

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.015.2:546.722:546.723

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4 , ПОЛУЧЕННЫХ ЖИДКО- И ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ

П.П. Горбик, В.Н. Мищенко, Н.В. Абрамов, Д.Г. Усов,
Ю.Н. Трощенко*

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

**Институт магнетизма НАН и МОН Украины, бульв. Вернадского 36-б, 03142
Киев-142*

Исследованы магнитные свойства наночастиц магнетита, полученных методом химической конденсации (ХК) и специально разработанным способом высокотемпературного твердофазного синтеза (ВТТФС), который основан на разложении соли или смеси солей, содержащих ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} и кристаллизационную воду. В работе применяли методы рентгеновского фазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и газовой адсорбции. Магнитные характеристики измеряли с помощью вибрационного магнитометра. Методом ХК получены дисперсии частиц Fe_3O_4 наиболее вероятного размера от 7,5 до 11 нм, способом ВТТФС – от 25 до 75 нм. Показано, что при температурах синтеза 450–500 °С, образуются наночастицы Fe_3O_4 со значением удельной намагниченности насыщения (σ_s), близким к значению для массивного магнетита.

Введение

В последние десятилетия активно создаются новые материалы с пониженной размерностью. Среди их многообразия можно выделить магнитные наноматериалы, например магнитные однодоменные частицы, которые нашли широкое применение в различных областях техники [1 – 3]. Современный уровень нанотехнологий позволяет производить на основе магнитных наночастиц уникальные средства для медицины и биологии. Их внедрение в практику является основой современного прогресса в областях диагностики и терапии, в том числе на клеточном и геном уровнях. Магнитные однодоменные частицы, в частности наночастицы магнетита, широко применяют в качестве рентгеноконтрастных, сорбционных и транспортных средств, а также для магнитной гипертермии. Особенно актуальными являются работы по диагностике и терапии онкозаболеваний. Фиксация и депонирование носителей лекарственных препаратов магнитным полем в области опухоли [4, 5] дает возможность значительно уменьшить дозу, а использование локальной гипертермии позволяет проводить терапию онкозаболеваний без применения химических препаратов. Кроме того, магнетит характеризуется низкой токсичностью, высоким уровнем мутагенной безопасности, отсутствием негативных реакций организма при внутривенных, внутриартериальных и внутримышечных введениях магнитного коллоида [6].

Магнетит относится к классу ферритов-шпинелей, которые обладают кристаллической решеткой шпинели благородной $MgAl_2O_4$ [7] с общей формулой $MeFe_2O_4$. В зависимости от того какие металлические ионы и в каком порядке занимают тетраэдрические (А) и октаэдрические (В) узлы в кубической кристаллической решетке, различают прямые шпинели, например $CdFe_2O_4$ (парамагнетик), $ZnFe_2O_4$ (слабый ферромагнетик) и обращенные шпинели (ферримагнетики), для которых $Me = Mg, Mn,$

Fe, Co, Ni, Cu, Pb [8]. Результирующая намагниченность насыщения (M_s) ферритмагнетика Fe_3O_4 определяется разностью намагниченностей двух магнитных подрешёток: первой, состоящей из ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящихся в узлах (B), и второй, состоящей из ионов Fe^{3+} , находящихся в узлах (A). Температура Кюри магнетита составляет ~ 585 °C [9], при комнатной температуре он имеет структуру обращённой шпинели с кубической симметрией кристаллической решетки и металлический характер электропроводности. При температуре ~ 119 K в магнетите происходит переход Вервея [10] – структурный фазовый переход первого рода, сопровождающийся увеличением на два порядка электросопротивления и изменением симметрии кристаллической решетки с кубической на орторомбическую [11].

Наиболее распространенный способ получения наночастиц магнетита – жидкофазный метод химической конденсации (ХК), предложенный Элмором [12], в основе которого лежит процесс осаждения солей двух- и трехвалентного железа концентрированным водным раствором аммиака. В [13] сообщается о получении методом ХК частиц размером от 2 до 20 нм при среднем размере ~ 7 нм. Авторы [14] приводят данные о том, что средний размер частиц магнетита, полученных методом ХК согласно изображениям электронной микроскопии, составляет $7,5 \pm 0,5$ нм. В работе [15] тем же методом получены частицы магнетита среднего размера, рассчитанного по уширению дифракционных отражений, $D_{XRD} \sim 11$ нм. В [16] средний размер частиц, синтезированных методом ХК, в зависимости от концентрации солей в реакционном растворе составляет 7 – 15 нм. В подавляющем количестве рассмотренных нами работ сообщается о получении частиц магнетита жидкофазным методом ХК среднего размера от 7 до 15 нм. В этой области размеров частицы магнетита при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии. Они характеризуются практически нулевой остаточной намагниченностью (M_r). Такая характеристика важна для медико-биологических применений, например при транспорте лекарственных препаратов по кровеносным сосудам малого диаметра, в которых крайне нежелательна агрегация частиц. В [4] детально проанализированы условия транспорта магнитных носителей по кровеносным сосудам и условия их удержания магнитным полем. Сила, обусловленная приложенным внешним насыщающим магнитным полем и удерживающая носитель в кровотоке, пропорциональна объему частицы и значению её σ_s . Таким образом, для эффективного удержания частицы её размеры и значение σ_s необходимо увеличивать.

Цель настоящей работы – изучение магнитных свойств наночастиц магнетита, полученных оригинальным, специально разработанным способом ВТТФС, и сравнение их со свойствами частиц, синтезированных методом ХК.

Материалы и методы

В работе для синтеза магнетита использован сульфат железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ «х.ч.» ГОСТ 4148–66, треххлористое железо $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ «хч» ГОСТ 4147–74, 25 %-ный водный раствор аммиака «чда» ГОСТ 3760–64 для проведения жидкофазного синтеза, железо (II) уксуснокислое 4-водное - $Fe(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и железо (III) ацетилацетонат - $C_{15}H_{21}O_6Fe$ для проведения твердофазного синтеза, натрий олеиновокислый $C_{18}H_{33}O_2Na$ – для стабилизации поверхности синтезированных частиц.

Наночастицы магнетита синтезировали специально разработанным способом ВТТФС, который основан на разложении соли или смеси солей железа органических кислот, содержащих катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} и кристаллизационную воду. Соль, например, $Fe(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, нагревали до фиксированной температуры, в интервале 375 – 550 °C, в атмосфере, не содержащей кислорода, где она разлагалась на улетающие газы и оксид железа – наночастицы магнетита.

Частицы магнетита получали также методом ХК. Следует сказать, что реакцию Элмора исследовали ранее в работе [17], в которой синтез магнетита проводили в присутствии пирогенного кремнезема марки “Биосил” с удельной площадью поверхности $S_{уд} \sim 340 \text{ м}^2/\text{г}$. Было показано, что кремнеземная матрица препятствует росту нанокристаллитов Fe_3O_4 и стабилизирует их размер на уровне 5–8 нм. В работе [18] оригинальным низкотемпературным синтезом методом ХК на границе раздела фаз были получены частицы магнетита среднего размера $\sim 32 \text{ нм}$. В данном исследовании ставилась задача получения частиц Fe_3O_4 контролируемого наиболее вероятного размера.

Для проведения реакции 5 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (молярная концентрация $c = 0,09 \text{ М}$) и 10 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($c = 0,185 \text{ М}$) растворяли в 200 мл дистиллированной воды. После фильтрования стакан с полученным раствором размещали на магнитной мешалке. В раствор солей железа со скоростью одна капля в секунду добавляли 50 мл водного раствора NH_4OH . Реакцию соосаждения осуществляли при различных фиксированных температурах раствора солей железа: от 20 до 50 °С. Осадок отделяли и отмывали пять раз дистиллированной водой. Для предотвращения агрегации частиц их поверхность стабилизировали натрием олеиновокислым.

В работе [16] реакцию Элмора проводили при комнатной температуре при различных фиксированных значениях молярной концентрации ионов Fe^{2+} (молярное отношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1 : 2$) от 0,05 М до 0,25 М и получали частицы Fe_3O_4 наиболее вероятного размера от $10,0 \pm 2,8 \text{ нм}$ до $14,6 \pm 3,2 \text{ нм}$. Нами при молярной концентрации ионов Fe^{2+} равной 0,09 М при различных фиксированных температурах реакционного раствора от 20 до 50 °С получены частицы наиболее вероятного размера от $7,2 \pm 1,0 \text{ нм}$ до $11,1 \pm 1,0 \text{ нм}$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошковой дифрактометрии на автоматизированном приборе ДРОН-УМ1 с геометрией съемки по Бреггу–Брентано в излучении Co K_α линии анода ($\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$) с Fe-фильтром в отраженном пучке. Значения D_{XRD} кристаллитов оксидов железа были рассчитаны по методике [19], основанной на уравнении Шеррера [20].

Размеры ($D_{\text{ПЭМ}}$) и форму частиц в образцах изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Transmission Electron Microscope JEOL 2010. В качестве подложки для образцов использовались углеродные пленки с круглыми отверстиями на медных сеточках.

Значение $S_{уд}$ образцов определяли по термодесорбции азота на приборе KELVIN 1042 фирмы “COSTECH Instruments”.

Петли гистерезиса магнитного момента образцов измеряли с помощью вибрационного магнитометра на частоте 228 Гц при комнатной температуре. Описание установки и методика измерений изложены в [17]. Образцами для исследований служили сухие размагниченные порошки. Для сравнения использовали никелевый образец и наночастицы Fe_3O_4 (98 %) производства фирмы “Nanostructured & Amorphous Materials Inc.”, USA.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 изображены дифрактограммы образцов магнетита: – 1, 2 – синтезированных жидкофазным методом ХК; 3 – 9 – полученных способом ВТТФС и образца сравнения Fe_3O_4 “N.& A.M.I.” Катионный состав исходных солей дан в подрисуночной подписи. Все образцы, кроме 7 и 9, содержали только фазу Fe_3O_4 . Образцы 7 и 9 получали из солей железа, допированных солями никеля и кобальта в количестве $\sim 5 \text{ \% масс.}$, чтобы получить возможность последующей функционализации поверхности комплексообразующими элементами.

На дифрактограммах образцов, синтезированных методом ХК, и образца сравнения указаны значения D_{XRD} . Для образцов, полученных способом ВТТФС, значения D_{XRD} приведены в таблице. Следует сказать, что дифракционный метод чувствителен к областям когерентного рассеяния дифрагирующего излучения. В случае очень малых частиц (1–2 нм) этими областями являются центральные области частицы, не сильно искаженные приповерхностные слои [3]. Поэтому значения D_{XRD} могут быть занижены по сравнению со значениями $D_{ПЭМ}$.

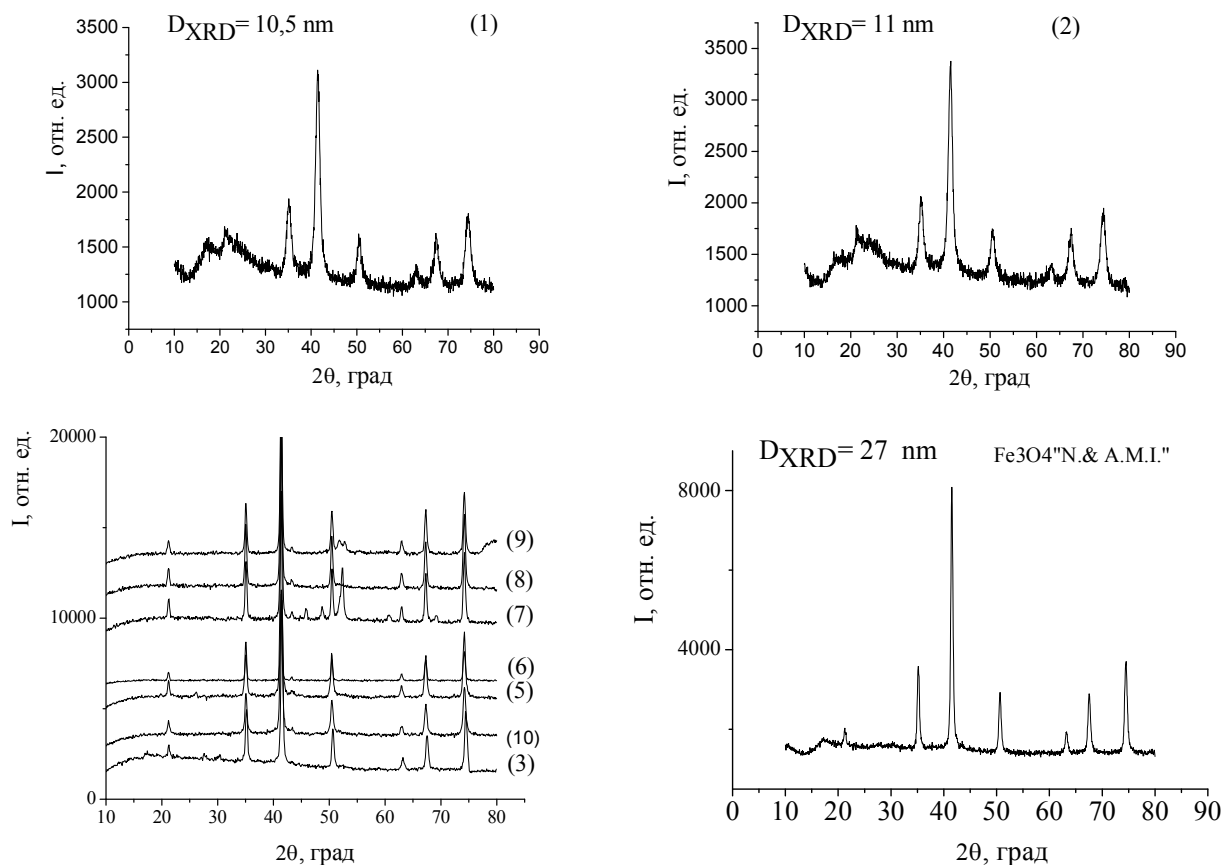


Рис. 1. Дифрактограммы образцов магнетита, синтезированных жидкофазным методом ХК при температуре: 1 – 20 °С, 2 – 50 °С; полученных способом ВТТФС при: 3 – 375 °С, (катионы Fe^{3+}), 4 – 150 + 375 °С, (Fe^{3+}), 5 – 340 °С, (Fe^{3+} , Fe^{2+}), 6 – 500 °С, (Fe^{2+}), 7 – 500 °С (Ni^{2+} , Fe^{3+}), 8 – 450 °С (Fe^{3+}), 9 – 520 °С, (Co^{2+} , Fe^{3+}), 10 – 375 °С (ацетилацетонат железа); образца сравнения Fe_3O_4 “N. & A.M.I.”.

На рис. 2 приведены изображения и соответствующие распределения по размерам образцов, синтезированных методом ХК. При температуре реакционного раствора 20 и 50 °С получены частицы среднего размера ~ 7,5 и ~ 11,0 нм соответственно. В [4] указывается, что наиболее подходящим распределением частиц по размерам является логарифмически нормальное. Для образца 1 (рис. 2) ему соответствует кривая *a*, Для её построения взяты эмпирические параметры: взвешенная средняя арифметическая – 8,7 нм и с среднее квадратическое отклонение – 3,3 нм.

На рис. 3 представлены микрофотографии и соответствующие распределения по размерам образцов, синтезированных способом ВТТФС. Температурно-временные параметры синтезов, магнитные и размерные характеристики полученных материалов приведены в таблице 1. Следует отметить различие между образцами 3 и 4. При одинаковых составах исходных компонентов и значениях максимальных температур синтеза морфология и распределения частиц по размерам в образцах значительно

отличаются. Частицы образца 3 имеют размеры 15 – 85 нм и бимодальное распределение по размерам с максимумами при 33 и 65 нм, а частицы образца 4 характеризуются размерами от 4 до 32 нм с максимумом распределения при ~ 8 нм.

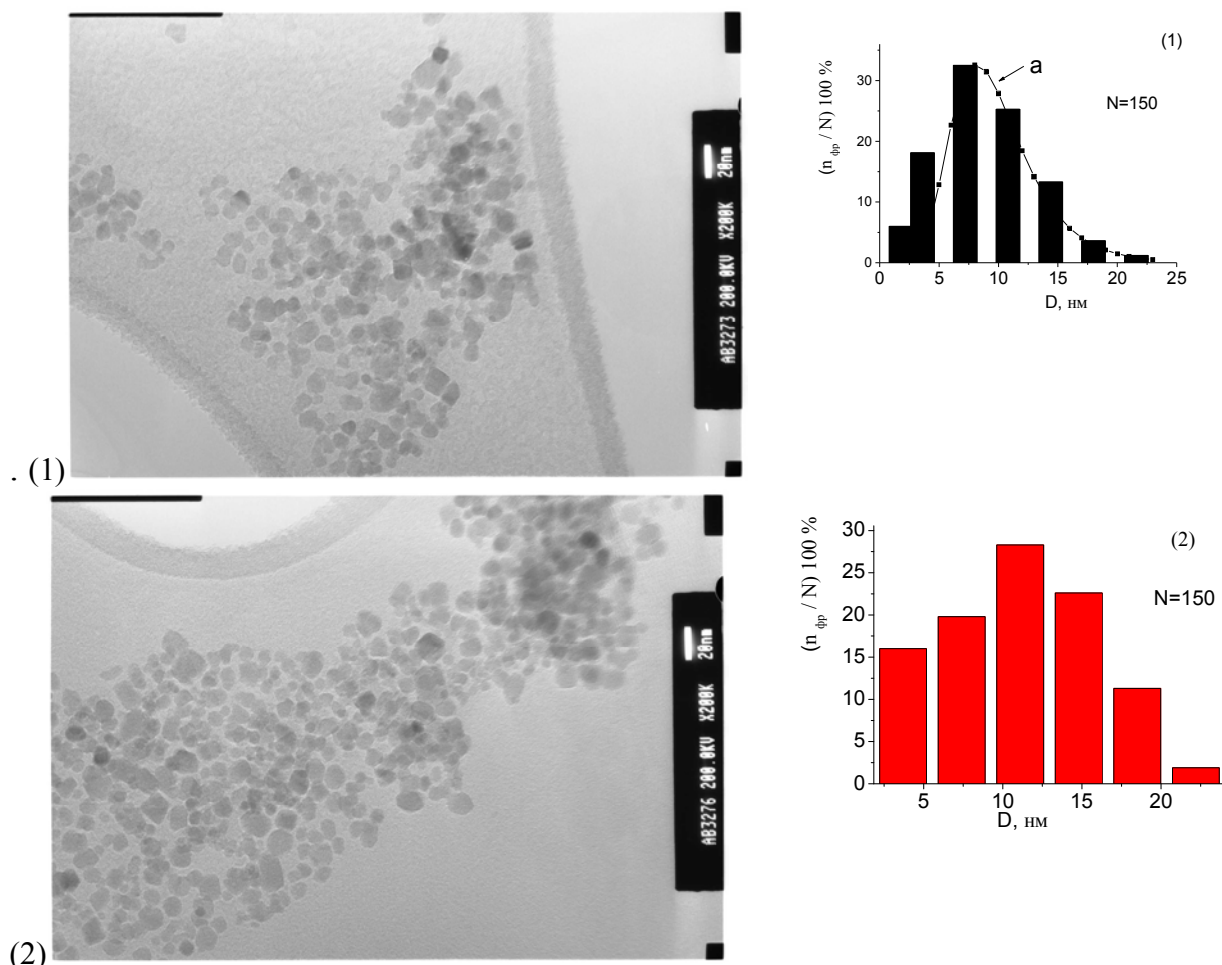
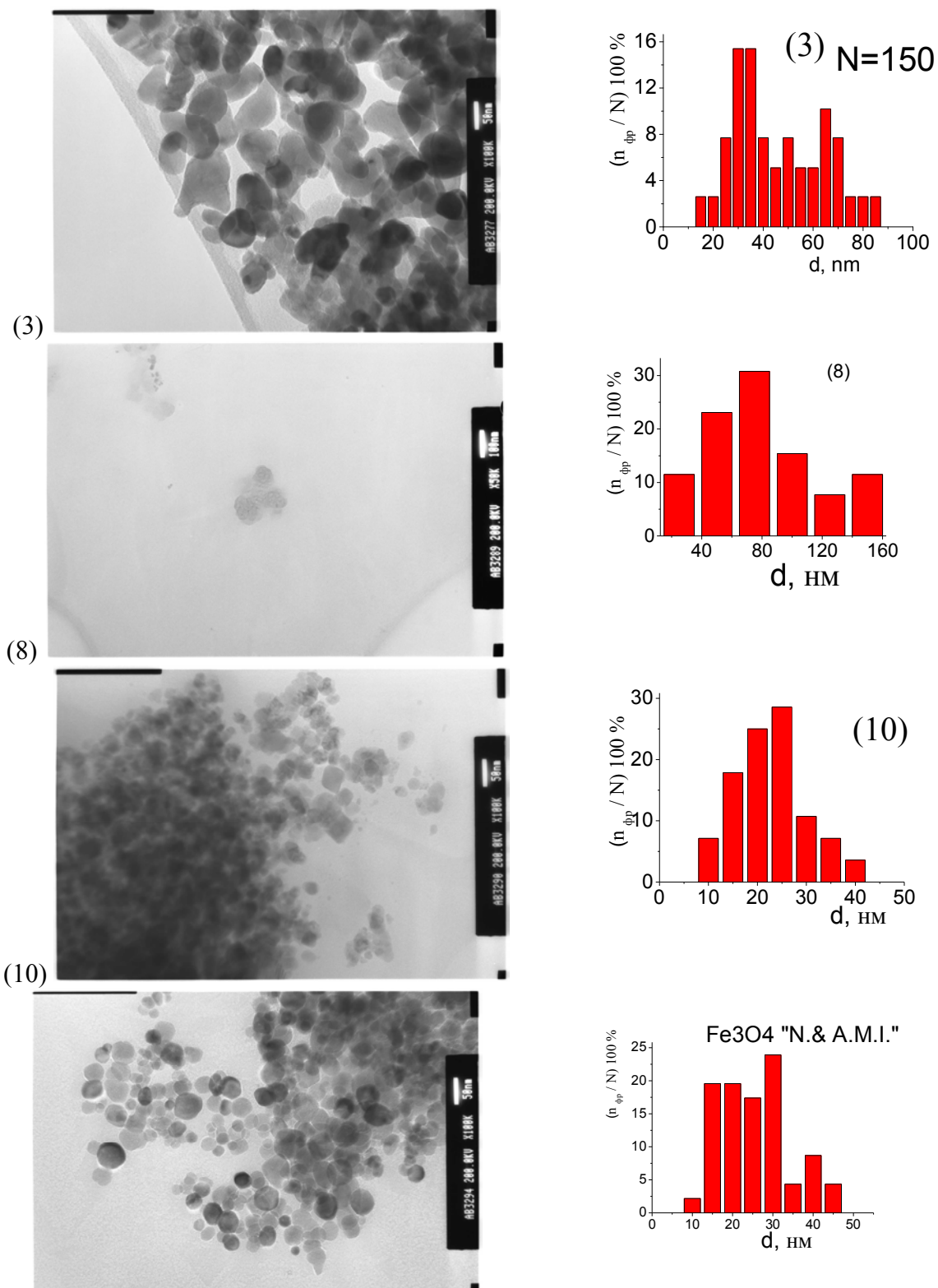


Рис. 2. ПЭМ изображения и соответствующие распределения по размерам частиц в образцах 1 и 2, полученных методом ХК при температуре 20 и 50 °С, соответственно. Для образца 1 эмпирическое распределение аппроксимировано логарифмически нормальным распределением – кривая *a*.

Кроме того, в образце 4 частицы характерного размера ~ 8 нм объединены в агломераты среднего размера ~ 74 нм. Уменьшение размеров частиц в образце 4 по сравнению с образцом 3 вызывает рост $S_{уд}$ от 27 до 36,8 м²/г и уменьшение значения σ_s от 67,5 до 62,1 Гс см³/г. Столь значительное различие в структуре материалов объясняется, вероятно, проведением предварительной термической обработки образца 4 при температуре 150 °С, которая уменьшает процентное содержание воды в образце перед высокотемпературной стадией синтеза. Таким образом, образец 4, полученный методом твердофазного синтеза, состоит из частиц среднего размера $D_{ПЭМ} \sim 8$ нм. Частицы такого малого размера получают, как правило, в процессе жидкофазного синтеза.

Одной из отличительных характеристик способа ВТТФС по сравнению с жидкофазным методом ХК является состояние поверхности, синтезированных частиц. Поверхность частиц Fe₃O₄, полученных способом ВТТФС, обеднена в отличие от поверхности частиц, синтезированных жидкофазным методом ХК, гидроксильными

группами и содержит также атомы железа, которые являются эффективными комплексообразователями, что важно для дальнейшей функционализации поверхности.



Fe₃O₄ "N.& A.M.I."

Рис. 3. ПЭМ изображения и соответствующие распределения по размерам частиц образцов 3, 4, 10 и образца сравнения Fe₃O₄"N.& A.M.I."

Магнитные измерения показали, что образцы 1 и 2, синтезированные методом ХК, характеризуются значениями коэрцитивной силы H_c 15 и 40 Э и удельной

намагниченности насыщения σ_s 54,9 и 63,9 Гс · см³ /г, соответственно. Материалы, полученные способом ВТТФС, являются магнитотвердыми со значениями H_c от 301 до 440 Э и σ_s от 42 до 90 Гс · см³ /г (см. таблицу).

Петли гистерезиса магнитного момента образцов приведены на рис. 4.

Образец 1 (рис. 4) измеряли в намагничивающем поле, направленном тангенциально (H^{\parallel}) и нормально (H^{\perp}) к плоскости образца. Различие величин удельной намагниченности образца для различных направлений намагничивающего поля (рис. 4, обр. 1, вставка) объясняется различным потокоцеплением, а различная форма зависимостей $\sigma(H^{\parallel})$ и $\sigma(H^{\perp})$ – взаимодействием частиц.

В таблице приведены температурно-временные параметры синтезов, значения H_c и σ_s , синтезированных образцов и образца сравнения. Даны также значения среднего размера частиц в образцах, полученные тремя независимыми методами: D_{XRD} – рассчитанные по формуле Шеррера по данным РФА, D_S – рассчитанные из экспериментальных значений площади удельной поверхности и $D_{\text{ПЭМ}}$ – определённые по максимумам распределений частиц по размерам, которые, в свою очередь, получены в результате статистической обработки соответствующих изображений ПЭМ.

Следует отметить, что образец 10 характеризуется наибольшим значением $S_{\text{уд}}$. Этот результат, возможно, объясняется тем, что при синтезе образца, в отличие от остальных образцов, применялись комплексные соединения железа. По данным ПЭМ средний размер частиц образца ~ 25 нм. Высокая дисперсность объясняет малое значение σ_s полученного материала.

Коэрцитивная сила.

Макроскопическая ферро- или ферримагнитная частица обладает доменной структурой, процесс её перемагничивания происходит в основном посредством смещения доменных границ, что обуславливает невысокие значения H_c . При уменьшении размера частицы реализуется однодоменное состояние, которое характеризуется максимальной H_c , поскольку перемагничивание осуществляется вращением магнитного момента частицы.

Для каждого ферро- и ферримагнетика существует критический размер, ниже которого его частицы становятся однодоменными.

Критический размер однодоменности ($d_{\text{кр}}$) при комнатной температуре и соответствующая ему H_c , определённые экспериментально для ферромагнетиков железа, никеля и кобальта составляют, соответственно, 14 – 18 нм (650 Э) [1], ~ 78 нм (290 Э) и ~ 20 нм (660 Э) [21], а для ферримагнетика Fe_3O_4 – ≥ 50 нм (375-440 Э) [22].

При дальнейшем уменьшении размера частицы до значения, соответствующего суперпарамагнитному пределу ($d_{\text{суп}}$), H_c быстро уменьшается до нуля из-за возрастания роли тепловых флуктуаций. Частица диаметром (D) при условии $d_{\text{суп}} < D < d_{\text{кр}}$ находится в ферримагнитном заблокированном состоянии, а при условии $d_{\text{ф}} < D \leq d_{\text{суп}}$ ($d_{\text{ф}}$ – ферромагнитный предел) – в суперпарамагнитном состоянии. Ансамбль частиц, находящихся в суперпарамагнитном состоянии, имеет безгистерезисный вид кривой перемагничивания и, следовательно, нулевые значения H_c и остаточной намагниченности (M_r). Частица с $D \leq d_{\text{ф}}$ теряет ферромагнитные свойства.

По литературным и нашим данным построена зависимость $H_c(D)$ (рис. 5) для дисперсий магнетита при температуре 300 К, где D – средний диаметр частицы. На рис. 5, кроме экспериментального значения $d_{\text{кр}}$, приведены теоретические значения $d_{\text{суп}}$ и $d_{\text{ф}}$.

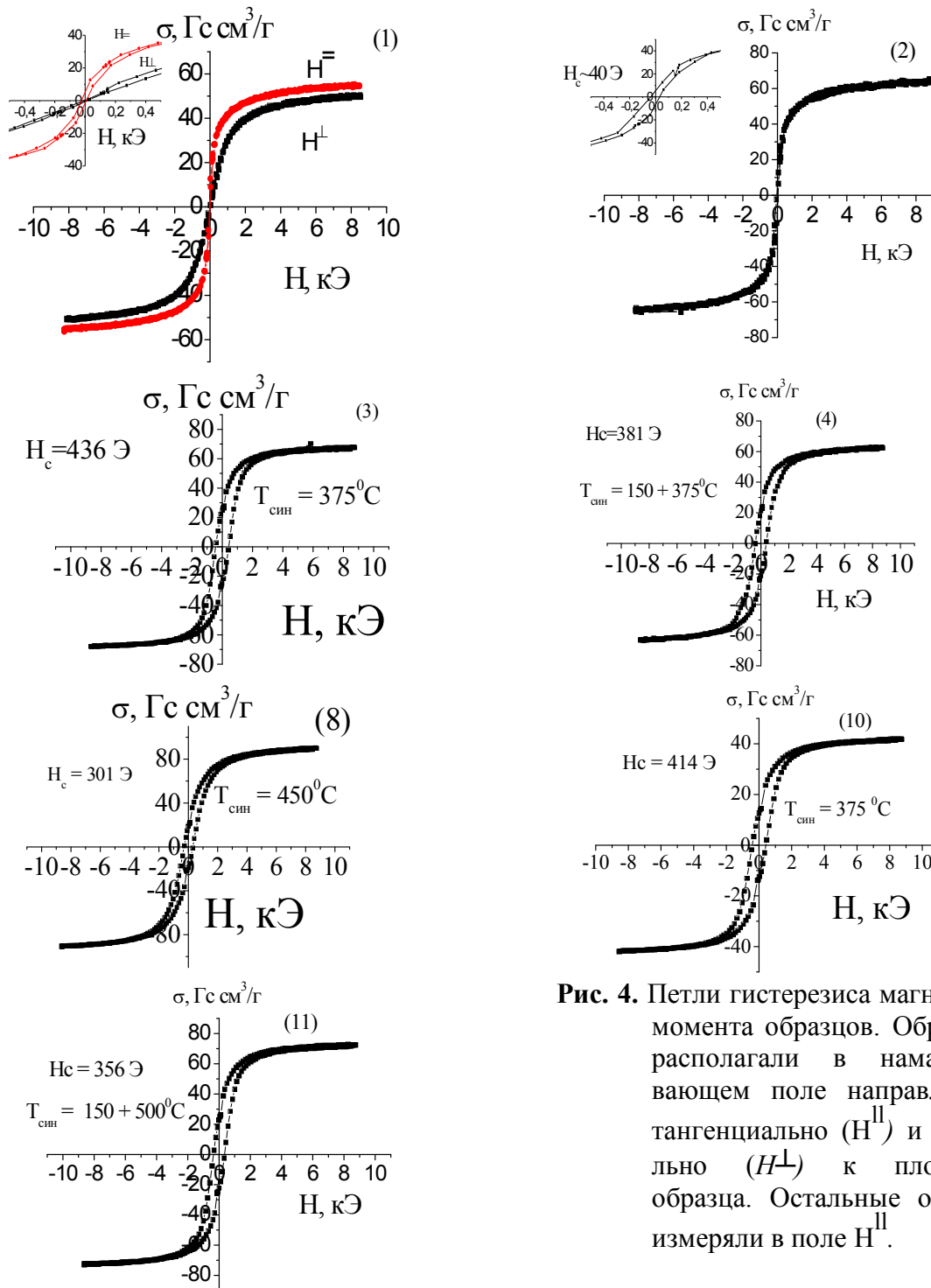


Рис. 4. Петли гистерезиса магнитного момента образцов. Образец 1 располагали в намагничивающем поле направленном тангенциально (H^{\parallel}) и нормально (H^{\perp}) к плоскости образца. Остальные образцы измеряли в поле H^{\parallel} .

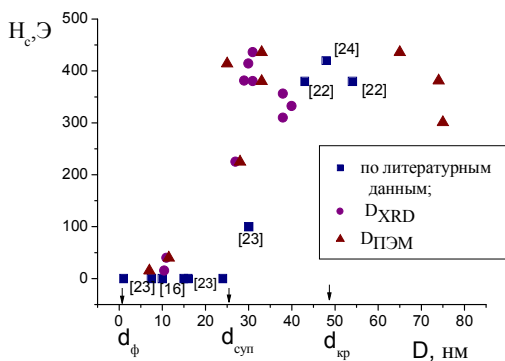


Рис. 5. Зависимость коэрцитивной силы от диаметра частиц в дисперсиях Fe_3O_4 при температуре 300 К по литературным и нашим (D_{XRD} , $D_{ПЭМ}$) данным.

Таблица. Температурно-временные параметры синтезов, магнитные и размерные характеристики полученных материалов и образца сравнения.

№	$T_{\text{син}}, ^\circ\text{C}$	$H_c, \text{Э}$	$\sigma_s, \text{Гс см}^3/\text{Г}$	M_r/M_s	$D_{\text{XRD}}, \text{нм}$	$D_S^{***}, \text{нм}$	$D_{\text{ПЭМ}}, \text{нм}$	$\Delta D, \text{нм}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{Г}$
1	20	~15 (H=)	54,9 (H=)	0,09	10,5	12	7,5	2-22	92
2	50	40	63,9	0,09	11,0		11	2-23	
3	375	436	67,5	0,381	31,0	43	33 (65)	15-85	27,00
4	150+ 375	381	62,1	0,351	29,0	31	8 (74)	4-32	36,80
6	500	380**	84,7		31,0	48	33	5-60	24,00
8	450	301	90,0	0,201	39,0	54	75	20-150	21,40
9	150+520	310**	56,7		38,0	48			24,20
10* ***	375	414	41,7	0,316	30,0	9	25	10-40	127,43
11*	150+500	356	72,5	0,312	38,0	58			19,84
12	500	332**	89,1		40,0	81			14,21
Fe_3O_4 "N.& A.M.I."		225**	82,3		27,0	34	28	10-45	34,00

*Продолжительность синтеза образца 11 составляла 1 ч, а для всех остальных – 2 ч.
 **значения получены из частных петель гистерезиса;
 *** диаметр в предположении одинаковых частиц вычисляли, применяя соотношение [3] $D_S = 6 / (\rho S_{\text{уд}})$, где ρ – плотность магнетита.
 ****образец 10 получен термолизом ацетилацетоната железа, образцы 3, 4, 6, 8, 9, 11, 12 – термолизом уксуснокислого железа.

Намагниченность насыщения.

Намагниченность насыщения малых частиц никеля и железа понижается при уменьшении их размера [21]. Уменьшение её значения становится заметным для частиц никеля $D \leq 125$ нм, для частиц железа $D \leq 98$ нм [3]. Удельная намагниченность насыщения ($\sigma_s = M_s / \rho$, где ρ – плотность) монокристалла магнетита при 300 К составляет ~ 92 Гс \cdot см³/Г [9]. Авторами работы [23] были синтезированы монодисперсии частиц магнетита кубической формы с размерами ребра 7,5, 15, и 30 нм. Значения σ_s частиц в монодисперсиях при 300 К составляли, соответственно, 40, 80 и 82 Гс \cdot см³/Г. В работе [16] получены сферические частицы магнетита диаметром $10,0 \pm 2,8$ нм и $14,6 \pm 3,2$ нм с σ_s , соответственно, 65 и 74 Гс \cdot см³/Г, а в работе [25] методом ХК при температуре 70 °С после гидротермического воздействия в автоклаве получены как небольшие, диаметром 12 ± 2 нм, так и более крупные, диаметром 40 ± 5 нм, частицы магнетита с σ_s , соответственно, 59,8 и 82,5 Гс \cdot см³/Г. Одним из объяснений уменьшения величины σ_s при уменьшении размера частиц является разориентация магнитных моментов атомов в частицах [1].

Анализ параметров петель гистерезиса позволяет определить интервал температур синтеза (450–500 °С), при которых образцы характеризуются значением $\sigma_s \approx 89 \dots 90$ Гс см³/Г, близким к значению для массивного магнетита при комнатной температуре. (рис. 4, обр. 8).

Зависимость относительной остаточной намагниченности M_r/M_s от размера для малых частиц железа, никеля и кобальта проходит через максимум вблизи соответствующего значения $d_{кр}$ [3]. Максимальным значением $M_r/M_s = 0,381$

характеризуется образец 3, полученный способом ВТТФС при температуре синтеза 375 °С, средний размер частиц которого по данным дифракционного метода ~ 31 нм, а согласно изображениям электронной микроскопии ~ 33 нм.

Выводы

Разработан способ высокотемпературного твердофазного синтеза, позволяющий получать ферритмагнитные частицы магнетита заданного размера в области 25 – 75 нм кубической структуры шпинели со значениями удельной поверхности от 15 до 127 м²/г.

Определены значения температур синтеза (450–500 °С), при которых образцы характеризуются значением σ_s (300 К) \approx 89 ... 90 Гс см³/г, что близко по величине к предельному для магнетита значению σ_s (300 К) \approx 92 Гс см³/г.

На основе реакции химической конденсации разработана методика, позволяющая синтезировать суперпарамагнитные частицы контролируемого наиболее вероятного размера от 7,5 до 11,0 нм, обладающие значениями σ_s от 53,9 до 63,9 Гс см³/г.

Оптимальными магнитоуправляемыми носителями лекарственных препаратов могут выступать ферритмагнитные частицы магнетита размером 30 – 75 нм, которые по сравнению с суперпарамагнитными частицами размера 7,5 – 11 нм имеют намного больший объём и большее значение σ_s .

Литература

1. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005.– Т. 74, № 4. – С. 539–574.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004. – 327 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 410 с.
4. Нанокompозиты медико-биологического назначения на основе ультрадисперсного магнетита / А.П. Шпак, П.П. Горбик, В.Ф. Чехун, Л.Г. Гречко, И.В. Дубровин, А.Л. Петрановская, Л.Ю. Вергун, О.М. Кордубан, Л. Б. Лерман // Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – Киев: Наук. думка, – 2007. – Т.1. С. 45 – 87.
5. Можливість використання магнітних наночастинок як засобів транспорту і утримання лікарських препаратів в організмі / Л.Г. Гречко, П.П. Горбик, Л.Б. Лерман, О.О. Чуйко // Доп. НАН України. – 2006. – № 2. – С. 181 – 185.
6. Превращение частиц ультрадисперсного порошка железа в организме / Т.А. Байтукалов, Н.Н. Глущенко И.П. Ольховская и др. // Тр. 11 Междунар. Плесской конф. по магнитным жидкостям. – Иваново: ИГЭУ, 2004. – С. 276–280.
7. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. –336 с.
8. Дорфман Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества. – М. 1955. –376 с.
9. Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
10. Vervey E.J.W. / Electronic Conduction of Magnetite (Fe₃O₄) and its Transition Point at Low Temperatures // Nature (London). – 1939. – V. 144. – P. 327 – 328.
11. Raman study across Verwey transition of epitaxial Fe₃O₄ thin films on MgO (100) substrate grown by pulsed laser deposition / D.M. Phase, Shailja Tiwari, Ram Prakash, Aditi Dubey, V.G. Sathe and R.J. Choudhary // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 100. – P. 123703-1–123703-5.
12. Elmore W. C. / Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures // Phys. Rev. – 1938. –V. 54. P. 309–310.

13. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости.- М.: Химия, – 1989. – 239 с.
14. Николаев В.И., Шипилин А.М., Захарова И.Н. / Об оценке размеров наночастиц с помощью эффекта Мессбауэра // Физика твёрд. тела. – 2001. – Т. 43, №. 8. – С. 1455–1457.
15. Модифицирование поверхности нанокристаллического магнетита изопропилатом алюминия / А.Л. Петрановская, Д.Г. Усов, Н.В. Абрамов, Ю.О. Демченко, П.П. Горбик, О.М. Кордубан // Химия, физика и технология поверхности: Межвед. Сб. Науч. Тр. ИХП им. А.А. Чуйко НАН Украины. – К.: Наук. думка, 2007. – № 13. – С. 310–321.
16. Thach C.V., Hai N.H., Chau N. / Size Controlled Magnetite Nanoparticles and Their Drug Loading Ability // Journal of the Korean Phys. Soc. – 2008. – V. 52, №. 5. – P. 1332–1335.
17. Синтез и свойства магниточувствительных нанокомпозитов на основе оксидов железа и кремния / Н.В. Борисенко, В.М. Богатырев, И.В. Дубровин, Н.В. Абрамов, М.В. Гаевая, П.П. Горбик // Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур – К.: Наук. думка, 2007. – Т. 1. – С. 394–406.
18. Горбик П.П., Дубровин И.В., Филоненко М.Н. / Криосинтез однодоменных частиц магнетита // Тр. XII Национ. Конф. по росту кристаллов. – Москва. – 2006. – С. 412.
19. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. / Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Зав. лаб. – 1994. – Т. 60. – №1. – С. 28.
20. Scherrer P. / Bestimmung der Größe und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachr. // Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1918. Bd. 2. S. 98-100.
21. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. – К.: Наук. думка. – 1985. – 246 с.
22. Биогенный магнетит и магниторецепция / Под ред. Дж. Киршвик. – М.: Мир. – 1990. – Т. 1. – 590 с.
23. Synthesis and magnetic properties of monodisperse magnetite nanocubes / Haitao Yang et al. // J. Appl. Phys. –2008. –1003. – P. 07D526-1–07D526-3.
24. Котов Е.П., Руденко М.И. Носители магнитной записи. М.: Радио и связь. – 1990. – 384 с.
25. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles / T.J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin et al. // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 4399–4404.

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК Fe₃O₄, ОДЕРЖАНИХ РІДИННО- І ТВЕРДОФАЗНИМ СИНТЕЗОМ

**П.П. Горбик, В.М. Міщенко, М.В. Абрамов, Д.Г. Усов,
Ю.М. Трощенко***

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17,
03164 Київ-164, Україна*

**Інститут магнетизму НАН і МОН України, бульв. Вернадського 36-б, 03142
Київ-142, Україна*

Досліджено магнітні властивості наночастинок Fe₃O₄ одержаних методом хімічної конденсації (ХК) та спеціально розробленим способом високотемпературного твердофазного синтезу (ВТТФС), який ґрунтується на розкладанні солі чи суміші солей, які містять іони Fe²⁺, Fe³⁺ і кристалізаційну воду. В роботі було використано

методи рентгенівського фазового аналізу (РФА), трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) і газової адсорбції. Магнітні характеристики вивчали за допомогою вібраційного магнітометра. Методом ХК було отримано дисперсії частинок Fe_3O_4 середнього розміру від 7,5 до 11 нм, способом ВТТФС – середнього розміру від 25 до 75 нм. Показано, що при температурах синтезу 450-500 °С формуються однодоменні частинки Fe_3O_4 зі значенням питомої намагніченості насичення, близьким до значення для масивного магнетиту.

MAGNETIC PROPERTIES OF THE NANO-PARTICLE OF Fe_3O_4 , OBTAINED BY THE LIQUID- AND SOLID-PHASE SYNTHESIS

P.P. Gorbyk, V.N. Mishchenko, N.V. Abramov, D.G. Usov, Yu.N. Troshchenkov*

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

**Institute of Magnetism of National Academy of Sciences of Ukraine
Vernadskogo Avenue, 36-b, 03142 Kyiv-142, Ukraine*

The magnetic properties of the nano-particle of magnetite, obtained by the method of chemical condensation (ChC) and specially developed procedure of high temperature solid-phase synthesis (HTSPhS) are investigated. The technique of solid state synthesis of magnetite nanoparticles based on decomposition to one or mixture of salts, containing Fe^{2+} , Fe^{3+} ions and crystallization water, was proposed. The X-ray analysis, Transmission Electron microscopy and gas adsorption method were used. Magnetic characteristics were studied by a vibration magnetometer. By the ChC method the dispersions of the particles Fe_3O_4 are collected medium-sized from 7,5 to 11 nm, by the HTSPhS method – medium-sized from 25 to 75 nm. It was shown that at the synthesis temperatures of 450-500 °C the single domain of Fe_3O_4 particles with specific magnetization saturation near to the maximum for magnetite value are formed.