряні коерцитивна сила, питома намагніченість насичення, залишкова питома намагніченість та відносна залишкова намагніченість синтезованих ансамблів НЧ Fe_3O_4 та НК Fe_3O_4/C, $Fe_3O_4/C_{ол.к-та}$, Fe_3O_4/C_{CS}, $Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$. Результати роботи можуть бути використані при створенні нових магнітокерованих засобів адресної доставки лікарських препаратів та сорбційних матеріалів різного функціонального призначення.*

Ключові слова: *карбонізація, вуглецеві покриття, поверхня, магнетит, магніточутливі нанокомпозити, адсорбція*

ВСТУП

Пористі вуглецеві сорбційні матеріали широко використовуються для вирішення різних завдань в техніці, біотехнології, медицині, охороні навколишнього середовища тощо [1–3]. До них належить значна кількість різноманітних за властивостями адсорбційних вуглецьвмісних матеріалів, які різняться способами одержання, формою гранул, величиною питомої поверхні, хімічним складом, адсорбційними характеристиками тощо.

Гідрофобна поверхня активованого вугілля має малу спорідненість до молекул води. У зв'язку з цим менш гідратовані (більш гідрофобні) молекули легше адсорбуються вугіллям з водної фази. Аліфатичні сполуки, тобто речовини, що містять відкриті, у тому числі й розгалужені, ланцюги вуглецевих атомів, адсорбуються тим краще, чим довше їх вуглецевий ланцюг. Підсилює адсорбцію й заміна атомів водню на групи більшої молекулярної маси, наявність у структурі речовин аліфатичних, гетероциклічних і ароматичних складових.

Гідрофобність активного вугілля визначила його широке практичне застосування як адсорбентів різного функціонального призначення. Однак низька механічна міцність вугілля обмежує його використання при адсорбції органічних речовин, особливо з великими макромолекулами, з рідких середовищ, що спонукало створення механічно міцних гідрофобних сорбційних

© П.П. Горбик, Н.В. Кусяк, А.Л. Петрановська, О.І. Оранська, М.В. Абрамов, Н.М. Опанащук, 2018

матеріалів. В результаті були створені спеціальні види гранульованого активованого вугілля, наприклад, мас-фрактальні вуглецеві сорбенти, зокрема, орієнтовані на видалення білок-зв'язаних речовин [4].

З метою ефективного поглинання молекулярно-розчинених органічних речовин з водних розчинів, вуглецеві сорбенти отримують модифікуванням вуглецем поверхні попередньо сформованої мезопористої матриці [5]. Ефективність таких сорбентів визначається властивостями неорганічної матриці і карбонізуючої речовини, а також умовами проведення самого процесу карбонізації.

Нановуглецеві адсорбенти мають більш однорідні структуру і адсорбційні властивості. Їх значна адсорбційна ємність пов'язана з добре розвиненою внутрішньою пористою структурою, значною площею поверхні і наявністю різних поверхневих функціональних груп. Відомі вуглецевомінеральні адсорбенти, неорганічною основою яких є магнетит та оксид кремнію [6–9].

Особливу актуальність і розвиток нановуглецеві адсорбенти отримали у зв'язку з синтезом магніточутливих нанокомпозитів (НК) на основі магнітних наночастинок заліза, нікелю, кобальту, магнетиту в складі пористої вуглецевої матриці [10–13]. На цей час запропоновано різні методи синтезу магніточутливих композитних матеріалів, що використовують багатостадійні процеси, органічні розчинники, складне обладнання.

Серед нанодисперсних магніточутливих матеріалів, які використовуються для створення поліфункціональних НК, вагоме місце, завдяки унікальним фізико-хімічним і біологічним властивостям, посідає магнетит (Fe_3O_4) та його модифіковані форми [14]. Зокрема, перспективним, з наукової і практичної точок зору, для створення магінтокерованих носіїв лікарських засобів, імуносорбентів для очистки продуктів крові від вірусів тощо, є використання модифікованого магнетиту.

Такі нанокомпозити, виявляючи високу адсорбційну ємність, можуть керуватись магнітним полем, а стадія відокремлення відпрацьованого сорбента може бути виконана методом магнітної сепарації.

В даній роботі як мінеральну матрицю для синтезу вуглецьвмісних НК використовували нанорозмірний однодоменний Fe_3O_4 та НК Fe_3O_4/SiO_2. Вибір вказаних наноструктур обумовлено їх задовільними магнітними властивостями та високою біосумісністю [14]. Крім того, відомо, що оболонка SiO_2 навколо ядра Fe_3O_4 в певній мірі стабілізує його хімічний склад та магнітні властивості, що є важливим при термообробках зразків [15, 16].

Джерелом вуглецю вибрано олеїнову кислоту та карбомер 934. Вказаний вибір обумовлено біосумісністю вказаних вуглецьвмісних сполук та їх широким використанням у фармації [14, 17].

Метою роботи є синтез нових магніточутливих наноструктур з карбонізованою поверхнею на основі однодоменного магнетиту та дослідження їх властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтез нанорозмірного однодоменного магнетиту здійснено за методикою [14] співосадженням солей заліза за реакцією:

$$Fe^{+2} + 2Fe^{+3} + 8NH_4OH \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O + 8NH_4^+.$$

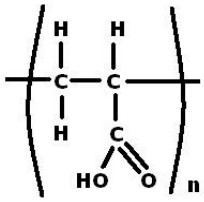
Синтезовані ансамблі наночастинок (НЧ) Fe_3O_4 характеризувались розмірами 3–23 нм. Їх середній розмір (d_0) залежав від умов синтезу і становив 8–12 нм, розподілом за розмірами НЧ можна було керувати технологічно. Питома поверхня (S_n) синтезованого магнетиту, залежно від середнього розміру, становила S_n = 90–180 м^2/г, в цій роботі використовували зразки, для яких S_n ~ 110 м^2/г. Намагніченість насичення магнетиту становила σ_s = 62.6±2.5 % Гс·см^3/г, його стан характеризувався абсолютною однодоменністю [18]. Вивченням ІЧ-спектрів поверхні магнетиту виявлено функціональні групи ОН, концентрація яких, розрахована за даними термогравіметричного аналізу, дорівнювала 2.4 ммоль/г. Отримані зразки нанодисперсного Fe_3O_4 можуть бути використані як поліфункціональний магніточутливий носій для адресної доставки лікарських препаратів, створення гіпертермічних зон, контрастування при МРТ-діагностиці тощо [14].

Синтез НК Fe_3O_4/SiO_2 здійснювали методом модифікування поверхні магнетиту тетраетоксисиланом (ТЕОС) [15, 16]. Формування шару SiO_2 з високим ступенем полімеризації на поверхні нанорозмірного

однодоменного магнетиту відбувалось в результаті утворення водневих зв'язків між силанольною групою модифікатора і гідроксильною групою поверхні магнетиту з подальшою полімолекулярною конденсацією силоксанового покриття Si–O–Si. Вміст шару SiO_2 складав 0.2 г на 1 г магнетиту. Питома поверхня НК Fe_3O_4/SiO_2 зменшувалась у порівнянні з вихідним магнетитом і становила 80 $м^2$/г, концентрація активних гідроксильних груп складала 0.4 ммоль/г [17].

Карбонізацію поверхні композитів здійснювали за допомогою органічної речовини – олеїнової кислоти чистоти ЧДА та полігелю CS (карбомер 934). Карбомери – похідні акрилової кислоти, з яких отримують гелі, використовуються в фармації як основа для м'яких, рідких і твердих лікарських форм [18].

Полімери являють собою етер гомополімерів акрилової кислоти поперечно зшитих аллілсахарозою, аллілпентаеритритом або дивінілгліколем. Теоретично розрахована молекулярна маса цих полімерів перебуває в межах від 700000 до 3–4 мільярдів, однак методи визначення реальної молекулярної маси відсутні. Повторюваний фрагмент має молекулярну масу від 72 до 78, містить не менше 56 % і не більше 68 % карбоксильних груп в перерахунку на суху речовину [18]:



Нанодисперсний магнетит та НК Fe_3O_4/SiO_2 (наважка g = 0.5 мг) було імпрегновано олеїновою кислотою та 3 % розчином полігеля CS (V = 5 мл) 24 год при кімнатній температурі. Надлишок органічних речовин змивали ацетоном. Після просушки при 115 °С отримували матрицю з адсорбованими органічними речовинами, відпалювали при 400 °С протягом 2 год у потоці аргону. Одержані композити: Fe_3O_4/C_{CS}, $Fe_3O_4/C_{олек\text{-}та}$ та $Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$.

Питому поверхню **($S_{пит}$)** зразків визначали методом термодесорбції азоту за допомогою приладу KELVIN 1042 фірми «COSTECH Instruments». Розмір НЧ оцінювали за формулою $D_{BET} = 6/(\rho S_{BET})$, де ρ – густина матеріалу НЧ, S_{BET} – значення питомої площі поверхні, розрахованої за теорією полімолеклярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ).

Модифікування поверхні синтезованих зразків підтверджено методом *інфрачервоної спектроскопії* (Фур'є-спектрометр «Perkin Elmer», модель 1720X, діапазон 400–4000 $см^{-1}$).

Рентгеноструктурний аналіз зразків виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 з геометрією зйомки за Бреггом-Брентано у випромінюванні CoK_α лінії аноду. Розмір кристалітів визначали за шириною відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно рівняння Шеррера.

Адсорбційну ємність оцінювали за допомогою метиленового синього (МС). Композит (g = 30 мг, V = 5 мл) із барвником витримували 3 год у розчині метиленового синього з діапазоном концентрацій: 0.02–0.25 мг/мл, після чого сорбент відділяли декантацією на постійному магніті. Кількість адсорбованої речовини на поверхні композитів визначали вимірюванням концентрації контактних розчинів до і після адсорбції за калібрувальним графіком на ФЕК 2, при довжині хвилі 590 нм і товщині кювети l = 0.5 см.

Адсорбцію МС розраховували за формулою:

$$A = (C_0 - C_p)\cdot V/g\ ,$$

де A – величина адсорбції, мг/г; C_o – концентрація вихідного розчину МС, мг/л; C_p – рівноважна концентрація, мг/л; V – об'єм розчину, мл; g – наважка адсорбента, г. Ступінь вилучення (R) – за формулою R, % = $[(C_0 - C_p)/ C_0]\cdot 100$.

Петлі гістерезису магнітного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнітометра фонерівського типу при кімнатній температурі. Опис установки і методика вимірювань викладені в [19]. Розмагнічені наночастинки для запобігання взаємодії були розподілені в матриці парафіну з об'ємною концентрацією ~ 0.05. Для порівняння використовували матеріали з відомим значенням питомої намагніченості насичення (σ_s): тестований зразок нікелю і НЧ Fe_3O_4 (98 %) виробництва фірми «Nanostructured &

Amorphous Materials Inc.», USA. Похибка вимірювання σ_s по відношенню до еталонного зразка не перевищувала 2.5 %.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

При перетворенні ТЕОС на поверхні магнетиту відбувається реакція гідролізу та полімолекулярна конденсація її продуктів. Модифікатор приєднується в результаті утворення водневих зв'язків між силанольною групою і гідроксильною групою поверхні магнетиту з утворенням силоксанового покриття Si–O–Si. Модифікування поверхні синтезованих зразків підтверджено методом інфрачервоної спектроскопії, поверхня модифікованих зразків є аморфною. В результаті модифікування питома поверхня нанокомпозиту змінюється від 110 $м^2/г$ (для немодифікованого магнетиту) до 80 $м^2/г$.

Дослідженнями магнітних властивостей синтезованих ансамблів НЧ Fe_3O_4 та НК Fe_3O_4/SiO_2 встановлено, що для всіх зразків характерна наявність дуже вузьких петель гістерезису, що свідчить про низькі втрати енергії при перемагнічуванні. Модифікування поверхні наночастинок магнетиту призводить до зменшення середньої питомої намагніченості σ_s частинок НК від 55.8 до 48.4 $Гс·см^3/г$. Однак наведені значення питомої намагніченості є достатніми для використання НК як магнітокерованих носіїв лікарських препаратів або адсорбентів [17, 20].

Результати вимірювання питомої поверхні вихідних та карбонізованих зразків надані у табл. 1.

Таблиця 1. Питома поверхня вихідних та карбонізованих наноструктур після відпалу при 400 °С, 2 год в аргоні

Зразок	Вихідні $S_{п}$, $м^2/г$	Після карбонізації $S_{БЕТ}$, $м^2/г$	$S_{МС}$, $м^2/г$
Fe_3O_4	110		
Fe_3O_4/SiO_2	80		
Fe_3O_4/С олеїнова к-та		17	14
Fe_3O_4/С полігель CS		36	31
Fe_3O_4/SiO_2/С полігель CS		48	18

Видно, що карбонізація поверхні призводить до зменшення питомої поверхні зразків, особливо при використанні олеїнової кислоти.

Для вивчення перетворень, що відбуваються на поверхні зразків при карбонізації, використовували метод інфрачервоної спектроскопії та зразки однодоменного Fe_3O_4 і НК Fe_3O_4/SiO_2. Карбонізацію проводили як олеїновою кислотою, так і полігелем CS при 400 та 700 °С, відпал тривав від 1 до 2 год. Магнітні властивості карбонізованих НК, в основному, відповідали вихідним зразкам.

Інфрачервоні спектри вихідного Fe_3O_4 та карбонізованого з використанням полігелю CS наведені на рис. 1.

Аналіз наведених спектрів свідчить, що смуги поглинання (СП) магнетиту 400–422–440 $см^{-1}$ є характерними для кристалічної структури поверхні Fe_3O_4, СП – 442, 480, 580, 550–582 та 640 $см^{-1}$ відповідають коливанням зв'язків Fe-O поверхні НЧ магнетиту. Смуги поглинання 895, 976, 1050 $см^{-1}$ та 1121 $см^{-1}$ належать деформаційним коливанням груп Fe-OH, СП 1655 $см^{-1}$ обумовлена деформаційними коливаннями молекул води, адсорбованої на поверхні магнетиту. Дифузна СП в діапазоні 2800–3500 $см^{-1}$ відповідає коливанням гідроксильних груп поверхні магнетиту і вказує на наявність водневих зв'язків.

Олеїнова кислота і полігель CS майже однаково добре карбонізують поверхню НК Fe_3O_4/SiO_2, про що свідчить значне послаблення СП карбонізованих поверхонь у порівнянні з вихідними (рис. 2).

Якщо карбонізацію проводити при надто високій температурі (700 °С), то в спектрах починають проявлятися СП, що відповідають зв'язкам –Si–O–Si– (рис. 3). Причиною цього може бути «випалювання» вуглецю з поверхні наноструктури, або виникнення вуглецевих «острівців» унаслідок інтенсифікації дифузійних процесів. Подібна будова поверхні може бути актуальною з

точки зору її гідрофільно-гідрофобного балансу та розширення можливостей функціоналізації.

За результатами досліджень ІЧ-спектрів встановлено, що за 1 год відпалу на карбонізованих поверхнях НК залишаються органічні радикали $–CH_3$, $–CH_2–$ (наявні СП в області 1430–1470 $см^{–1}$, рис. 4).

За даними експериментів можна зробити висновок, що оптимально процес карбонізації поверхні магніточутливих НК з утворенням суцільного вуглецевого шару відбувається при 400 °С протягом 2 год.

Результати вивчення структури одержаних зразків надані на рис. 5. Для порівняння наведено дифрактограму вихідного магнетиту без термообробки (рис. 5 *а*). На ній присутні рефлекси при $2\theta = 21.4°$, 35.3°, 41.61°, 50.8°, 63.3°, 67.7°, 74.7°, що є характерними для фази Fe_3O_4 (JCPDS № 88-315), середній розмір кристалітів якої складає 10–12 нм.

Присутність таких рефлексів на дифрактограмах НК, відпалених при 400 °С в потоці аргону, підтверджує збереження в них фази магнетиту.

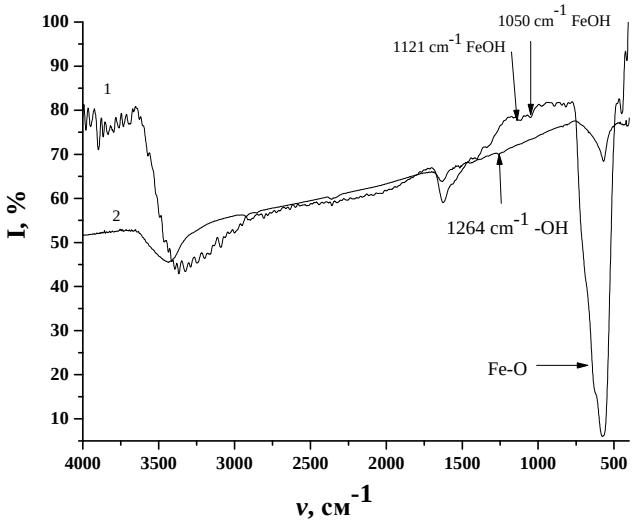


Рис. 1. ІЧ-спектри Fe_3O_4 (*1*) та Fe_3O_4/C_{CS} (*2*)

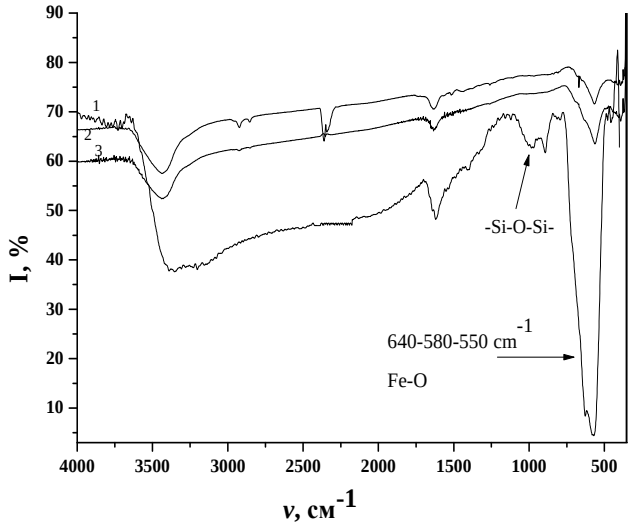


Рис. 2. Порівняльний ІЧ-спектр композитів Fe_3O_4/SiO_2 (*1*) карбонізованих олеїновою кислотою (*2*) та полігелем CS (*3*)

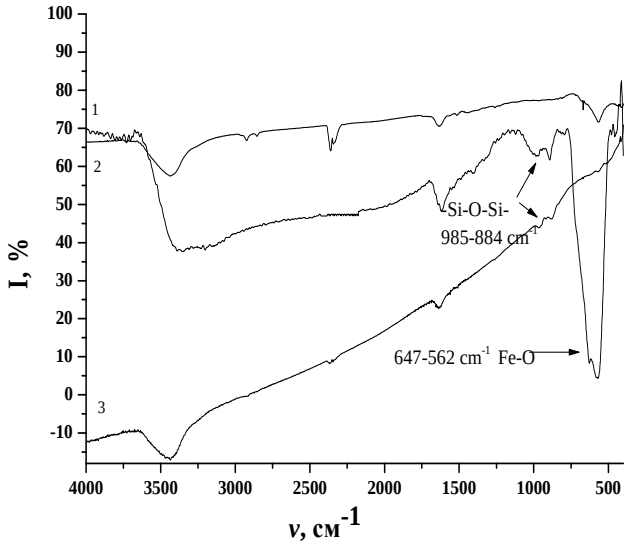


Рис. 3. Порівняльний ІЧ-спектр композитів Fe_3O_4/SiO_2 (*1*) та карбонізованих олеїновою кислотою при 400 (*2*) і 700 °С (*3*)

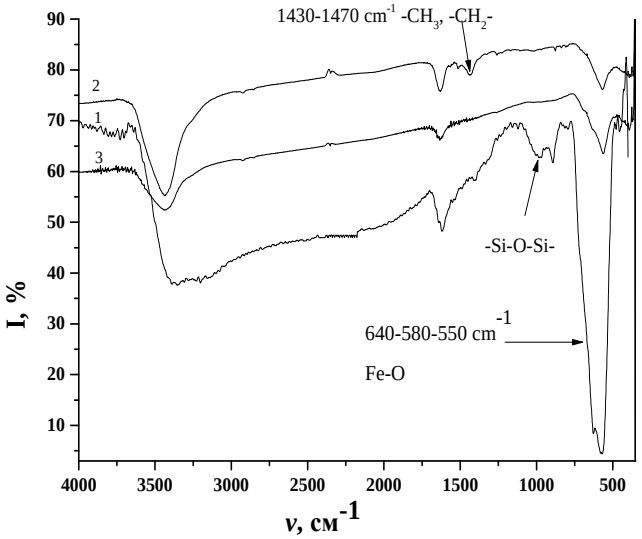


Рис. 4. Порівняльний ІЧ-спектр композитів Fe_3O_4/SiO_2 (*1*) та карбонізованих полігелем CS при 400 °С протягом 1 (*2*) та 2 год (*3*)

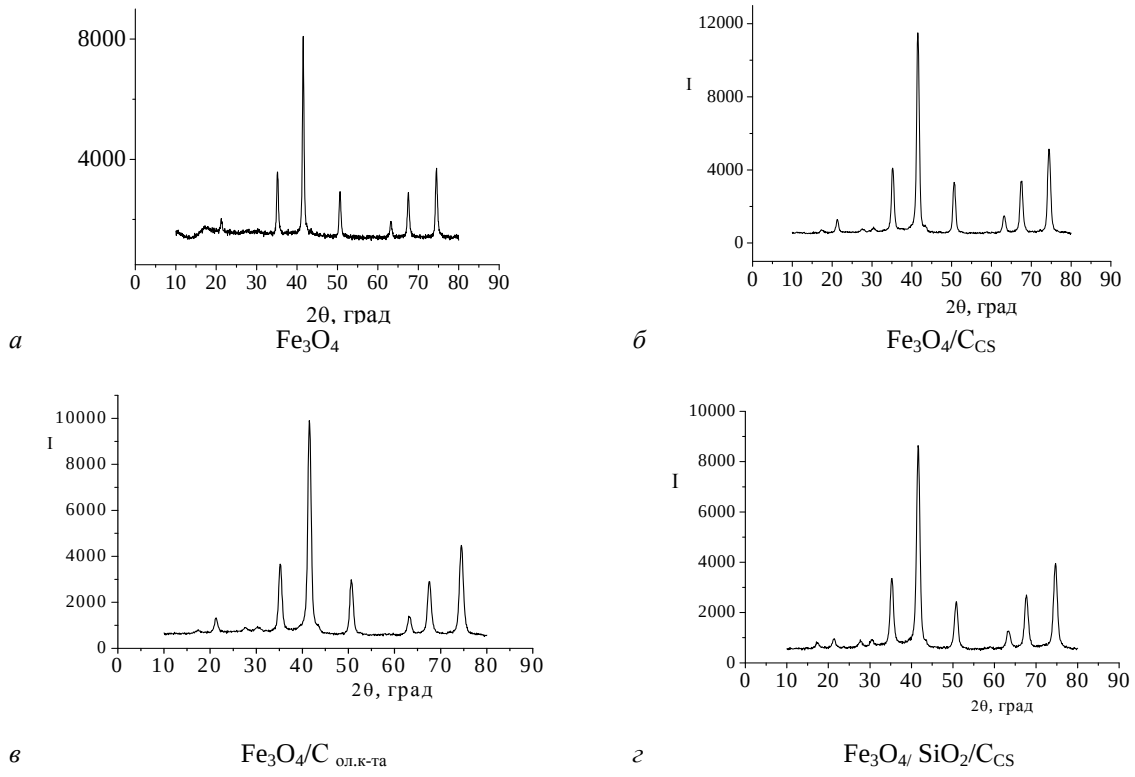
В той же час поява малоінтенсивних рефлексів при $2\theta = 17.4°$, 27.8°, 30.6° на дифрактограмах даних НК свідчить про часткове окиснення магнетиту до фази γ-Fe_2O_3 (JCPDS № 84-1595). Через магнітні властивості γ-Fe_2O_3 це перетворення не може істотно впливати на магнітні властивості НК. Для визначення питомої поверхні адсорбентів використовують адсорбцію барвників, зокрема метиленового синього (МС). Адсорбція індикатора МС прийнята одним з показників адсорбційної активності активованого вугілля [21]. Однак, при визначенні абсолютних величин питомих поверхонь по адсорбції метиленового синього можливі значні помилки, оскільки відомо, що на поверхнях різної хімічної природи орієнтація молекул барвника може змінюватися [22].

Для розуміння механізмів процесів адсорбції необхідно знати їх лімітуючу стадію. Кінетичні дослідження процесів вилучення дозволяють визначити час,

необхідний для досягнення адсорбційної рівноваги системи «адсорбент- адсорбат».

На рис. 6 показані залежності адсорбції МС від часу для НК Fe_3O_4/C_{CS} у діапазоні концентрацій C_0 = 0.006–0.043 мг/мл (g = 0.03 г, V = 5 мл).

Ці результати вказують, що з ростом концентрації зростає час насичення поверхні. В межах дослідних концентрацій насичення поверхні композита Fe_3O_4/C_{CS} відбувається за 3 год.



а Fe_3O_4 *б* Fe_3O_4/C_{CS}

в $Fe_3O_4/C_{\text{ол.к-та}}$ *г* $Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$

Рис. 5. Дифрактограми вихідного магнетиту (*а*), карбонізованого за допомогою полігелю CS (*б*) та олеїнової кислоти (*в*); НК Fe_3O_4/SiO_2, карбонізованого за допомогою полігелю CS (*г*)

Дослідження ізотерми адсорбції МС на поверхні карбонізованих композитів Fe_3O_4/C_{CS}, $Fe_3O_4/C_{\text{ол.к-та}}$ та $Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$ проводили у діапазоні концентрацій C_0 = 0.02–0.25 мг/мл (g = 0.03 г, V = 5 мл). Результати наведені на рис. 7.

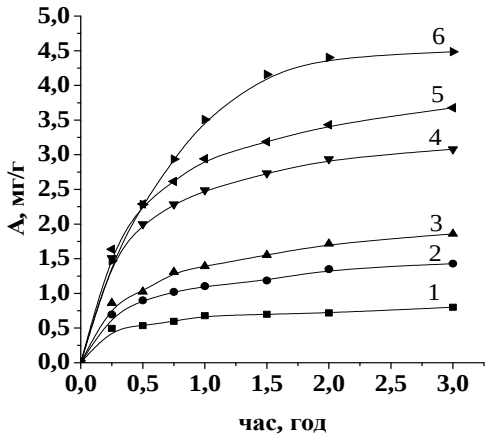
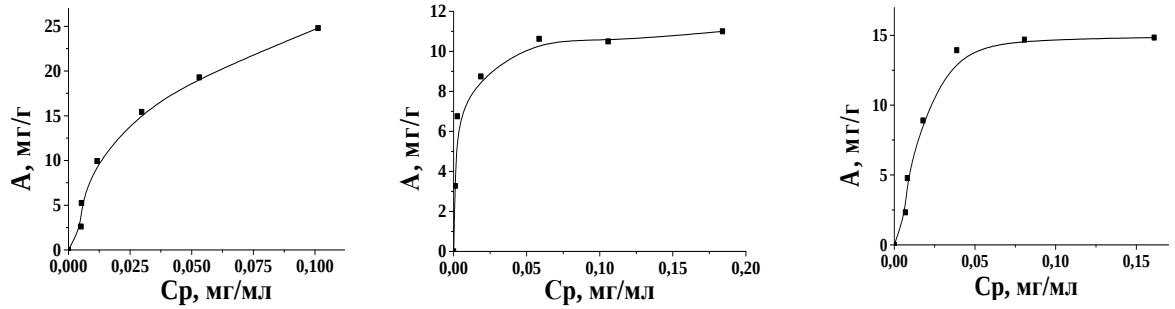


Рис. 6. Залежність адсорбції МС із розчинів різних концентрацій на поверхні Fe_3O_4/C_{CS} від часу. Концентрації C, мг/мл = 0.006 – *1*, 0.01 – *2*, 0.015 – *3*, 0.02 – *4*, 0.025 – *5*, 0.04 – *6*



Fe_3O_4/C_{CS}, A = 24.9 мг/г *а*

$Fe_3O_4/C_{ол.к-та}$, A = 11.0 мг/г *б*

$Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$, A = 14.8 мг/г *в*

Рис. 7. Ізотерми адсорбції МС НК Fe_3O_4/C_{CS} – *а*, $Fe_3O_4/C_{ол.к-та}$ – *б*, $Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$ – *в*

Зростання рівноважної концентрації МС призводить до адсорбційного насичення поверхні композитів $Fe_3O_4/C_{ол.к-та}$ та $Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$.

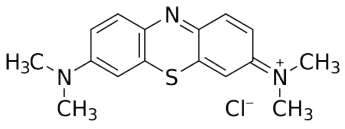
Найвища адсорбція у вказаних умовах, спостерігається на НК Fe_3O_4/C і складає A = 24.9 мг/г; імпрегнацію проводили з використанням полігелю CS. Найнижчі значення адсорбції спостерігались на поверхні магнетиту, імпрегнованого олеїновою кислотою: A = 11.0 мг/г. НК $Fe_3O_4/SiO_2/C$, імпрегнований полігелем CS, має значення A = 18.7 мг/г. Ступінь вилучення R (%) складає 26–60 % (табл. 2).

Встановлено, що в ізоелектричній точці для поверхні Fe_3O_4 pH = 6.8–7.0, а Fe_3O_4/SiO_2 = 4.5. Можна зробити припущення, що полігель CS, який є похідним акрилової кислоти (pH 0.5 % водної дисперсії дорівнює 2.6–3.0), пригнічує дисоціацію груп OH поверхні кремнезу (як більш сильна кислота), відповідно адсорбція зменшується.

Таблиця 2. Характеристики адсорбції МС на поверхні композитів за умов: C_0 = 0.25 мг/мл, g = 0.03 г, V = 5 мл, pH = 7.0

Нанокомпозит	***A*, мг/г**	***R*, %**
Fe_3O_4/C_{Cs}	24.9	59.5
$Fe_3O_4/SiO_2/C_{Cs}$	14.9	35.6
$Fe_3O_4/C_{ол.к-та}$	11.0	26.4

Адсорбція барвників визначається будовою поверхні адсорбента і станом молекул барвника в розчині, де вони можуть перебувати в іонній або міцелярній формі. Структурна формула молекули МС має вигляд



і ця речовина може адсорбуватися на поверхні вуглецю в пласкій орієнтації відносно поверхні. Приблизна площа молекули в цій орієнтації становить 1.20 нм^2 [22]. При цьому молекула МС в адсорбованому стані існує у вигляді димера, тобто плаского пакета, у якому друга молекула знаходиться над першою, «пов'язаною» з поверхнею. З урахуванням стану молекули МС в адсорбційному шарі і величини молекулярної маси (319.85 а.о.м.) розрахована питома поверхня зразків по адсорбції барвника (табл. 1), використовуючи значення A при концентрації МС C_0 = 0.25 мг/мл. Розрахунок проведено за формулою:

$$S_{MC} = \frac{A \cdot N_0 \cdot S_m}{M \cdot N \cdot 10^{21}},$$

де S_{MC} – питома поверхня по адсорбції МС, м^2/г; A – адсорбція МС, мг/г; N_0 – число Авогадро, S_m – площа, зайнята однією

молекулою при адсорбції, нм^2; M – молекулярна маса барвника; N – число молекул барвника в міцелі.

Різниця в значеннях S_n залежить від ряду факторів. Відомо, що при адсорбції на різних кремнеземних матеріалах величина посадкового майданчика молекули МС змінюється від 2.70 до 3.40 нм^2 [23], що істотно впливає на розрахунки питомої поверхні по адсорбції барвника. Зміна характеру пористості композитів при різному вмісті вуглецю також може впливати на адсорбцію димерів барвника, що в кінцевому результаті призводить до зменшення величини S_n, визначеної за вимірюваннями адсорбції МС (табл. 1). Це припущення узгоджується з результатами визначення масової долі магнетиту у карбонізованих НК магнітними вимірюваннями, про що більш детальніше буде сказано нижче.

Так, для зразків Fe_3O_4/C, $Fe_3O_4/C_{ол.к-та}$, масова частка магнетиту α_{Fe3O4}^{calc} яких є майже однаковою і складає 56–59 % (табл. 4), розрахунок S_n по МС співпадає з відповідними величинами $S_{БЕТ}$ (табл. 2). Для НК Fe_3O_4/SiO_2/C, у якого масова частка магнетиту складає 92.8 %, що вказує на малу кількість вуглецю, характерним є низька адсорбція МС, що, відповідно, призводить до зменшення величини S_n.

Магнітні властивості карбонізованих композитів $Fe_3O_4/C_{ол.к-та}$, Fe_3O_4/C_{CS}, $Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$ досліджували за допомогою лабораторного вібраційного магнітометра [17, 19]. Ідея досліджень ґрунтується на використанні суперпарамагнітного носія Fe_3O_4 як зонда для визначення параметрів та контролю наноструктур складної будови [24].

Статистичні параметри синтезованого ансамблю НЧ Fe_3O_4 за реакцією Елмора при молярному співвідношенні концентрації іонів Fe^{2+}/Fe^{3+} = ½ і кімнатній температурі, отримані за аналізом трансмісійних електронно-мікроскопічних (ТЕМ) зображень [24], надано в табл. 3.

В таблиці: N – кількість частинок в ансамблі, d_0 і $\ln d_0$ – середня арифметична діаметра і логарифму діаметра відповідно, σ_d, и $\sigma_{\ln d}$ – середньоквадратичне відхилення (СКВ) діаметра и логарифму діаметра, відповідно.

Для математичних очікувань діаметра і логарифма діаметра справедливе співвідношення: $M(d) = \exp[M(\ln d)+(\sigma_{\ln d})^2/2]$ [24].

На рис. 8 наведено експериментально виміряні петлі гістерезису НЧ магнетиту та НК Fe_3O_4/C_{CS}, $Fe_3O_4/C_{ол.к-та}$, $Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$.

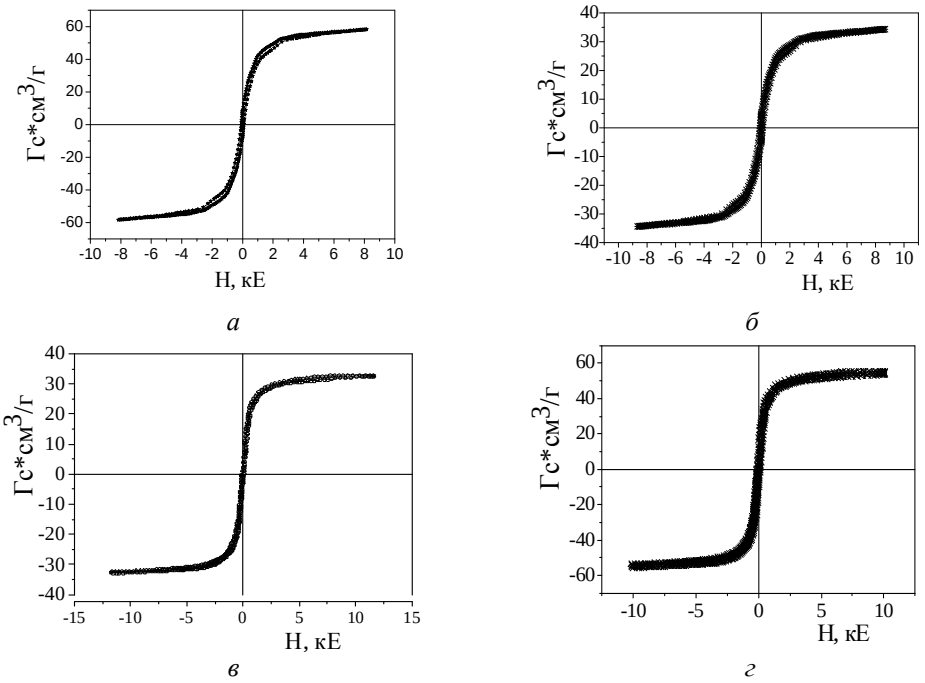


Рис. 8. Петлі гістерезису магнетиту – *а*, та композитів $Fe_3O_4/C_{ол. к-та}$ – *б*, Fe_3O_4/C_{CS} – *в*, $Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$ – *г*

Таблиця 3. Статистичні параметри ансамблю наночастинок Fe_3O_4 за аналізом ТЕМ-зображень

N	d_0, нм	σ_d, нм	$\ln d_0$	$\sigma_{\ln d}$
271	10.78	2.93	2.34	0.28

Значення коерцитивної сили (H_c) залежить від розмірів і форми НЧ магнетиту і НК. Намагніченість насичення НК є достатньою для їх використання при створенні засобів адресної доставки лікарських препаратів, адсорбційних матеріалів для детоксикації організму тощо.

В табл. 4 наведено магнітні характеристики зразків, отриманих на основі НЧ Fe_3O_4, синтезованих за реакцією Елмора при молярному співвідношенні концентрації іонів Fe^{2+}/Fe^{3+} = ½ і кімнатній температурі, та НК на їх основі.

Значення σ_s вказують на наявність оболонки у НК, в порівнянні з вихідним магнетитом.

Як уже зазначалось, допущення, що зміна характеру пористості композитів при різному вмісту вуглецю може впливати на адсорбцію димерів барвника, що в кінцевому результаті призводить до зменшення величини S_n, визначеної за вимірюваннями адсорбції МС, підтверджується порівнянням даних табл. 2 і 4.

Зазначимо, що користуючись методикою [24], можна розрахувати: густину оболонки ρ, функцію $h(d)$, де h, d – товщина оболонки і діаметр ядра наночастинки Fe_3O_4, відповідно, питому площу поверхні зразків НК, а також знайти ρ і $h(d)$, при яких ансамблі синтезованих нанокомпозитів мають максимальну питому поверхню.

Таблиця 4. Магнітні характеристики синтезованих ансамблів НЧ Fe_3O_4 та НК

Зразок	H_c, кЕ	σ_s, Гс·см^3/г	$\sigma_{H=8\ kOe}$, Гс·см^3/г	σ_r, Гс·см^3/г	σ_r/σ_s	α_{Fe3O4}^{calc} масова частка Fe_3O_4 у НК, %
Fe_3O_4	0.081(7)	60.1	58.4	7.28	0.121	100
$Fe_3O_4/C_{ол.\ к\text{-}та}$	0.085(9)	35.4	34.4	4.16	0.118	58.9
Fe_3O_4/C_{CS}	0.101(3)	33.8	32.9	3.85	0.114	56.2
$Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$	0.079(9)	55.8	54.2	5.66	0.101	92.8

Примітка: H_c, кЕ – коерцитивна сила,
σ_s, Гс·см^3/г – питома намагніченість насичення,
$\sigma_{H=8\ кЕ}$, Гс·см^3/г – питома намагніченність у полі 8 кЕ,
σ_r, Гс·см^3/г – залишкова питома намагніченість,
σ_r/σ_s – відносна залишкова намагніченість

Результати цієї роботи можуть бути актуальними при створенні нових магнітокерованих засобів адресної доставки лікарських препаратів та сорбційних матеріалів різного функціонального призначення.

ВИСНОВКИ

Застовуючи метод імпрегнації та карбонізації олеїнової кислоти або полігелю CS (карбомер 934) на поверхі магніточутливих наноструктур, синтезовано НК складу Fe_3O_4/C, Fe_3O_4/SiO_2/C. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що оптимальними умовами карбонізації є відпал зразків в потоці аргону при 400 °С протягом 2 год. Методом рентгеноструктурного аналізу показано, що в процесі карбонізації зберігається фаза магнетиту та частково виникає фаза γ-Fe_2O_3, яка істотно не впливає на магнітні властивості зразків. Досліджено процеси адсорбції метиленового синього, показано, що адсорбційна ємність поверхні НК зростає зі збільшенням кількості вуглецю в покритті та залежить від хімічної природи органічної речовини, яку використовували для імпрегнації. Найвищі показники адсорбційної ємності A = 24.9 мг/г досягнуті

на НК Fe_3O_4/C при використанні для імпрегнації карбомера 934. Встановлено, що за певних умов поверхня карбонізованих НК Fe_3O_4/SiO_2/C може містити вуглецеві та кремнеземні «острівці». Така будова поверхні може бути актуальною з точки зору гідрофільно-гідрофобного балансу та розширення можливостей її функціоналізації. Екпериментально виміряні коерцитивна сила, питома намагніченість насичення, залишкова питома намагніченість та відносна залишкова намагніченість синтезованих ансамблів НЧ Fe_3O_4 та НК Fe_3O_4/C, $Fe_3O_4/C_{ол.к-та}$, Fe_3O_4/C_{CS}, $Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$.

Результати роботи можуть бути використані при створенні нових магнітокерованих засобів адресної доставки лікарських препаратів та сорбційних матеріалів різного функціонального призначення.

Роботу виконано за проектом Ф76/113 – 2018 Держаного фонду фундаментальних досліджень (конкурсний проект 31566). Публікація містить результати досліджень, проведених при підтримці цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» на 2015–2019 роки (проект 38).

Синтез и свойства магниточувствительных наноструктур с карбонизованной поверхностью

П.П. Горбик, Н.В. Кусяк, А.Л. Петрановская, Е.И. Оранская, Н.В. Абрамов, Н.М. Опанащук

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, petranovska@ukr.net
Житомирский государственный университет имени Ивана Франко
ул. Б. Бердичевская, 40, Житомир, 10008, Украина

Цель *работы – синтез новых магниточувствительных наноструктур с карбонизованной поверхностью на основе однодоменного магнетита и исследование их свойств.*

Методы *исследования - спектрофотометрия, рентгеноструктурный анализ, ИК-Фурье спектроскопия, метод тепловой десорбции азота, адсорбция метиленового синего, вибрационная магнитометрия.*

Результаты. *Разработана методика карбонизации поверхности наночастиц магнетита и нанокомпозита магнетит/SiO_2. Установлены оптимальные технологические параметры карбонизации и органическое вещество для импрегнирования - полигель CS (карбомер 934). Исследованы процессы адсорбции метиленового синего на поверхностях наноструктур, установлена зависимость адсорбционной емкости от содержания углерода на поверхности нанокомпозитов. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в процессе карбонизации сохраняется фаза магнетита, а незначительное количество фазы γ-Fe_2O_3, образующейся при отжиге, существенно не влияет на магнитные характеристики нанокомпозитов. Исследованы процессы адсорбции метиленового синего, показано, что адсорбционная емкость поверхности нанокомпозитов растет с увеличением количества углерода в покрытии и зависит от химической природы органического вещества, которое использовали для импрегнации. Самые высокие показатели адсорбционной емкости A = 24.9 мг/г достигнуто на НК Fe_3O_4/C при использовании для импрегнации карбомера 934. Установлено, что при определенных условиях поверхность карбонизованного НК Fe_3O_4/SiO_2/C может содержать углеродные и кремнеземные "островки". Такое строение поверхности может быть актуальным с точки зрения гидрофильно-гидрофобного баланса и расширения возможностей ее функционализации. Экспериментально измерены коэрцитивная сила, удельная намагниченность насыщения, остаточная удельная намагниченность и относительная остаточная намагниченность синтезированных ансамблей Fe_3O_4 и НК Fe_3O_4/C, $Fe_3O_4/C_{ол.к-та}$, Fe_3O_4/C_{CS}, $Fe_3O_4/SiO_2/C_{CS}$. Результаты работы могут быть использованы при создании новых магнитоуправляемых средств адресной доставки лекарственных препаратов и сорбционных материалов различного функционального назначения.*

Ключевые слова: *карбонизация, углеродные покрытия, магнетит, магниточувствительные композиты, адсорбция*

Synthesis and properties of magnetic nanostructures with carbonized surface

P.P. Gorbyk, N.V. Kusyak, A.L. Petranovskaya, E.I. Oranskaya, N.V. Abramov, N.M. Opanashchuk

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, petranovska@ukr.net
Zhytomyr State University named after Ivan Franko
40 B.Berdichevskaya Str., Zhytomyr, 10008, Ukraine

Aim of the research. *The paper aims to synthesize magnetically sensitive carbonated magnetite – based composites.*

Methods. *UV-Vis spectroscopy, X-ray powder diffraction (XRD), Infrared spectroscopy with Fourier accumulations, low temperature desorption of nitrogen, adsorption of methylene blue.*

Results. *A technique of carbonization of nanoparticles surface of magnetite and magnetite/SiO_2 nanocomposite is developed. The optimal technological parameters of carbonization and the organic chemical for impregnation (i.e. polygel CS (Carbomer 934) are defined. The processes of Methylene Blue adsorption on nanostructures surface were investigated, the adsorption capacity dependence on number of carbon in nanocomposites surface is defined. With the use of X-ray powder diffraction analysis it is shown that during the carbonization the phase of magnetite is preserved and the phase of γ-Fe_2O_3 is partially formed, which does not affect the magnetic properties of the carbonized samples. The processes of Methylene Blue adsorption were investigated, it is shown that nanocomposite adsorption capacity increases with an increase of carbon in the surface and is dependent on the organic chemical used for the composite impregnation. The highest rate of adsorption capacity A = 24.9 mg/g is achieved using Fe_3O_4/C nanocomposite for Carbomer 934 impregnation. It is found that under the defined conditions the surface of carbonized nanocomposites Fe_3O_4/SiO_2/C could include carbon and silica «islets». Such kind of structure of surface could be actual from the point of view of hydrophilic and hydrophobic balance and the increase of functional capacities. Coercivity, specific magnetization of saturation, remanent specific magnetization and relative remanent magnetization of synthesized ensembles nanoparticles Fe_3O_4 and nanocomposites Fe_3O_4/C, Fe_3O_4/Cole.acid, Fe_3O_4/CCS, Fe_3O_4/SiO_2/CCS are experimentally assessed. The research results could be used in creation of new magnetically managed tools for sufficient drug delivery and of different functionality sorption materials.*

Keywords: *carbonization, carbon coatings, surface, magnetite, magnetically sensitive nanocomposites, adsorption*

ЛІТЕРАТУРА

1. *Передерий М.А., Носкова Ю.А., Карасёва М.С., Коновалов П.Н.* Новые углеродные сорбенты // Химия твердого топлива. – 2009. – № 6. – С. 36–46.
2. *Николаев В.Г., Михаловский С.В., Гурина Н.М.* Современные энтеросорбенты и механизмы их действия // Эфферентная терапия. – 2005. – Т. 11, № 4. – С. 3–18.
3. *Yang K., Zhu L., Xing B.* Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials // Environ. Sci. Technol. – 2006. – V. 40, N 6. – P. 1855–1861.
4. *Беляева О.А., Семенов В.Г.* Применение энтеросорбции в комплексной терапии заболеваний печени // Аптека. – 2003. – № 30. – С. 7.
5. *Тарасевич Ю.И.* Угольно-минеральные сорбенты: их получение, свойства и применение в водоочистке // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, № 9. – С. 789–804.
6. *Li Y.H., Wang S., Luan Z. et al.* Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes // Carbon. – 2003. – V. 41, N 5. – P. 1057–1062.
7. *Гунько В.М., Зарко В.И., Туров В.В., Гончарук Е.В.* Закономерности поведения наноматериалов в разных средах, обусловленные строением поверхности и морфологией частиц // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур / под редакцией А.П. Шпака и П.П. Горбика. Т. 1. – Киев: Наукова думка, 2007. – С. 157–226.
8. *Гогоци Е.Г., Тищенко Н.В, Гогоци А.Г., Проценко Л.С., Будилина О.Н.* Сравнение адсорбционных свойств углеродных материалов в зависимости от способа их получения // Наноструктурное материаловедение. – 2015. – № 2–4. – С. 92–98.

9. *Горбик П.П., Туров В.В.* Наноматериалы и нанокомпозиты в медицине, биологии, экологии. – Київ: Наукова думка, 2011. – 443 с.
10. *Міщенко В.М., Картель М.Т., Луценко В.А. та ін.* Магніточутливі адсорбенти на основі активованого вугілля: синтез та властивості // Поверхность. – 2010. – № 2(17). – С. 276–285.
11. *Туранская С.П., Каминский А.Н., Кусяк Н.В. и др.* Синтез, свойства и применение магнитоуправляемых адсорбентов // Поверхность. – 2012. – № 4(19). – С. 266–292.
12. *Міщенко В.М., Горбик П.П., Махно С.М. та ін.* Синтез і магнітні характеристики композитів типу вуглецеві нанотрубки/магнетит і активоване вугілля/магнетит // Поверхность. – 2015. – № 7(22). – С. 227–237.
13. *Абрамов М.В., Горбик П.П., Богатирьов В.М.* Магнітні характеристики нанокомпозитів складу вуглець-нікель // Поверхность. – 2016. – № 8(23). – С. 223–235.
14. *Горбик П.П.* Нанокомпозити з функціями медико-біологічних нанороботів: синтез, властивості, застосування // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2013. – Т. 11, № 2. – С. 323–436.
15. *Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П. та ін.* Модифікування магнетиту діоксидом кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 3. – С.526–532.
16. *Семко Л.С., Горбик П.П., Дубровін І.В. та ін.* Одержання та дослідження шаруватих нанокомпозитів магнетит / діоксид кремнію // Український хімічний журнал. – 2009. – Т. 75, № 1. – С. 37–42.
17. *Abramov M.V., Kusyak A.P., Gorbyk P.P. et al.* Magnetosensitive Nanocomposites Based on Cisplatin and Doxorubicin for Application in Oncology // Horizons in World Physics. – 2017. – V. 293. – P. 1–56.
18. Европейская фармакопея. 2001. Carbomers. С. 306.
19. *Борисенко Н.В., Богатырев В.М., Дубровин И.В. и др.* Синтез и свойства магниточуствительных нанокомпозитов на основе оксидов железа и кремния // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур / под редакцией А.П. Шпака и П.П. Горбика. Т. 1. – Киев: Наукова думка, 2007. – С. 394–406.
20. *Petranovska A.L., Abramov N.V., Turanska S.P. et al.* Adsorption of cis-Dichlorodiammineplatinum by Nanostructures Based on Single-Domain Magnetite // J. Nanostruct. Chem. – 2015. – V. 5, N 3. – P. 275–285.
21. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия [Введен 1976.01.01]. – Москва: Изд-во стандартов ИПК, 1974. – 23 с.
22. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. – Москва: Химия, 1984. – 592 с.
23. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. (Пер с англ.) / – Москва: Мир, 1986. – 488 с.
24. *Abramov N.V., Turanska S.P., Kusyak A.P. et al.* Synthesis and properties of magnetite/hydroxyapatite/doxorubicin nanocomposites and magnetic liquids based on them // J. Nanostruct. Chem. – 2016. – V. 6, N 3. – P. 223–233.

REFERENCES

1. Peredery M.A, Noskova Yu.A., Karasyova M.S, Konovalov P.N. New carbon sorbents for priority areas of application. *Solid Fuel Chemistry*. 2009. **6**: 36. [in Russian].
2. Nikolaev V.G, Mikhalovsky S.V, Gurina N.M. Modern enterosorbents and mechanisms of their action. *Efferent therapy*. 2005. **11**(4): 3. [in Russian].
3. Yang K., Zhu L., Xing B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 2006. **40**(6): 1855.
4. Belyaeva O.A., Semenov V.G. Application of enterosorption in complex therapy of liver diseases. *Pharmacy*. 2003. **30**: 7. [in Russian].
5. Tarasevich Yu.I. Carbon-mineral sorbents: their production, properties and application in water treatment. *Water Chemistry and Technology*. 1989. **11**(9): 789. [in Russian].
6. Yan-Hui Li, Shuguang Wang, Zhaokun Luan, Jun Ding, Cailu Xu, Dehai Wu. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. *Carbon.* 2003. **41**(5): 1057.
7. Gunko V.M., Zarko V.I., Turov B.V., Goncharuk E.V. Regularities of the behavior of nanomaterials in different media, caused by the structure of the surface and the morphology of particles. In: *Physicochemistry of nanomaterials and supramolecular structures*. V. 1. (Kiyv: Naukova Dumka, 2007) 157. [in Russian].
8. Gogots E.G., Tishchenko N.V., Gogotsi A.G, Protsenko L.S., Buddhine O.N. Comparison of adsorptive properties of carbon materials depending on method of their synthesis. *Material Science of Nanostructures*. 2015. **2–4**: 92. [in Russian].

9. Gorbyk P.P, Turov V.V. *Nanomaterials and nanocomposites in medicine, biology, ecology*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2011). [in Russian].
10. Mischenko V.M., Cartel M.T., Lutsenko V.A., Nikolaichuk A.D., Kusyak N.V., Korduban O.M., Gorbyk P.P. Magnetosensitive adsorbents based on activated carbon: synthesis and properties. *Surface.* 2010. **2**(17): 276. [in Ukrainian].
11. Turanska S.P., Kaminsky A.N., Kusjak N.V., Turov V.V., Gorbyk P.P. Synthesis, properties and application of magnetodirected adsorbents. *Surface*. 2012. **4**(19): 266. [in Russian].
12. Mischenko V.M., Gorbyk P.P., Mahno S.M., Mazurkevich R.V., Abramov M.V. Synthesis and magnetic properties of composites type of carbon nanotube/magnetite and activated carbon/magnetite. *Surface*. 2015. **7**(22): 227. [in Ukrainian].
13. Abramov M.V., Gorbyk P.P., Bohatyryov V.M. Magnetic properties of carbon-nickel nanocomposites. *Surface*. 2016. **8**(23): 223. [in Ukrainian].
14. Gorbyk P.P. Nanocomposites with functions of biomedical nanorobots: synthesis, properties, application. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2013. **11**(2): 323. [in Russian].
15. Semko L.S, Gorbyk P.P., Storozhuk L.P., Dzyubenko L.S., Dubrovin I.V., Oranska O.I. The modifiding of magnetite by silica. *Physics and Chemistry of Solid State.* 2007. **8**(3): 526. [in Ukrainian].
16. Semko L.S., Gorbyk P.P., Dubrovin I.V., Abramov N.V., Sirenko O.G., Usov D.G., Oranska O.I. Reception and study of laminate nanocomposites magnetite/silicon dioxide. *Ukrainian Chemical Journal*. 2009. **75**(1): 37. [in Ukrainian].
17. Abramov M.V., Kusyak A.P., Kaminskiy O.M., Turanska S.P., Petranovska A.L., Kusyak N.V., Gorbyk P.P. Magnetosensitive Nanocomposites Based on Cisplatin and Doxorubicin for Application in Oncology. *Horizons in World Physics*. 2017. **293**: 1.
18. European Pharmacopoeia. 2001. Carbomers: 306.
19. Borisenko N.V., Bogatyrev V.M., Dubrovin I.V., Abramov N.V., Gaeva M.V., Gorbyk P.P. Synthesis and properties of magnetosensitive nanocomposites based on iron oxide and silicon. In: *Physicochemistry of nanomaterials and supramolecular structures*. V. 1. (Kiyv: Naukova Dumka, 2007) 394. [in Russian].
20. Petranovska A.L., Abramov N.V., Turanska S.P., Gorbyk P.P., Kaminskiy A.N., Kusyak N.V. Adsorption of cis-dichlorodiammineplatinum by nanostructures based on single-domain magnetite. *J. Nanostruct. Chem*. 2015. **5**(3): 275.
21. Interstate Standard (GOST 4453-74). Active adsorpting powder charcoal. Specifications. http://docs.cntd.ru/document/gost-4453-74.
22. Keltsev N.V. *Fundamentals of adsorption technology*. (Moscow: Chemistry, 1984). [in Russian].
23. Parfitt G.D., Rochester C.H. *Adsorption from solution at the solid/liquid interface*. (London, New York: Academic Press, 1983).
24. Abramov N.V., Turanska S.P., Kusyak A.P., Petranovska A.L., Gorbyk P.P. Synthesis and properties of magnetite/hydroxyapatite/doxorubicin nanocomposites and magnetic liquids based on them. *J. Nanostruct. Chem.* 2016. **6**(3): 223.

Надійшла 22.02.2018, прийнята 24.04.2018