

УДК 538.91

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ
И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

С.В. Сиявский, А. Прядко

Научный руководитель: д.т.н., доцент Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: sinyavskiy2013@mail.ru

**SYNTHESIS OF MAGNETITE NANOPARTICLES BY THE METHOD OF CO-PRECIIPITATION
AND STUDY OF THE INFLUENCE OF THE REACTION MEDIUM ON THEIR MAGNETIC
PROPERTIES**

S.V. Sinyavskiy, A. Pryadko

Scientific Supervisor: assoc. professor, Dr R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: sinyavskiy2013@mail.ru

***Abstract.** Magnetite nanoparticles were obtained using the co-precipitation method under various synthesis conditions. The phase composition was investigated using X-ray diffraction analysis. The saturation magnetization of the obtained magnetic nanoparticles was investigated using vibrating-sample magnetometer. As a result, the samples obtained in a nitrogen atmosphere reveal a higher saturation magnetization value than the ones obtained in air.*

Введение. Магнетит (Fe_3O_4) является известным и широко исследованным магнитным материалом, который имеет кубическую структуру, где кислород образует замкнутую упаковку ГЦК, а ионы Fe занимают промежуточные тетраэдрические и октаэдрические пустоты [1]. Поэтому наночастицы магнетита (МНЧ) обладают магнитными свойствами вследствие переходов электронов между Fe^{2+} и Fe^{3+} в восьмигранные междуузлия, а также имеют высокие отношения поверхности к объему [2], что позволяет использовать МНЧ в широком спектре биомедицинских приложений, таких как доставка лекарств, гипертермия рака и магнитно-резонансная томография. Однако, для использования МНЧ в таких приложениях требуется высокая намагниченность, которая зависит от их фазового состава. Таким образом, цель данной работы заключается в получении МНЧ методом совместного осаждения при изменении атмосферы синтеза и исследовании влияния фазового состава на намагниченность полученных образцов.

Материалы и методы. Соляная кислота (HCl), гексагидрат хлорида железа (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), гептагидрат сульфата железа (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), гидроксид аммония (NH_4OH) были аналитической чистоты. При проведении эксперимента использовалась деионизированная вода. Все химические вещества были поставлены компанией Sigma-Aldrich.

В работе использовался метод синтеза наночастиц магнетита путем совместного осаждения [3]. Получение магнетита происходило по следующей схеме:



2,80 г гексагидрата хлорида железа (III) и 1,92 г гептагидрата сульфата железа (II) помещали в трехгорлую колбу, растворяли в 25 мл деионизированной воды и перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 часа при температуре окружающей среды со скоростью вращения 300 об/мин без подогрева. Затем к раствору добавляли несколько капель HCl до pH 1-2 и нагревали при 85°C в течение 45 минут. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры. На следующем этапе скорость вращения увеличивали до 1500 об/мин и по каплям добавляли 8 мл концентрированного NH₄OH до достижения pH 11, при этом наблюдали изменение цвета от светло-оранжевого до черного, что указывало на образование МНЧ. После этого реакционную массу выдерживали при перемешивании в течение 60 минут. Полученный раствор промывали деионизированной водой. Частицы разделяли магнитной сепарацией и сушили при 35°C в течение двух дней в конвекционной печи.

Для изучения влияния атмосферы в зоне реакции на фазовый состав и намагниченность, наночастицы Fe₃O₄ были синтезированы в нескольких атмосферах (воздух/азот), при прочих неизменных условиях.

Фазовый состав МНЧ анализировали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK_α-излучение), оборудованном высокоскоростным 1280-канальным детектором OneSight. Исследования проводились в автоматическом режиме в диапазоне углов рассеяния от 5 до 80°.

Значения удельной намагниченности насыщения определены из кривых намагничивания в импульсных магнитных полях до 6,5 кЭ согласно известной методике [4].

Результаты. Для исследования влияния реакционной среды на фазовый состав МНЧ были получены дифрактограммы образцов и построены кривые намагничивания (рис. 1).

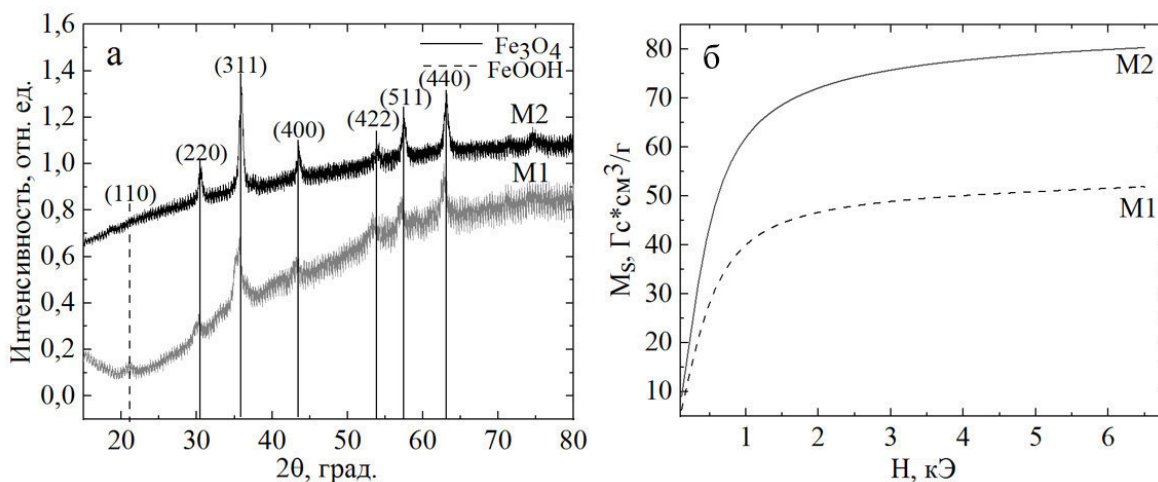


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и результаты намагниченности МНЧ (б), синтезированных на воздухе (М1) и в азоте (М2)

На рис. 1а показано, что образцы демонстрируют рефлексы при $2\theta = 30,35^\circ, 35,63^\circ, 43,49^\circ, 53,56^\circ, 57,12^\circ$ и $62,81^\circ$, соответствующие кристаллическим плоскостям d_{hkl} магнетита (220), (311), (400), (422), (511) и (440), соответственно. Эти результаты хорошо согласуются со стандартными значениями рентгенограммы Fe₃O₄ (карточка PDF 01-080-6403). Однако в образце М1 присутствует рефлекс, соответствующий фазе гетита (FeOOH) при $2\theta = 21,22^\circ$ [5]. Количественный фазовый анализ показал: Fe₃O₄ – 64,8% и FeOOH – 35,2%. Напротив, образец, полученный в атмосфере азота (М2), является

чистым по фазовому составу Fe_3O_4 . Эти результаты показывают влияние атмосферы на фазовый состав МНЧ. В МНЧ, синтезированных на воздухе, когда концентрация исходных реагентов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ меньше 2, процесс окисления до гидроксида/оксигидроксида железа происходит за счет содержания избыточных ионов Fe^{2+} [6]. Однако, этих условий достаточно для получения чистого Fe_3O_4 в азоте [7].

На рис. 16 показано, что МНЧ, полученные в атмосфере азота, имеют более высокие значения намагниченности насыщения ($M_2 - 80,27 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$), что немного ниже, чем в случае объемного материала ($90 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$). Это может быть связано с увеличением поверхностных эффектов при уменьшении размера частиц [8]. Образец, синтезированный на воздухе, имеет меньшую намагниченность ($M_1 - 51,9 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$), что объясняется наличием примесной немагнитной фазы FeOOH .

Заключение. Методом совместного осаждения при изменении условий реакционной среды были синтезированы образцы МНЧ. Результаты рентгенофазового анализа показали, что при синтезе МНЧ на воздухе присутствующие избыточные ионы Fe^{2+} приводят к окислению материала и образованию фазы гетита. В результате исследования намагниченности установлено, что присутствие примесной немагнитной фазы способствует ухудшению магнитных свойств частиц магнетита.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе научному сотруднику НИЦ «ФМКМ» ТПУ Мухортовой Ю.Р., старшему научному сотруднику к.ф.-м.н. Сурmeneвой М.А. и научному сотруднику Сыртанову М.С. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-63-47096).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim-Ngan N.T.H., Soszka W. The Verwey transition of the Fe_3O_4 surface studied by ion scattering spectroscopy // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1999. – V. 202., №. 2-3. – P. 327-334.
2. Shieh D.B. et al. Aqueous dispersions of magnetite nanoparticles with NH_3^+ surfaces for magnetic manipulations of biomolecules and MRI contrast agents // Biomaterials. – 2005. – V. 26., №. 34. – P. 7183-7191.
3. Sajjad, S., et al., Fe_3O_4 nanorods r-GO sheets nanocomposite visible photo catalyst // Materials Research Express. – 2019. – V. 6(6). – P. 065013.
4. Kreslin V.Y., Naiden E.P. Automatic complex for a study of the characteristics of hard magnetic materials // Instruments and Experimental Techniques. – 2002. – V. 45., №. 1. – P. 55-57.
5. Chen, Y., Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V.553. – P. 194-198.
6. Laurent, S., et al., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // Chemical reviews. – 2008. – V. 108(6). – P. 2064-2110.
7. Martínez-Mera, I., et al., Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature // Materials Letters. – 2007. – V. 61(23-24). – P. 4447-4451.
8. Vega-Chacón, J., et al., Influence of synthesis experimental parameters on the formation of magnetite nanoparticles prepared by polyol method // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. – 2016. – V. 7(1). – P. 015014.