

СИНТЕЗ І МАГНІТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ ТИПУ ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ/МАГНЕТИТ І АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ/МАГНЕТИТ

В.М. Міщенко, П.П. Горбик, С.М. Махно, Р.В. Мазуренко, М.В. Абрамов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: abramovnv@rambler.ru*

Запропоновано перспективну для практичного впровадження методику синтезу композитів типу вуглецеві нанотрубки/магнетит, досліджено структуру, адсорбційні та магнітні властивості отриманих матеріалів, а також проведено порівняння їхніх властивостей з параметрами композитів типу активоване вугілля/магнетит. Показано, що максимальне з одержаних значень питомої намагніченості насичення (σ_s) для композитів вуглецеві нанотрубки/магнетит ($27,6 \pm 2,5\% \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\rho_{\text{компл}}$) перевищує максимальне σ_s композитів активоване вугілля/магнетит ($5,1 \pm 2,5\% \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\rho_{\text{компл}}$). Зафіксовано переважну орієнтацію частинок магнетиту щодо поверхні вуглецевих нанотрубок.

Вступ

Нанохімія магнітних матеріалів – один з напрямів, що активно розвивається і привертає все більше уваги дослідників різних галузей, зокрема хімії, фізики, біології та медицини [1–3]. Широкого використання набули наноматеріали неорганічного походження, у тому числі нанорозмірні частинки оксиду заліза [4–7], для створення високоефективних систем очищення біологічних рідин, магнітокерованих систем цільової доставки терапевтичних агентів як самостійні терапевтичні агенти для локальної гіпертермії, а також як контрастні речовини при магнітно-резонансних дослідженнях [8–11]. Тому безсумнівно актуальним є пошук нових і оптимізація існуючих підходів для синтезу біосумісних магнітних наноматеріалів із заданими хімічним і фазовим складом, що визначають морфологічні, структурні, фізичні, фізіологічні та токсикологічні особливості наноматеріалів. Важливим також є тип модифікації поверхні наночастинок для формування додаткових функціональних характеристик, зокрема збільшення сорбційної ємності. Магнетит (Fe_3O_4) має найбільш високу серед оксидів заліза намагніченість, до того ж варіювання умов синтезу його наночастинок дозволяє одержувати їх з регульованою морфологією.

В останні роки активно розвивається новий перспективний напрям в медицині, що пов'язаний зі спрямованим транспортом іммобілізованих на феромагнітних носіях ліків в органи-мішені під дією зовнішнього магнітного поля [7]. Використання в цій галузі магніточутливого біосумісного активованого вугілля з розвиненою пористою структурою (депо для лікарських форм) значно розширює його медико-біологічні застосування. Літературні дані [1–8] свідчать, що надання магнітних властивостей активованому вугіллю шляхом введення в нього магнетиту може значно розширити його функціональні можливості та вдосконалити технології використання. Це стосується, насамперед, більш широкого варіювання гідродинамічних умов сорбції та поліпшення при цьому масообміну, що підвищує ефективність сорбентів при вилученні речовин з рідких середовищ, або концентруванні мікродомішок з розбавлених розчинів [1].

Недосконалість сучасної адсорбційно-фільтраційної технології очистки води від нафти та нафтопродуктів [6] можна також подолати, застосовуючи магніточутливі адсорбенти, що дає можливість завдяки магнітній сепарації при контактному способі очистки води (одно- і двохступінчаті цикли) отримувати очищену воду. Вплив

магнетиту на сорбційні характеристики вугілля, а також самої технології отримання магніточутливого адсорбенту на його властивості вимагає детального вивчення.

З метою створення ефективних магнітокерованих композитів, відбувається активний пошук методів і технологій їх одержання. Зокрема, композити вуглецеві нанотрубки (ВНТ)/ магнетит були синтезовані в [9] термічним розкладанням солей $\text{Fe}(\text{acac})_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$ за температури 240°C та мали структуру ядра із декількох ВНТ та оболонки з наночастинок Fe_3O_4 . Для зазначених зразків характерна суперпамагнітна поведінка за кімнатної температури та значення питомої намагніченості насичення $\sigma_s = 19 - 28 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}_{(\text{комп})}$ в залежності від вмісту Fe_3O_4 . Окрім того, такі композити мають кращу біосумісність в порівнянні з чистими ВНТ. Результати досліджень на клітинах *Escherichia coli* встановили антибактеріальну активність композитів ВНТ/магнетит. Наноккомпозити ВНТ/магнетит були також синтезовані гідротермальним методом [10] та показано, що наночастинки Fe_3O_4 діаметром $10 - 30 \text{ нм}$ розташовані на зовнішніх поверхнях ВНТ. Для наноккомпозитів значення σ_s становить $55,8 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}_{(\text{комп})}$, коерцитивної сили (H_k) – $97,1 \text{ Е}$ при 27°C . Вони проявляють високу магнітну чутливість до зовнішнього магнітного поля. Також виявлено [11], що гідрофільні багатошарові ВНТ, декоровані наночастинами магнетиту, легко захоплюються в лімфатичних судинах та доставляють гемцитабін в лімфатичні вузли з високою ефективністю під впливом магнітного поля.

Метою роботи є розробка перспективної для впровадження методики синтезу композитних магніточутливих адсорбентів на основі вуглецевих наноматеріалів і нанорозмірного магнетиту та вивчення їхніх фізико-хімічних властивостей.

Матеріали та методи дослідження

В роботі використовували залізо(II) оцтовоокисле 4-водне – $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і залізо(III) ацетилацетонат – $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$. Наночастинки магнетиту синтезували спеціально розробленим способом [12] – високотемпературним твердофазним синтезом (ВТТФС), а саме термічним розкладанням солі або суміші солей заліза органічних кислот, що містять катіони Fe^{2+} і Fe^{3+} , в інертній атмосфері. Рентгенограми одержаних зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 (випромінювання CuK_α – лінії аноду з нікелевим фільтром у відбитому пучку, геометрія зйомки за Брегом–Брентано). Розмір кристалітів визначали по ширині відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно рівняння Шеррера [13].

Розміри і форму частинок у зразках вивчали методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) на приладі Transmission Electron Microscope JEOL 2010. Як підкладку для зразків використовували вуглецеві плівки з круглими отворами на мідних сіточках.

Петлі гістерезису магнітного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнітометра фонерівського типу при кімнатній температурі. Опис установки і методика вимірювань наведені в [14]. Зразками для досліджень слугували спеціально підготовлені розмагнічені сухі матеріали. Для порівняння використовували зразки з відомим значенням σ_s : тестований зразок нікелю і наночастинки 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 обговорення

Ідентифікація компонентів композитів (рис. 1) вказує на присутність у синтезованих зразках ВНТ/магнетит максимумів, які відповідають кристалічній фазі магнетиту (JCPDS file, № 19-0629).

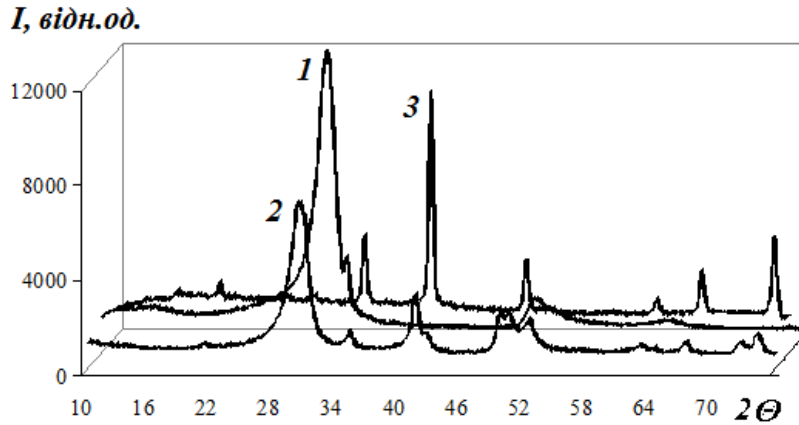


Рис. 1. Дифрактограми зразків: 1 – вуглецеві нанотрубки, 2 – ВНТ/магнетит, 3 – магнетит.

Статистичний аналіз ПЕМ зображень здійснювали за допомогою функції густини нормального розподілу

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{d-M(d)}{\sigma}\right)^2} \quad (1)$$

де $M(d)$, σ – математичне сподівання та середньоквадратичне відхилення (СКВ) діаметра відповідно.

Питому площу поверхні ансамблів сферичних частинок розраховували згідно рівняння

$$S_{\text{yo}} = \frac{6}{\rho} \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{\sum_{i=1}^n d_i^3} \quad (2)$$

де ρ – густина частинок, d – діаметр частинки, n – об'єм вибірки.

На рис. 2 представлено ПЕМ зображення і розподіл за розмірами частинок магнетиту, синтезованих способом ВТТФС. Розмірні характеристики одержаних матеріалів наведено в табл. 1. Частинки, синтезовані із солей заліза при 375 °С – ансамбль (А), мають неправильну форму (рис. 2 а). Для проведення статистичних досліджень частинки уявляли рівновеликими сферами діаметром d . Середнє арифметичне значення діаметрів (d_0) для вибірки $n = 74$ становить 27,81 нм, стандартне відхилення (s) – 10,61 нм. Стандартне відхилення

$$s = [\Sigma(n-1)^{-1}(d_i - d_0)^2]^{0.5} \quad (3)$$

співвідноситься з СКВ як

$$s/\sigma = n/(n-1), \quad (4)$$

де $n/(n-1)$ – поправка Бесселя. При $n > 55$ практично (< 1 %) немає різниці між оцінками s і σ . Різниця між d_0 і $M(d)$ обраховувалася наступним чином. За визначенням

$$M(d) = \int df(d)dd; \quad (5)$$

якщо $\sigma \approx 2,9$ нм, то з імовірністю $P\{|d_0 - M(d)| \leq \tau\} > 0,97$ можна ствержувати, що $\tau = |d_0 - M(d)| \approx 0,3$ нм. Згідно теореми Чебишева [15], справедлива нерівність

$$1 - \sigma^2/(\tau^2 n) > 0,97, \quad (6)$$

де n – об'єм вибірки. Тоді $n > (1-P)^{-1} \sigma^2 / \tau^2 \approx 3115$. При $\sigma \approx 2,9$ нм, $\tau = 0,6$ нм та $P\{|d_0 - M(d)| \leq \tau\} > 0,94$ $n > 389$. При $\sigma \approx 2,9$ нм, $\tau = 0,8$ нм і $P\{|d_0 - M(d)| \leq \tau\} > 0,92$ $n > 164$. Таким чином, різниця між математичним сподіванням і середнім арифметичним діаметрів частинок в ансамблях для наших зразків становить $\approx 8\%$ при імовірності 92%.

На рис. 2 б показано експериментальний полігон відносних частот (гістограма 1) діаметрів частинок ансамбля (А), що одержаний в результаті статистичної обробки ПЕМ зображення (програма Get Data Graph Digitizer 2.24), та їх нормальний розподіл за діаметрами (гістограма 2), розрахований згідно рівняння (1).

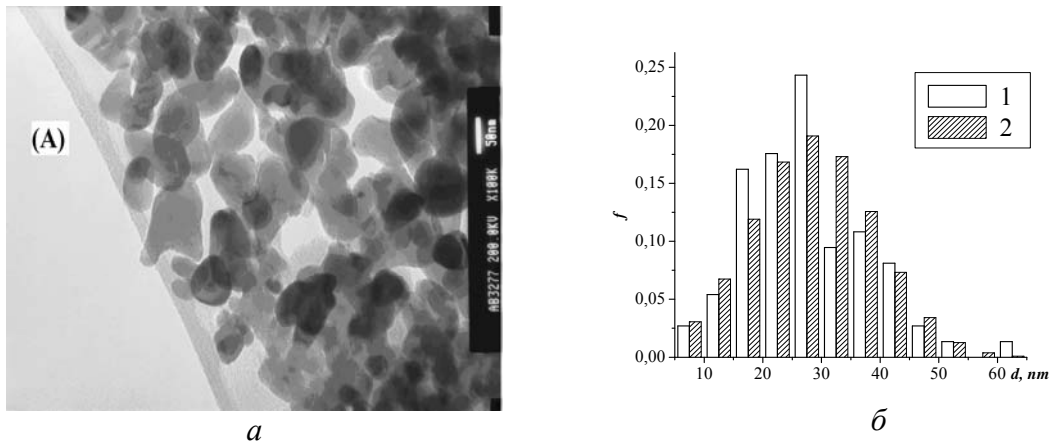


Рис. 2. ПЕМ зображення ансамбля А наночастинок магнетиту, синтезованих способом ВТТФС при 375 °С (а), та експериментальний полігон відносних частот діаметрів частинок ансамбля А (гістограма 1) та їх нормальний розподіл за діаметрами (гістограма 2).

ПЕМ зображення частинок магнетиту ансамбля В синтезованих на поверхні вуглецевих нанотрубок представлено на рис. 3а. Також показано експериментальний полігон відносних частот (гістограма 1) вибірки об'єму $n = 105$ з ансамбля (В) і нормальний розподіл їх ($M(d) = 47,709$ нм, $\sigma = 15,324$ нм) (гістограма 2) відповідно.

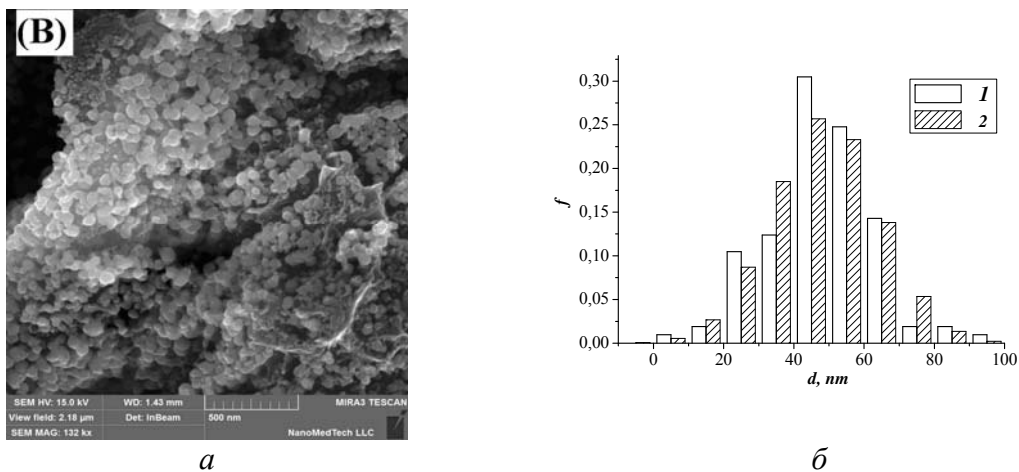


Рис. 3. ПЕМ зображення частинок магнетиту ансамбля В синтезованих на поверхні вуглецевих нанотрубок (а) та експериментальний полігон відносних частот діаметрів частинок ансамбля В (гістограма 1) та їх нормальний розподіл частинок за діаметрами (гістограма 2) (б).

На відміну від вихідних частинок магнетиту, які мали неправильну конфігурацію та були представлені нами у вигляді рівновеликих сфер, частинки

магнетиту, що сформовані на поверхні ВНТ мають форму близьку до еліпсоїдальної (рис. 4 *a*) та експериментальний полігон відносних частот був одержаний для головних і малих осей проекцій частинок.

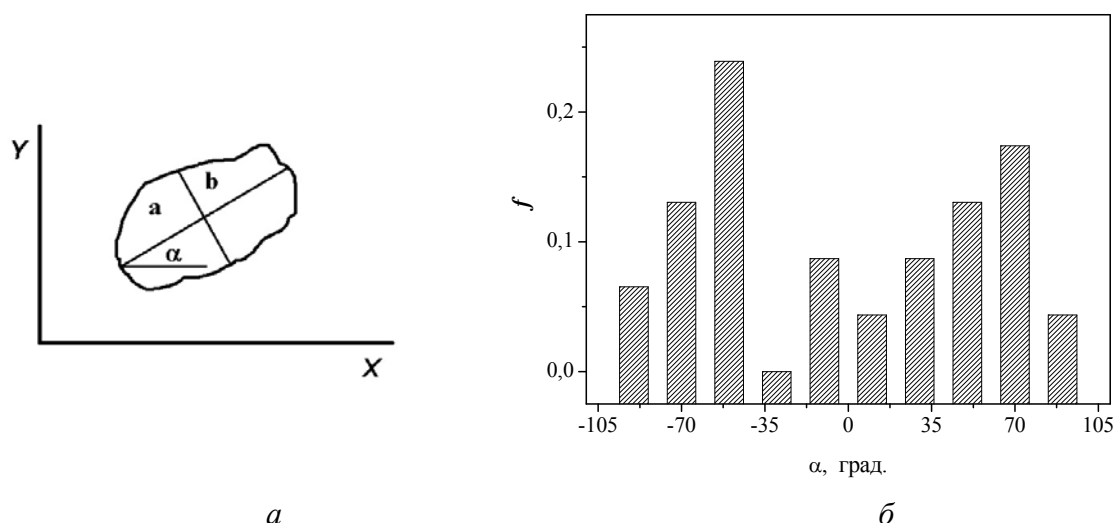


Рис. 4. Модель частинки магнетиту у композитах ВНТ/магнетит (*a*) та розподіл частинок ансамбля (В1) за кутом нахилу (α) великої осі до осі абсцис (*b*).

На рис. 5 (*a*) представлено ансамбль частинок В1 (частину ансамбля В) об'ємом $n = 43$. Проекції частинок представлені у вигляді еліпсів. Відношення середніх значень їх осей становить $\sim 1,139$, що відповідає ексцентриситету ($\epsilon = [1 - (b/a)^2]^{0,5}$) $\sim 0,479$. Зафіксовано, що переважні кути між віссю абсцис і великими осями наночастинок магнетиту становлять $\pm 70^\circ$, що потребує подальшого вивчення.

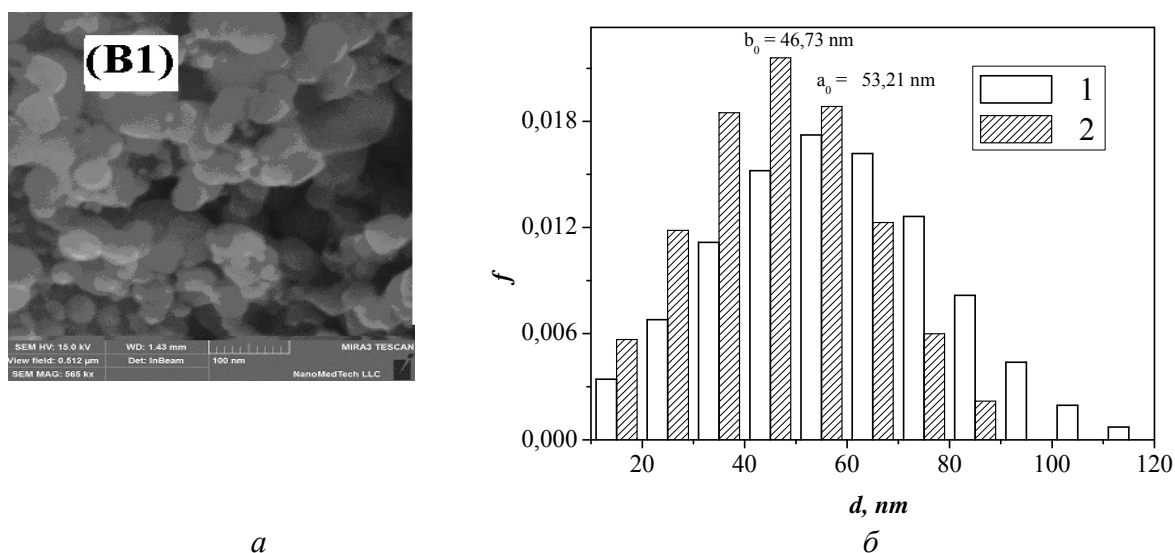


Рис. 5. ПЕМ зображення частинок магнетиту ансамбля частинок В1 – частини ансамбля В (*a*) та нормальний розподіл за головними (гістограма 1) і малими (гістограма 2) осями еліпсоїдних частинок ($a > b = c$) ансамбля В1 відповідно (*b*).

Ансамбль С відрізняється від ансамбля В меншим вмістом Fe_3O_4 (рис. 6*a*). В цьому випадку частинки представлені, як і для вихідного магнетиту у вигляді рівновеликих сфер діаметром d . На рис. 6 *b* показані експериментальні полігони відносних частот ансамбля (В) – з масовим вмістом Fe_3O_4 19,8% та ансамбля (С) –

14,3%. Незважаючи на різний вміст магнетиту у цих композитах, розподіл за розмірами подібний.

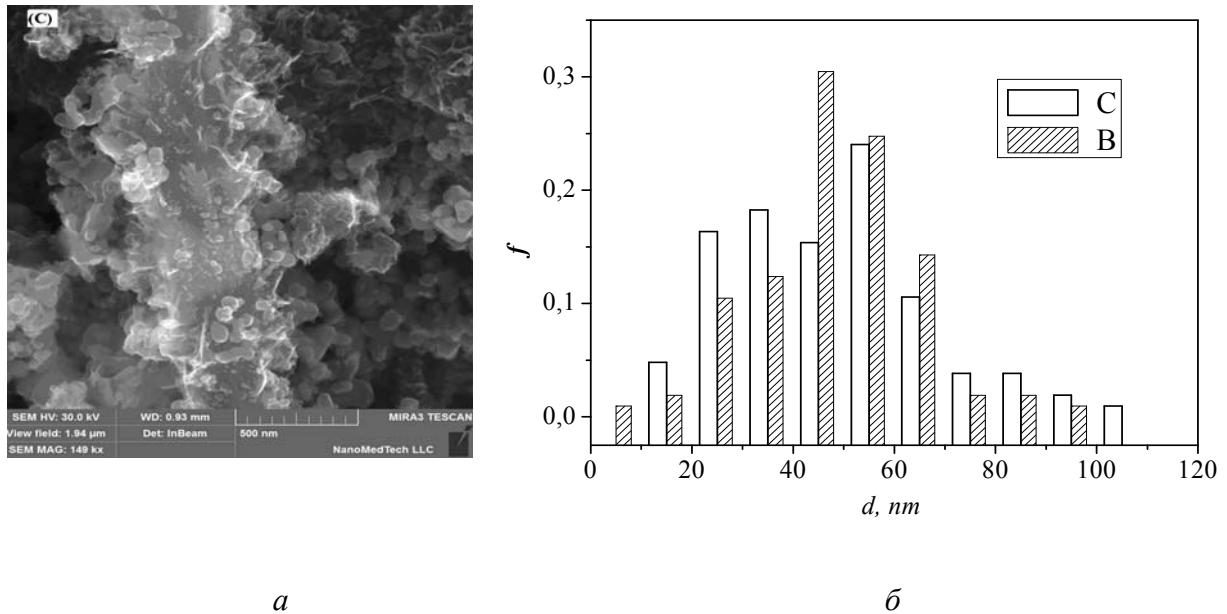


Рис. 6. ПЕМ зображення композиту ВНТ/магнетит з масовим вмістом Fe_3O_4 14,3 % (а) та експериментальні полігони відносних частот діаметрів частинок ансамблей В і С (б).

Таблиця 1. Статистичні параметри ансамблей НЧМ.

Образец	n	d_0 , нм	s , нм	$S_{num}^{теор}$, M^2/Γ (згідно рівняння (2))	$S_{num}^{експ}$, M^2/Γ
(А)	74	27,808	10,613	32,86	32,0
(В)	105	47,709	15,324	20,18 [*])	16,6 ^{**)}
(В1)	43	50,760	20,749	20,21 [*])	16,6 ^{**)}
(С)	42	47,212	19,163	18,45 [*])	15,2 ^{**)}

* Питома поверхня тільки частинок магнетиту; ** питома поверхня композитів.

На рис. 7а представлено петлі гістерезису вихідного магнетиту, композитів ВНТ/магнетит і композиту активоване вугілля/магнетит типу СКН2/ Fe_3O_4 з максимальним значенням питомої намагніченості насичення в діапазоні полів від -9 до 9 кЕ. Величини M_s одержані шляхом екстраполяції залежності $M(H^{-1})$ на область $H \rightarrow \infty$.

За слабкої кристалографічної анізотропії ($K \ll I_s^2$, де K – константа кристалографічної анізотропії) умова однорідності намагнічення всередині частинки при всіх значеннях розмагнічуючого поля, або умова абсолютної однодоменності, має вигляд [17]:

$$R < R_0 = \frac{0,95}{M_s} \left[\frac{10cA}{a_0 N_R} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

де R_0 – радіус абсолютно однодоменної частинки, N_R – розмагнічуючий фактор однодоменного еліпсоїда вздовж малої осі (для сфери $N_R = 4\pi/3$, для дуже витягнутого еліпсоїда $N_R = 2\pi$), a_0 – параметр ґратки, $c = 1/2, 1, 2$ – для простої кубічної, ОЦК и ГЦК ґраток відповідно, A – параметр обмінної енергії.

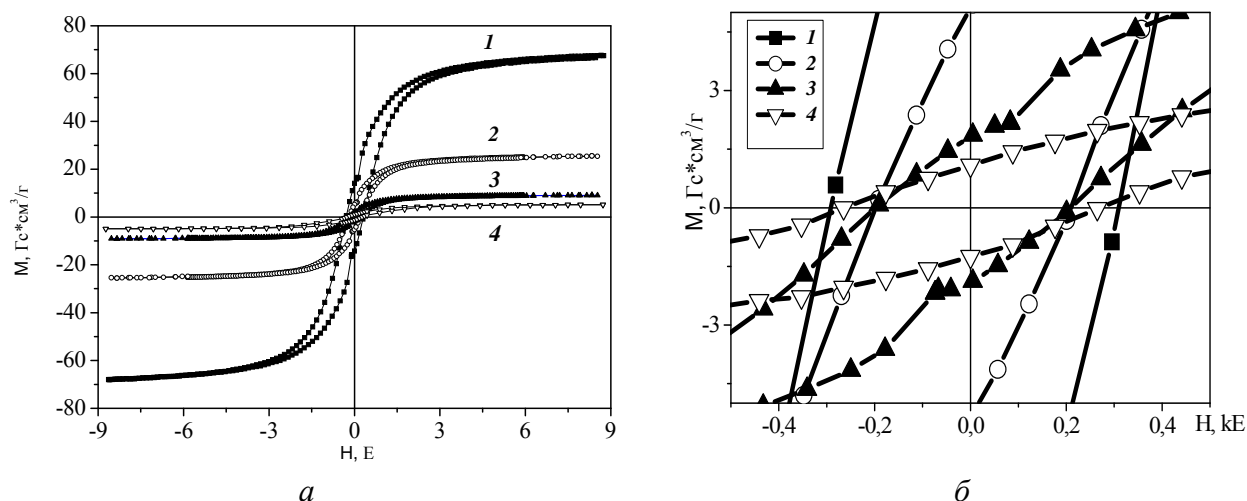


Рис. 7. Петлі гістерезису зразків: 1 – вихідний магнетит, 2 – ВНТ/магнетит (вміст магнетиту 19,8% мас.), 3 – ВНТ/магнетит (вміст магнетиту 14,3% мас.), 4 – СКН2/Fe₃O₄ (а), початкова область петель гістерезису (б).

Таблиця 2. Структурні, концентраційні та магнітні характеристики наночастинок магнетиту та композитів типу вуглецеві нанотрубки/магнетит та активоване вугілля/магнетит при температурі 300 К.

№	(Ансамбль) Зразок	d_0 (нм)	H_c (Е)	$M_{10\text{кЕ}}$ (Гс·см ³ /Г _{КОПМ})	M_s (Гс·см ³ /Г _{КОПМ})	M_r (Гс·см ³ /Г _{КОПМ})	M_r/M_s	S_{num} , м ² /Г	$\varphi_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, % мас.
1	(А) Fe ₃ O ₄	27,8	306	67,7(3)	67,5	16,5	0,19(3)	27,1	73,4
2	(В) ВНТ/Fe ₃ O ₄	50,8	155	25,5(2)	27,5(6)	5,1	0,18(6)	280	19,8
3	(С) ВНТ/Fe ₃ O ₄	47,2	182	9,0(4)	9,62	1,93	0,20(1)	421	14,3
4	СКН1/Fe ₃ O ₄	32,4	249	2,1(3)	2,3(1)	0,7	0,32(6)	1396	3,4
5	СКН2/Fe ₃ O ₄	32,4	250	5,1(4)	5,5(5)	1,2	0,23(1)	1184	8,2
6	СКН3/Fe ₃ O ₄	32,4	302	4,0(8)	4,4(1)	1,4	0,32(2)	1059	25,6
7	Fe ₃ O ₄ “N.& A.M.I.”	15,1	225	82,3	89,5	15,2	0,17(2)	34,0	97,3
8	M50 [16]	47,7	156	63,1	65,4	16,4	0,25	24,0	71,1

Примітка. d_0 – середній діаметр частинок за даними ПЕМ; H_c – коерцитивна сила; $M_{10\text{кЕ}}$ – намагніченість при $H = 10\text{ кЕ}$; M_s – намагніченість насичення; M_r – залишкова намагніченість; M_r/M_s – відносна залишкова намагніченість; S_{num} – питома площа поверхні; $\varphi_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, % мас. – масовий вміст магнетиту у композиті.

Залежність R_0 від N_R для частинок заліза ($I_s = 1700\text{ Гс}$, $c = 1$, $a_0 = 0,287\text{ нм}$, $A \approx k_B\theta_f/5 \approx 0,3 \cdot 10^{-13}\text{ ерг}$ [18], де k_B – постійна Больцмана, θ_f – феромагнітна точка Кюрі, $\theta_f = 1047\text{ К}$) і магнетиту ($I_s = 480\text{ Гс}$, $c = 2$, $a_0 = 0,839\text{ нм}$, $A \approx 0,2 \cdot 10^{-13}\text{ ерг}$, $\theta_f = 858\text{ К}$) в формі еліпсоїда з головною піввіссю L , яка співпадає з єдиною віссю легкого намагнічення і малою піввіссю R при 27°С , показана на рис. 8. Для частинок магнетиту ансамбля В розмагнічуючий екваторіальний фактор $N_R = 4,4 - 5,0$ (співвідношення між розмагнічуючим фактором і ексцентриситетом наведено в [18]) і $R_0 = 19 - 21\text{ нм}$.

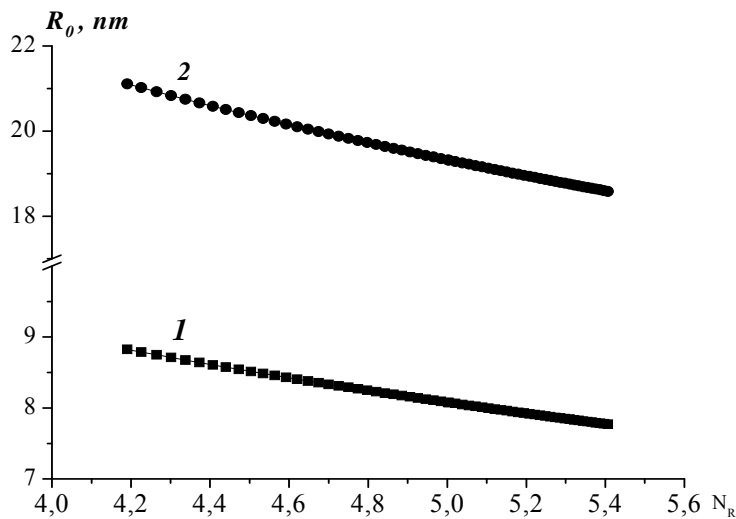


Рис. 8. Залежність радіуса абсолютно однодомених частинок від розмагнічуючого фактора (N_R): 1 – заліза, 2 – магнетиту.

В однодоменому стані переважаючим механізмом перемагнічування є процес когерентного обертання магнітних моментів, якому перешкоджає кристалографічна анізотропія і анізотропія форми частинки. Максимальну коерцитивну силу перемагнічування ансамблю хаотично орієнтованих невзаємодіючих частинок з одноосною анізотропією можна представити у вигляді двох доданків (нехтуючи анізотропією механічних напруг):

$$H_c = {}_K H_c + {}_N H_c = 0,64 \frac{K}{I_s} + 0,479(N_a - N_R)I_s, \quad (8)$$

де ${}_K H_c$, ${}_N H_c$ – максимальне значення зворотного поля, викликане наявністю кристалографічної анізотропії [19] і складова, обумовлена анізотропією форми [20], відповідно.

Для ансамблю хаотично орієнтованих невзаємодіючих частинок магнетиту ($K = 1,07 \cdot 10^5$ ерг/см³) у вигляді витягнутого еліпсоїда обертання ($a > b = c$) ${}_K H_c \approx 142$ Е, залежність ${}_N H_c$ зображена на рис. 9.

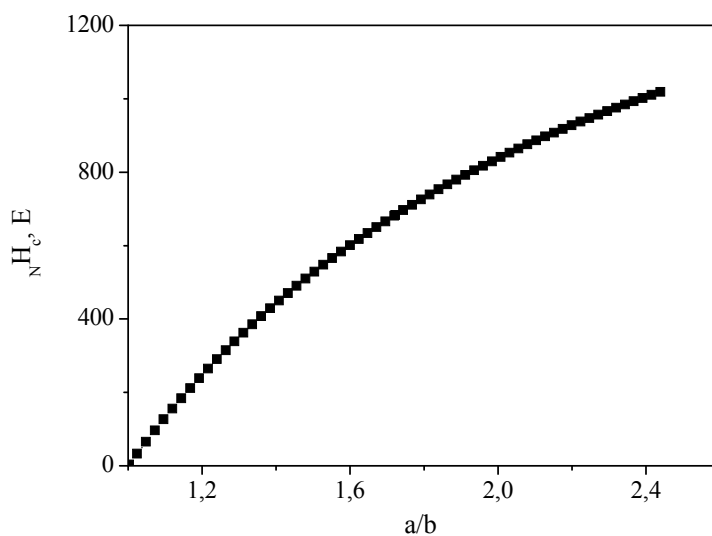


Рис. 9. Залежність коерцитивної сили ансамблю хаотично орієнтованих невзаємодіючих частинок магнетиту від співвідношення осей.

Аналіз петель гістерезису композитів вказує на можливість визначення форми наночастинок (за умови, що вони не взаємодіють, хаотично орієнтовані з одноосною

анізотропією) матеріалу за значенням константи кристалографічної анізотропії (K), а також масовий вміст магнітного матеріалу в композиті.

Метод твердофазного синтезу дозволяє одержувати композити на основі активованого вугілля [21] з масовим вмістом магнетиту 3–8%, а для композитів на основі вуглецевих нанотрубок – 14–20%. Це суттєво впливає на намагніченість композиту, а отже і на його магнітокерваність. Тому одержані композити ВНТ/магнетит мають більшу намагніченість, ніж композити на основі активованого вугілля приблизно в 3 рази.

Висновки

Встановлено, що при кімнатній температурі синтезовані зразки магнетиту методом ВТТФС (температура синтезу 375 – 400 °С) характеризуються значенням $\sigma_s \approx 67,5$ Гс см³/г, композити типу вуглецеві нанотрубки/магнетит мають максимальне значення $\sigma_s \approx 27,6$ Гс см³/г, композити типу активоване вугілля/магнетит – $\sigma_s \approx 5,6$ Гс см³/г.

Показано, що наночастинки магнетиту на поверхні багаточарових нанотрубок мають форму близьку до еліпсоїдів обертання з відношенням середніх значень головних до малих осей $\sim 1,14$. Відзначено, що спостерігається переважна орієнтація частинок магнетиту щодо поверхні нанотрубок.

Розраховано питому площу поверхні, а також величину максимальної коерцитивної сили ансамблю хаотично орієнтованих невзаємодіючих частинок магнетиту, зумовлену кристалографічною анізотропією і анізотропією форми. Одержані результати порівняно з експериментальними даними.

Дослідження проведені в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми нових наноматеріалів і нанотехнологій» №38 / 15-н.

Література

1. Petersson K., Ilver D., Johansson C., Krozer A. Brownian motion of aggregating nanoparticles studied by photon correlation spectroscopy and measurements of dynamic magnetic properties // *Anal. Chem. Acta.* – 2006. – V. 28. – P. 573–574.
2. Brown D.M., Donaldson K., Borm P.J. Calcium and ROS-mediated activation of transcription factors and TNF-alpha cytokine gene expression in macrophages exposed to ultrafine particles // *Am. J. Physiol. Lung. Cell. Mol. Physiol.* – 2004. – V. 286. – P. 344–353.
3. Tartaj P., Serna C.J. Synthesis of Monodisperse Superparamagnetic Fe/Silica Nanospherical Composites // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125(51). – P. 15754–15755.
4. Tan W., Wan K., He X. et. al. Bionanotechnology based on silica nanoparticles // *Medicinal Research Reviews.* – 2004. – V. 24, № 5. – P. 621–638.
5. Nefzger M., Kreuter J., Voges R. et. al. Distribution and elimination of polymethyl methacrylate nanoparticles after peroral administration to rats // *Journal pharmaceutics sciens.* – 1984. – V. 7, № 9. – P. 1309–1311.
6. Lapotko D., Lukianova E., Potapnev M. et. al. Method of laser activated nanothermolysis for elimination of tumor cells // *Cancer Lett.* – 2006. – V. 239. – P. 36–45.
7. Hong J., Gong P., Xu D. et. al. Stabilization of chymotrypsin by covalent immobilization on amine-functionalized superparamagnetic nanogel // *J. of Biotechnology.* – 2007. – V. 128. – P. 597–605.
8. Morales-Cid G., Fekete A.; Simonet B. et. al. In Situ Synthesis of Magnetic Multiwalled Carbon Nanotube Composites for the Clean-up of (Fluoro)Quinolones from Human

- Plasma Prior to Ultrahigh Pressure Liquid Chromatography // *Analysis Anal. Chem.* – 2010.– V. 82. – P. 2743–2752.
9. Yan Shan, Kezheng Chen, Xuegang Yu, Lian Gao. Preparation and characterization of biocompatible magnetic carbon nanotubes // *Applied Surface Science.*–2010.–V. 257.– P. 362–366.
 10. Yuedan Zhong, Guiyin Li, Suqin Liu et. al. Facile decoration and characterization of multi-walled carbon nanotubes with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* – 2012. – V. 14, № 3-4, March – April. – P. 245 – 250.
 11. Dong Yang, Feng Yang, Jianhua Hu et. al. Hydrophilic multi-walled carbon nanotubes decorated with magnetite nanoparticles as lymphatic targeted drug delivery vehicles // *Chem. Commun.* – 2009. – V. 29. –P. 4447–4449.
 12. П.П. Горбик, В.Н. Мищенко, Н.В. Абрамов Ю.Н. Трощенко, Д.Г. Усов Магнитные свойства наночастиц Fe₃O₄ полученных методом химической конденсации и твердофазным синтезом // *Химия, физика и технология поверхности: Межвед. Сб. Науч. Тр. / Ин-т химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины;*.- К.: Наукова думка, 2009. Вып. 1 (16). С. 165-176
 13. Гинье А. Рентгенография кристаллов.–М.:Гос. Изд-во физ.мат. литературы, 1995.– 604 с.
 14. Н.В. Борисенко, В. М. Богатырев, И. В. Дубровин, Н. В. Абрамов, М. В. Гаевая, П.П. Горбик / Синтез и свойства магниточувствительных наноконкомпозитов на основе оксидов железа и кремния. Сборник трудов под ред. академика НАН Украины А. П. Шпака и профессора П. П. Горбика “Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур”, Киев, Наук. думка, т. 1, С. 394-406.
 15. Математическая статистика. Под ред. Длина А.М., М., «Высш. школа».- 1975. 398 с.
 16. G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, M. P. Morales Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles // *J. Appl. Phys.*, 2003 Vol. 94, P.3520 – 3528.
 17. Кондорский Е.И. Природа высокой коэрцитивной силы мелкодисперсных ферромагнетиков и теория однодоменной структуры Изв. АН СССР. Серия физическая. – 1952. – Т. XVI. – №4. – С. 398–411.
 18. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. – 1031 с.
 19. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
 20. Stoner, E.C. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys / E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth // *Phil. Trans. Roy. Soc.* – 1948 – A 240. – P. 599-644.
 21. В.М. Міщенко, М.Т. Картель, В.А. Луценко та ін. Магніточутливі адсорбенти на основі активованого вугілля: синтез та властивості // *Поверхня. Сб.научных тр./Ин-т химии поверхности им.А.А. Чуйко НАН Украины.*–Киев: Наукова думка, 2010.–Вып. 2(17).–С. 276–285.

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ ТИПА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ/ МАГНЕТИТ И АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ/ МАГНЕТИТ

В.Н. Мищенко, П.П. Горбик, С.Н. Махно, Р.В. Мазуренко, Н.В. Абрамов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: dvdrusik@ukr.net*

Предложено перспективную для практического внедрения методику синтеза композитов типа углеродные нанотрубки/магнетит, исследовано структуру, адсорбционные и магнитные свойства полученных материалов, а также произведено сравнение их свойств с характеристиками композитов активированный уголь/магнетит. Показано, что наибольшее из полученных значений удельной намагниченности насыщения для композитов нанотрубки/магнетит ($27,6 \pm 2,5 \% \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\rho_{\text{ком}}$) выше, чем для композитов активированный уголь/магнетит ($5,1 \pm 2,5 \% \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\rho_{\text{ком}}$). Наблюдается преимущественная ориентация частиц магнетита относительно поверхности нанотрубок.

SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF COMPOSITES TYPE OF CARBON NANOTUBE/MAGNETITE AND ACTIVATED CARBON/MAGNETITE

V.N. Mishchenko, P.P. Gorbik, S.N. Makhno, R.V. Mazurenko, N.V. Abramov

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine 17 Generala Naumova Str.,
Kyiv 03164, Ukraine, e-mail: abramovnv@rambler.ru*

Promising for the practical implementation of the methodology of synthesis of composites such as carbon nanotube/magnetite was proposed. The structure, adsorption and magnetic properties of the materials have been investigated. A comparison of their properties with the characteristics of the activated carbon composites / magnetite was produced. It was shown that most of the values obtained for specific saturation magnetization of composites nanotube/magnetite ($27,6 \pm 2,5\% \text{ G}\cdot\text{cm}^3/\rho_{\text{comp}}$) there is higher than for the composite materials of activated carbon / magnetite ($5,1 \pm 2,5\% \text{ G}\cdot\text{cm}^3/\rho_{\text{comp}}$). Preferred orientation of magnetite particles relative to the surface of nanotubes was found.