

УДК 546.72+544.778.4

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

О.И. Верная, В.П. Шабатин, Т.И. Шабатина*

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической кинетики; *e-mail: tsh@kinet.chem.msu.ru)

Методом криохимического синтеза получены наночастицы магнетита размером 2–20 нм, образующие агломераты размером до 70 нм.

Ключевые слова: криохимический синтез, наночастицы магнетита, низкотемпературное соосаждение, криогенная сублимационная сушка.

Развитие широкого спектра технологий, основанных на синтезе и применении наноразмерных материалов в медицине и биологии, открыло новые возможности для использования магнетита [1]. Наночастицы Fe_3O_4 применяют при диагностике раковых заболеваний в составе контрастных агентов для метода магниторезонансной томографии (МРТ). На основе этих частиц разрабатываются препараты адресной доставки лекарственных средств за счет магнитного нацеливания. Одним из перспективных направлений использования наночастиц магнетита в онкологии является метод управляемой гипертермии.

Наночастицы Fe_3O_4 получают в автоклавах гидротермальным и сольвотермальным методами [2–6], окислением или восстановлением продуктов термического разложения солей железа [7–9], а также методом микроэмульсий [10–11]. Наиболее простым и доступным методом синтеза наночастиц магнетита является метод соосаждения [12–14]. Данный метод позволяет получать наночастицы магнетита размером до 40 нм (средний размер частиц зависит от условий синтеза), агрегированные в агломераты размером 40–250 нм (в оптимальных условиях до 100 нм) [14].

Цель настоящей работы – снижение среднего размера наночастиц магнетита и его агломератов за счет совершенствования условий и применения метода криосоосаждения солей железа (II) и (III) и криодиспергирования с последующей криогенной сублимационной сушкой.

Экспериментальная часть

Хлориды двух- и трехвалентного железа, а также 25%-й раствор аммиака имели квалификацию «ч.д.а.» и дальнейшей очистке не подвергались.

Перед синтезом через водные растворы солей железа и аммиака пропускали аргон в течение 1 ч для удаления растворенного кислорода. Низкотемпературный синтез наночастиц магнетита заключался в приготовлении криогранул диспергированием водного раствора солей двух- и трехвалентного железа (5,410 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 3,058 г $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды) с помощью пневматической форсунки в жидкий азот ($T_{\text{кип}} = -195,8$ °С, скорость замораживания 60 град/мин). Данные криогранулы добавляли к охлажденному до -20 °С раствору аммиака при перемешивании. Полученный осадок многократно промывали и декантировали (до достижения нейтрального значения pH и отсутствия реакции на ионы Cl^-). Затем коллоидный раствор замораживали жидким азотом и подвергли криогенной сублимационной сушке в течение 24 ч.

Электронные микрофотографии образцов получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе «LEO 912 AB» («Zeiss»), а также регистрировали электронные дифрактограммы отдельных участков (SAED). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре «Rigaku D/MAX-2500» (Япония) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,54056$ Å).

Результаты и их обсуждение

Для установления размера частиц и химического состава синтезированных порошков, полученных методом низкотемпературного соосаждения солей железа с последующей криогенной сублимационной сушкой образцов, были использованы методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА)

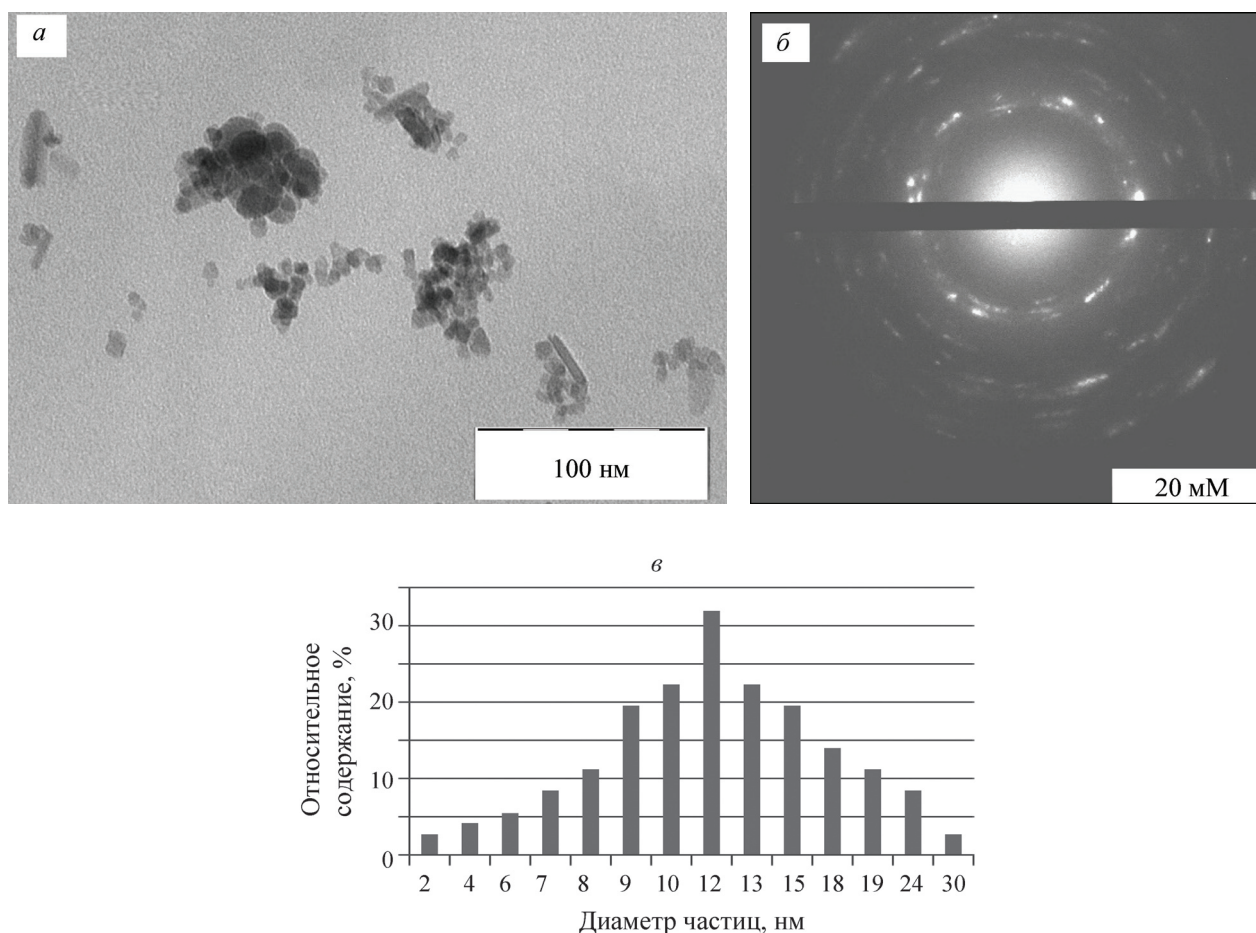


Рис.1. Микрофотография наночастиц магнетита, полученных методом криохимического синтеза (а), их электронная дифрактограмма (б) и распределение по размерам (в)

и электронной дифракции (ЭД). Рентгеновская дифрактограмма наночастиц порошка, набор межплоскостных расстояний (d , Å) и соответствующих им значений интенсивности, рассчитанных на основании рентгеновской дифрактограммы (рисунок), соответствуют набору межплоскостных расстояний и значений интенсивности нанокристаллитов безводного магнетита d , Å (I , %): 4,878 (14); 2,978 (35); 2,535 (100); 2,426 (12); 2,103 (23); 1,713 (11); 1,626 (24); 1,484 (44); 1,281 (10); 1,267 (7); 1,212 (5) [15].

Микрофотографии ПЭМ и электронные дифрактограммы полученных порошков также свидетельствуют о том, что полученный порошок представляет собой наночастицы безводного магнетита размером 2–20 нм со средним размером 12 нм, которые образуют агломераты размером 50–70 нм.

Таким образом, в настоящей работе предложена новая методика низкотемпературного синтеза наночастиц магнетита со средним размером 6 нм, сгруппированных в агломераты размером 50–70 нм, т.е. меньших по сравнению с полученными по классическим методикам синтеза наночастиц магнетита химическим соосаждением солей железа(II) и железа(III) при комнатной температуре или нагреве.

В последующих работах предполагается разработать криохимические методы получения гибридных нанокомпозитов, включающих наночастицы и наноразмерные агрегаты магнетита, с рядом антибактериальных и противораковых лекарственных веществ, направленных на создание новых гибридных наночастиц для адресной магнитоуправляемой доставки терапевтических препаратов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10365)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов Г.А., Васильева О.С. // Бюл. СО РАМН. 2008. Т. 131. № 3. С. 18
2. Wang X., Zhuang J., Peng Q., Yadong L. // Nature. 2005. Vol. 437. P. 121.
3. Wei L., Yongsheng L., Xiaodong S., Juan X., Wenlong D., Jie Y., Tao Z., Jia L. // Phys. Lett. A. 2017. Vol. 381. P. 314.
4. Chen F., Xie Sh., Huang X., Qiu X. // J. Hazardous Mater. 2017. Vol. 322. P. 152.
5. Wang Y., Sun Y., Dai H., Ni P., Jiang Sh., Lu W., Li Zh., Li Zh. // Sensors and Actuators B. 2016. Vol. 236. P. 621.
6. Wang X., Liu Y., Arandiyana H., Yang H., Baid L., Mujtaba J., Wang Q., Liu Sh., Sun H. // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 389. P. 240.
7. Sun S., Zeng H. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 273.
8. Li X., Si H., Niu J. Z., Shen H., Zhou Ch., Yuan H., Wang H., Ma L., Li L.S. // Dalton Trans. 2010. Vol. 39. P. 10984.
9. Чернавский П.А., Киселев В.В., Лунин В.В. // ЖФХ. 1992. Т. 66. С. 2712.
10. Vidal-Vidal J., Rivasb J., Lopez-Quintela M.A. // Coll. and Surf. A. 2006. Vol. 288. P. 44.
11. Liu Ch., Zou B., Rondinone A. J., Zhang Z. J. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 1141.
12. Bini R. A., Marques R.F.C., Santos F.J., Chaker J.A., Jafelicci M. // J. Magnetism Magnetic Mater. 2012. Vol. 324. P. 534.
13. Smolkova I. S., Kazantseva N. E., Parmar H., Babayan V., Smolka P., Saha P. // Mat. Chem. Phys. 2015. Vol. 155. P. 178.
14. Петракова А.В., Урусов А.Е., Костенко С.Н., Придворова С.М., Васильев М.А., Жердев А.В. // Современные проблемы науки и образования. 2013. Т. 5. С. 1.
15. O'Neill H. St. C., Dollase W.A. // Phys and Chemistry of Minerals. 1994. Vol. 20. P. 541.

Поступила в редакцию 10.04.18

CRYOCHEMICAL SYNTHESIS OF MAGNETITE NANOPARTICLES

O.I. Vernaya, V.P. Shabatin, T.I. Shabatina*

(M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Division of Chemical Kinetics; *e-mail: tsh@kinet.chem.msu.ru; tatyashabatina@yandex.ru)

Magnetite nanoparticles of 2–20 nm in size and their agglomerates with the size up to 70 nm have been obtained by cryochemical synthesis method.

Key words: Cryochemical synthesis, magnetite nanoparticles, cryoprecipitation, cryogenic freeze drying.

Сведения об авторах: Верная Ольга Ивановна – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (olga_vernaya@mail.ru); Шабатин Владимир Петрович – ст. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (vovapsh@rambler.ru); Шабатина Татьяна Игоревна – зав. лабораторией химии низких температур, вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент, докт. хим. наук (tatyashabatina@yandex.ru).