

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛЫХ НАНОСФЕР МАГНЕТИТА

**П.П. Горбик, И.В. Дубровин, Ю.А. Демченко,
М.Н. Филоненко, Н.В. Абрамов**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

Разработаны и опробованы методики синтеза полых сферических наноразмерных частиц магнетита. Определены общие закономерности их формирования с заданной структурой и морфологией. Проведены исследования фазового, элементного составов, морфологии полученных частиц методами рентгеновского фазового анализа, Оже-спектроскопии, растровой электронной и атомной силовой микроскопии. Магнитные свойства изучены индукционным методом с помощью вибрационного магнитометра. Установлено, что используемые методики позволяют получать полые пористые сферические частицы магнетита диаметром от 40 до 200 нм при толщине стенок $\sim 1/10 d$ и узким распределением по диаметру.

Введение

Широкую перспективу для промышленного и биомедицинского использования имеют полые неорганические наносферы [1 – 10]. Искусственно созданные пористые неорганические структуры с пустотами молекулярного размера могут выступать, в зависимости от размеров и химического состава, как временные „хозяева” координационно-насыщенных молекул (терапевтических препаратов типа полипептидов, антител, ферментов, нуклеиновых кислот и др.) или наночастиц различной природы, которые образуют супрамолекулярно инкапсулированные структуры, связь которых с „хозяином” осуществляется за счет невалентных взаимодействий (сил ван-дер-ваальса, водородных связей), а также в значительной мере зависит от пространственной комплементарности.

Существующие методики формирования однородных и регулярных структур оболочки с контролируемой толщиной и пористостью являются недостаточно разработанными, поэтому использование таких материалов ограничено. Для решения этой проблемы предлагается применить метод синтеза твердых неорганических сфер с помощью реакций, которые приводят к образованию твердой фазы на сферической поверхности аэрозолей. Использование раствора активного вещества разной концентрации позволяет получать полости разного размера. Такая методика успешно апробирована при синтезе полых наносфер оксида кремния на границе раздела газовой и жидкой фаз [11].

Значительный интерес к нанокристаллическому магнетиту (НКМ), обусловлен возможностью его применения в медицине, технике и электронике. В технике НКМ используют как магнитные жидкие герметизаторы, подшипники, демпферы, ферроколлоиды для магнитогидростатической сепарации руд, смазочных масел для уменьшения сопротивления трубопроводов, жидких магнитных теплоносителей, в процессах химических технологий, в разного рода датчиках. Для электроники НКМ – это конкурентно-способный материал с отрицательным магнитосопротивлением.

Использование для синтеза полых сфер соединений, которые имеют магнитные свойства, расширяет возможности практического использования таких материалов. Магнитоуправляемые наноразмерные полые частицы могут выполнять несколько функций, например создавать кристаллический каркас (молекулы-„хозяева”), в пустотах которого располагаются молекулы-„гости”, и выступать в роли агента для направленного транс-

порта лечебных средств в клетки опухолей, быть декантантами плазмы крови и высокоэффективным осадителем в магнитном поле. К преимуществам магнетита по сравнению с другими магнитными частицами является отсутствие выраженной токсичности.

Целью работы были разработка методики синтеза, изучение общих закономерностей формирования полых сферических частиц магнетита, перспективных для направленного транспорта лечебных средств, и исследование их морфологии, структуры и свойств.

Методика эксперимента

Для получения материала из полых сфер магнетита использовали три способа формирования. Первый состоял в продавливании в смесь концентрированных водных растворов солей $FeCl_3$ и $FeSO_4$ (в соотношении 2 : 1) через отверстия диаметром 0,2 – 0,3 мм. Сформированные на выходе сферы и трубки на несколько минут помещали в пары 25 %-го водного раствора аммиака при комнатной температуре. В результате на поверхности каплей формировался черный слой Fe_3O_4 . Капли улавливали этанолом для удаления избыточного раствора, а затем промывали ацетоном. Полученный материал сушили на воздухе на протяжении 2 – 3 сут до постоянной массы.

Другим способом сферические частицы получали пульверизацией исходного раствора солей $FeCl_3$ и $FeSO_4$ в пары аммиака с последующим улавливанием и промыванием полученных частиц аналогично предыдущему методу.

В третьем случае диспергирование раствора проводилось с помощью специально разработанного ультразвукового диспергатора, работающего на частоте 2,64 МГц. Дисперсия размеров частиц аэрозоля составляет 0,1 – 5,0 мкм. Транспорт аэрозоля осуществлялся потоком сухого воздуха при 293 К. Температуру в реакторах поддерживали с помощью нагревателей в интервале 293 – 313 К. Блок-схема установки для синтеза наносфер аналогична приведенной в [11]. Как исходную жидкость для получения аэрозолей использовали насыщенные растворы хлоридов железа в ацетоне при соотношении $[Fe(III)]:[Fe(II)] = 2 : 1$.

Элементный и фазовый состав образцов наносфер, полученных выпариванием низкоконцентрированной суспензии частиц магнетита на полированной поверхности монокристаллического кремния, анализировали методами рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3М на $Cu K_\alpha$ -излучении и электронной оже-спектроскопией с помощью оже-микроскопа марки JAMP-10S фирмы JEOL. Морфологию образцов исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Магнитные свойства НКМ исследовали на высушенных холоднопрессованных образцах ($p_{пресс} \sim 15$ МПа). Петли гистерезиса получены магнитоэлектрическим методом (частота колебаний вибратора – 50 Гц).

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведены микрофотографии материалов, полученных по первой методике, из которого видно, что они представляют собой полые сфероподобные частицы и трубки с поперечным сечением 100 – 1000 мкм. Несмотря на то, что трубки и разрушенные сферы крупные, их стенки из магнетита имеют достаточную прочность для того, чтобы удерживать собственный вес. Важным является тот момент, что высокая скорость образования частиц магнетита позволяет ожидать, что значительно меньшие по размерам частицы не будут разрушены при падении в улавливающую жидкость.

Метод пульверизации, имея значительную производительность, позволяет получать сферические частицы с размером в пределах 10 – 200 мкм. Удельная площадь

поверхности синтезированного материала, измеренная по сорбции аргона, составляет $\sim 9,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

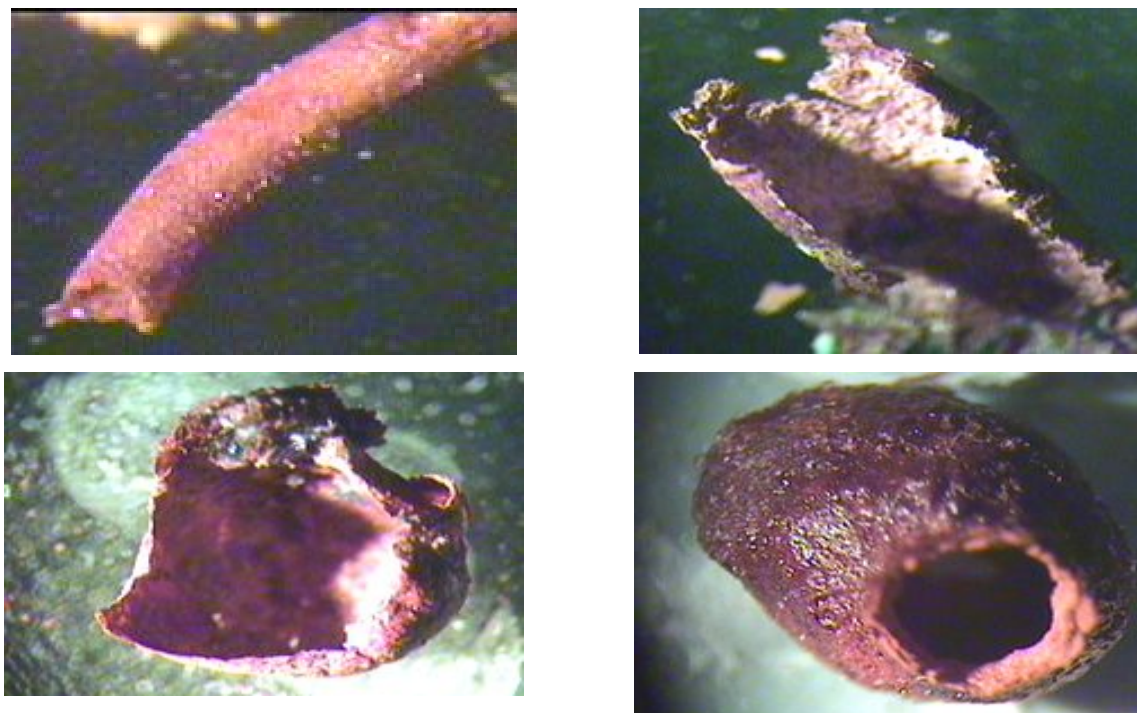


Рис. 1. Полые трубки и сферы (оптическая микроскопия; $\times 50$).

Использование ультразвукового диспергатора позволяет получать частицы диаметром около 100 нм. Вид сферических частиц магнетита на полированной поверхности кремния, которые получены с помощью РЭМ, представлен на рис. 2, *а*, из которого видно, что образцы являются неоднородными в нанометровом масштабе. Многие сферы имеют в своих стенках отверстия, через которые во внутреннюю пустоту могут проникнуть посторонние объекты, например, меньшие по размеру наносферы магнетита (рис. 2, *б*), удерживаемые в полости за счет невалентных взаимодействий.

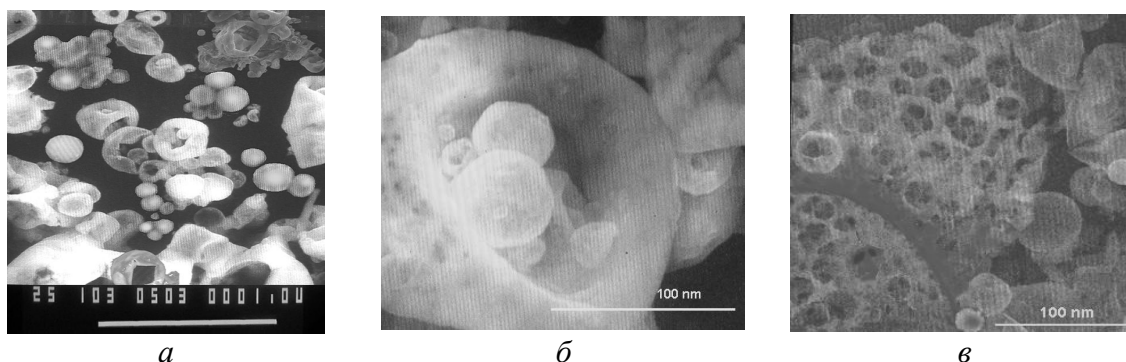


Рис. 2. Изображение полых наносфер магнетита.

Отжиг полученного материала при температуре $\sim 610 \text{ К}$ приводит к образованию большого количества пор разного размера в стенках частиц. Из рис. 2, *в* видно, что за большими "кратерами" появляется некоторое количество более мелких пор. Появление в объеме стенок частиц магнетита таких пор обусловлено сублимацией присутствующих в синтезируемом материале дендритных кристаллов NH_4Cl . Это свидетельствует о принципиальной возможности синтеза магнитных наноконтейнеров со стенками из молекулярных сит.

Изменение концентрации хлоридов железа в диспергируемом растворе коррелирует, как свидетельствуют экспериментальные результаты, с толщиной стенок и пористостью полых частиц. Ее увеличение в интервале 5 – 15 % масс. приводит к увеличению толщины стенок, значительному уменьшению доли правильно сформированных сферических частиц и уменьшению пористости. Удельная площадь поверхности образцов составляет $\sim 80 \text{ м}^2/\text{г}$.

Несмотря на различия в методах формирования полых сфер магнетита, общим для них является то, что они получены в неравновесных условиях (быстрая реакция взаимодействия высококонцентрированных растворов солей железа и аммиака), что является обязательным условием образования большого количества зародышей и, соответственно, наночастиц магнетита. Это по-видимому, определяет сходство их структур. Обязательным элементом дизайна полученного этими способами магнетита являются наночастицы с компактным ядром (6 – 8 нм) и внешней разупорядоченной (аморфной) оболочкой.

Мы предполагаем, что стенки полых сфер формируются при коагуляции таких первично образовавшихся частиц магнетита. В дальнейшем происходит частичная рекристаллизация магнетита с образованием более крупных частиц, обладающих более упорядоченной кристаллической решеткой. При низкотемпературной (323 – 393 К) термической обработке материала происходит окисление поверхностного слоя магнетита до гематита. В первую очередь это происходит в приповерхностной области. Это подтверждают результаты оже-спектроскопии. Происходит уменьшение интенсивности линии кислорода после травления частиц на глубину $\sim 10 \text{ нм}$. Это связано с тем, что в объеме частиц существует стехиометрическое соотношение кислорода и железа, характерное для компактных образцов магнетита (рис. 3, кр. б).

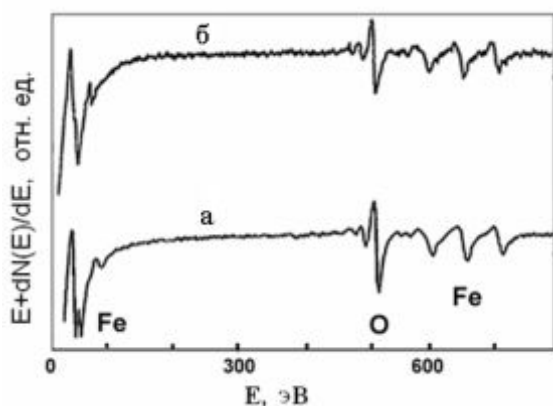


Рис. 3. Дифференциальные Оже-спектры наночастиц магнетита, осажденных на поверхность пластины монокристаллического кремния: *a* – исходный образец; *б* – образец после травления ионами *Ar*.

Характерная для синтезированных образцов дифрактограмма приведена на рис. 4, в соответствии с которой образцы, прогретые в вакууме $\sim 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$, состоят из магнетита. На дифрактограмме (рис. 4) присутствуют только рефлексы при $2\theta = 30,1; 35,48; 43,08$, которые с учетом погрешности прибора можно отнести к трем наиболее интенсивным рефлексам, характерным для магнетита. Малая интенсивность этих рефлексов, а также практически полное отсутствие других, свидетельствуют об отсутствии дальнего порядка в приповерхностном слое наночастиц. Видно, что полностью отсутствуют характерные для Fe_2O_3 рефлексы (образование которого возможно при синтезе магнетита и окислении кислородом воздуха во время промывания, фракционирования и сушки). В то же время на присутствие Fe_2O_3 указывают данные оже-спектрометрии (рис. 3, кр. *a*). Это свидетельствует, по-видимому, о существовании на поверхности частиц тонкого аморфного слоя.

Известно, что Fe_3O_4 обладает хорошей проводимостью ($\sigma = 10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). В нашем случае проводимость спрессованного в таблетки материала составила $\sigma = 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Это свидетельствует о том, что проводимость материала определяется сопротивлением приповерхностного слоя частиц. Следовательно, НКМ можно представить как совокупность наноразмерных гранул стехиометрического состава Fe_3O_4 , покрытых тонким слоем диэлектрика Fe_2O_3 .

Исследование магнитных характеристик материала показало, что для образцов исходного НКМ коэрцитивная сила имела значение $H_c \sim 0,1$ кОе (рис. 5).

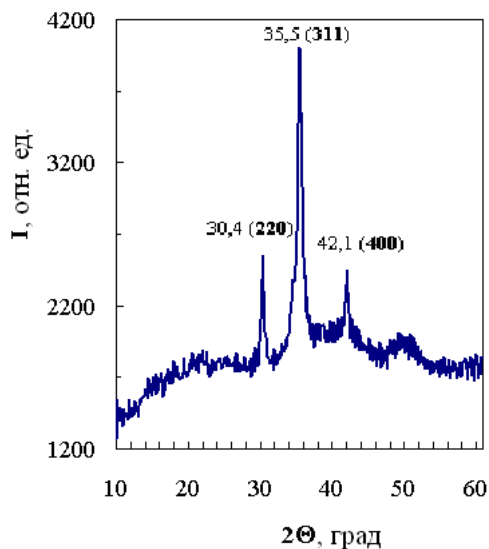


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма наносфер магнетита.

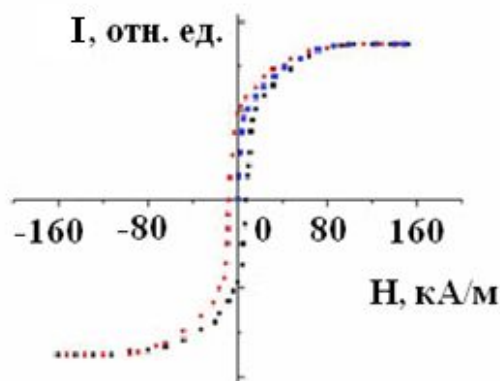


Рис. 5. Кривая намагничивания и петля гистерезиса полых наночастиц ферромагнетика Fe_3O_4 .

Известно, что монодисперсия однодоменных частиц Fe_3O_4 с характерным размером $d = 40...55$ нм при комнатной температуре имеет $H_c \sim 400$ Ое, а монодисперсия частиц магнетита с $d \sim 16$ нм $H_c \sim 0$ Ое [12], т.е. для частиц меньших размеров H_c резко уменьшается. При достаточно малых размерах частиц ($d < 16$ нм) энергии kT хватает для их спонтанного перемагничивания. Такое состояние называется суперпарамагнитным и характеризуется $H_c \sim 0$. Для нашего случая следует предположить, что доминирующее количество частиц Fe_3O_4 в образце имеет характерные размеры < 30 нм и находится в суперпарамагнитном состоянии.

Выводы

Методом химической конденсации на границе раздела жидкой и газообразной, жидкой и жидкой фаз получена новая текстурированная форма поликристаллического магнетита в виде полых сфер. Размер частиц в значительной степени определяется технологическими параметрами синтеза. Определены условия для формирования частиц с заданной структурой и морфологией. Получены материалы, которые состоят из твердых полых частиц магнетита диаметром от 40 нм до 200 нм при толщине стенок $\sim 1/10 d$ и узким распределением по диаметру.

Образование в объеме материала стенок полых сфер протяженных пор связано с присутствием в материале дендритных кристаллов хлорида аммония, возгонка которого происходит при 610 К. Проведенные исследования указывают на возможность применения пористых полых наноразмерных сфер магнетита в виде удобных в технологическом отношении новых форм носителей различных соединений и веществ.

Литература

1. Топохимический маршрут синтеза текстур в форме полых сфер / С.С. Бердоносков, О.И. Бузин, И.В. Мелихов, А.Г. Богданов // Вестн. Московск. ун-та. – М.: Химия, 1998. – Т. 39, № 2. – С. 134.
2. Пат. № 20020004111 США. (IPC1-7):B32B001/02. Matsubara, Toshiya, Tanaka. Hollow glass microspheres and process for their production. – January 10, 2002. 09/867462.
3. Пат. № 6225361США. B01J13/22. Nakajima, Takayuki. Expanded hollow micro sphere composite beads and method for their production. – May 1, 2001. 09/544612.
4. Wanqun Zhang. A simple protocol for bulk synthesis of TiC hollow spheres from carbon nanotubes / Yunle Gu, Luyang Chen, Zhefeng Li, Yitai Qian // Carbon. 2004. – V. 42, № 1. – P. 235 – 238.
5. Preparation of carbon spheres consisting of amorphous carbon cores and graphene shells / Zhengsong Lou, Qianwang Chen, Jin Gao, Yufeng Zhang // Carbon. – 2004. – V. 42, № 1. – P. 229 – 232.
6. A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres / LY. Chen, Y.L. Gu, L. Shi, Z.H. Yang, et. al. // Solid state commun. – 2004. – V. 130, № 8. – P. 537 – 540.
7. Shiho H., Kawahashi N. Titanium compounds as coatings on polystyrene latices and as hollow spheres // Colloid Polym. Sci. – 2000. – V. 278. – P. 270 – 274.
8. Synthesis of mesoscopic hollow spheres and inner surface functionalized hollow spheres of titanium dioxide by the liquid phase deposition method / Y. Aoi, H. Kambayashi, E. Kamijo, S. Deki // Mat. Res. – 2003. – V. 18, № 12. – P. 2832 – 2836.
9. Polyaniline-silica composite conductive capsules and hollow spheres / Zhongwei Niu, Zhenzhong Yang, Zhibing Hu, Yunfeng Lu, C.C. Han // Advanced Functional Materials. – V. 13, № 12. – P. 949 – 954.
10. Ding H.J., Wang H.M. Discussions on "Radial vibrations of orthotropic laminated hollow spheres" // J. Acoust. Soc. Amer. – V. 115, № 4. – P. 1414 – 1415.
11. Синтез порожнинних наносфер з оксиду кремнію / П.П. Горбик, І.В. Дубровін, О.А. Співак, М.М. Філоненко, О.О. Чуйко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2005. – Т. 3, № 3. – С. 653 – 660.
12. Shouheng Sun, Hao Zeng, David B. Robinson. Monodispersed MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Mn) nanoparticles // J. Am. chem. soc. – 2004. – V. 126. – P. 273 – 279.

FABRICATION OF HOILLOW MAGNETITE NANOSPHERES

**P.P. Gorbyk, I.V. Dubrovin, Yu.A. Demchenko,
M.M. Philonenko, M.V. Abramov**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine General
Naumov Str. 17, 03164 Kyiv -164*

Methods of synthesis of hollow spherical nanosized particles of magnetite have been developed and tested. The general approaches to the formation of such particles with the specified structure and morphology have been determined. The structure, phase and elemental composition, and morphology of the fabricated particles have been studied by X-ray phase structure analysis, Auger-electron spectroscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The magnetic characteristics have been studied by the induction method with a vibration magnetometer. We have found that the methods developed allow us to fabricate the hollow and porous spherical particles of magnetite of 40 nm to 200 nm in diameter with wall thickness of about 1/10 d and narrow diameter distribution.