

УДК 546.05[546.723\*722-31]-546.732-31

**О.В.Єленіч, С.О.Солопан, Ю.М.Трощенко, А.Г.Білоус****СИНТЕЗ СЛАБООГЛОМЕРОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК  
НА ОСНОВІ СПОЛУК  $Fe_3O_4$  ТА  $CoFe_2O_4$  З НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

Синтезовано нанорозмірні частинки сполук  $Fe_3O_4$  та  $CoFe_2O_4$  зі структурою шпінелі осадженням із неводних розчинів. В якості неводного середовища використано діетиленгліколь (DEG). Проведено кристалографічні, мікроскопічні та магнітні дослідження і зроблено аналіз впливу термічної обробки на розміри наночастинок.

*ВСТУП.* Нанокристалічні частинки сполук  $AFe_2O_4$  ( $A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ) із структурою шпінелі завдяки своїм цінним магнітним властивостям знаходять широке застосування в науці і техніці [1]. Особливий інтерес в останній час викликають дослідження, присвячені синтезу слабоагрегованих наночастинок, які можуть знайти використання в медицині [2]. Значна кількість опублікованих робіт по одержанню наночастинок ґрунтується на реакціях співосадження малорозчинних сполук із водних розчинів з подальшим термічним розкладом цих продуктів до оксидів [3—6]. Механізм таких реакцій складний та неконтрольований, він включає процеси зародження кристалів, їх росту, укрупнення або агрегації, що протікають одночасно. Останні не дозволяють отримати наночастинок з бажаними властивостями.

Як відомо, реакцію осадження можна проводити у водних та органічних розчинниках. Використання неводного розчинника, зокрема діетиленгліколю, може бути особливо вигідним при співосадженні різнорідних металів, що мають велику різницю рН значень у водних середовищах. Методика синтезу наночастинок в органічних розчинах відрізняється від осадження із водних розчинів можливістю контролювати ступінчатий характер процесу синтезу при одночасній стабілізації утворених наночастинок. При виборі такого розчинника як реакційного середовища для вихідних реагентів необхідно враховувати його фізико-хімічні властивості. Так, відомо, що діетиленгліколь володіє хорошими комплексоутворюючими властиво-

стями та залишається в рідкій фазі в діапазоні температур від  $-10$  до  $+245$  °С, отже, може бути використаним як реакційне середовище у широкому інтервалі температур [7—9]. Він характеризується достатньо високим значенням діелектричної проникності ( $\epsilon = 32$ ) для розчинення полярних неорганічних та деяких органічних речовин. Його особлива хелатуюча здатність, у порівнянні з іншим розчинником, який має подібну хелатуючу силу, наприклад, монобутиловим етером діетиленгліколя, при якому спостерігається швидке осадження гідроксидів [7], чи *N*-метилдіетаноламіном, при якому утворюються 11—16-нанометрові агрегати, що складаються із частинок 4—6 нм [9], протидіє утворенню гідроксидів-оксидів металів у розчинах, що містять стехіометричну кількість солі металу та гідроксиду натрію та продукують особливий механізм реакції з формуванням наночасток 2—10 нм [10]. Введення води в розчин викликає гідроліз хелатних сполук з утворенням гідроксидів-оксидів металів у залежності від температури практично із кількісним виходом. Структура присутніх у реакційному середовищі комплексів невідома, але є докази того, що координаційна сфера металу складається із депротонованих молекул діетиленгліколю та аніонів  $NO_3^-$  в якості лігандів.

Автори [7, 8] проводили синтез наночастинок з використанням неводного розчину діетиленгліколю. Це дозволило розділити в часі процеси зародження кристалів та їх укрупнення, а також дає можливість контролювати процес росту та впливати на агрегацію. Проте в літера-

турі залишаються невирішеними проблеми, що пов'язані із встановленням впливу природи вихідних реагентів на властивості наночастинок, які одержуються, проведенням систематичних досліджень та порівнянням характеристик властивостей сполук  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  зі структурою шпінелі.

Тому мета нашої роботи — синтез і дослідження властивостей слабоагрегованих наночасток сполук  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  із шпінельною структурою у неводному середовищі діетиленгліколю, де в якості вихідних реагентів застосовували нітрати металів.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** В якості вихідних реагентів у роботі використано:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — ч.д.а.;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — ч.д.а.;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — х.ч.;  $\text{NaOH}$  — ч.д.а.; діетиленгліколь (DEG) 99 %; олеїнова кислота 90 %.

Синтез зразків  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  проводили в атмосфері аргону. Розчиняли 2 ммоль відповідної солі металу ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та 4 ммоль  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  у 40 мл DEG і розмішували 10—20 хв. Паралельно підготували розчин 16 ммоль  $\text{NaOH}$  в DEG. Розчин луку прикапували до суміші солей ( $\text{A}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:2$  ( $\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}$ )) та розмішували 1—4 год, спостерігаючи зміну забарвлення кольорів від світлих до темних відтінків. Отриманий розчин піддавали термообробці 30—60 хв при 200—220 °С, досягаючи заданої температури за 1—1.5 год. При термічній обробці розчин ставав мутним і по закінченню реакції до реакційної суміші додавали олеїнову кислоту, розчинену в 20 мл DEG, перемішували 10—20 хв та припиняли нагрівання.

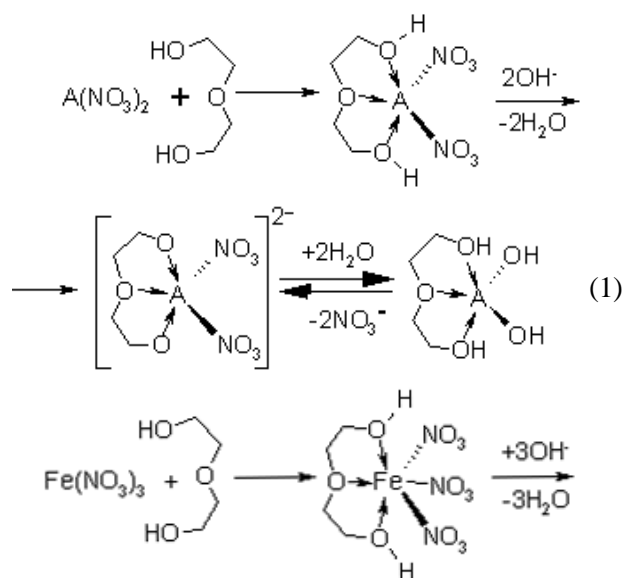
При охолодженні суміші спостерігали утворення чорного колоїдного розчину та дрібнодисперсної фази на дні колби. Використовуючи метод центрифугування, отримані наночастинки виділяли із розчину. Добутий твердофазний продукт промивали етанолом та сушили на повітрі. Одержували порошки масою ~ 0.45 г, що відповідає 80—90 % за виходом.

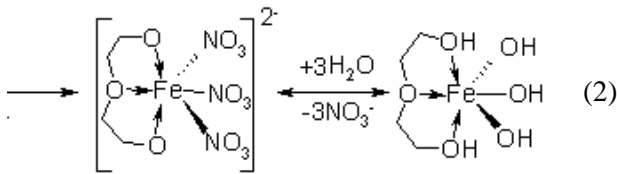
З допомогою спектроскопічного методу аналізу отримані наночастинки досліджували на присутність залишків олеїнової кислоти та діетиленгліколю після промивання порошоків етиловим спиртом. ІЧ-спектри знімали для порошоків, отриманих при 200 °С, на спектрометрі Specord-M31 в області 200—4000  $\text{cm}^{-1}$  (таблет-

ки з KBr). Досліджувані порошки аналізували з використанням рентгенівського фазового аналізу. Одержано дифракційні картини для синтезованих наночастинок при 200 °С (ДРОН-4,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до  $\pm 0.01^\circ$ ; час експозиції кожної точки складав 4 с). Параметри елементарної комірки визначали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда, використовуючи рентгенівські дані. Для визначення розмірів та морфології проводили електронно-мікроскопічні дослідження. Мікрофотографії знімали на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1230 (фірма JEOL, Японія). Для дослідження магнітних властивостей застосовували вібраційний магнітометр. Зразки пресували у таблетки та знімали петлі гістерезису при кімнатній температурі.

Механізм синтезу наночастинок феритів можна представити кількома простими схемами, які узгоджуються з літературними даними [7, 8]. При змішуванні розчину діетиленгліколю із розчинами вихідних металів  $\text{A}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) та  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  утворюються комплекси відповідних металів. У присутності луку відбувається послаблення O—H-зв'язків спиртових груп гліколя, внаслідок чого відщеплюються протони гідрогену, утворюючи аніонні комплекси металів у відповідності до реакцій (1)—(3).

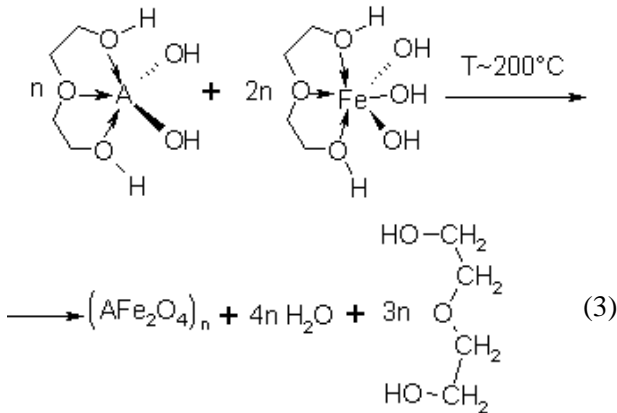
Інтенсивне розмішування та подальше прикапування розчину  $\text{NaOH}$  при кімнатній температурі приводить до початку реакції гідро-





лізу у присутності невеликої кількості води. Цей процес рівноважний і лише зміна температури впливає на зсув рівноваги реакції у бік одержання продукту реакції.

При підвищенні температури реакційної суміші зростає швидкість утворення зародків кристалізації. При досягненні температури системи 200 °С та витримуванні протягом деякого періоду відбувається рівномірне укрупнення наночастинок, що можна зупинити в будь-який момент, припинивши процес нагрівання:



На рис. 1, *a* показані результати ІЧ-спектроскопії нанопорошків феритів, отриманих після промивання абсолютним етанолом і висушених при 30—50 °С. В усіх спектрах спостерігаються дві широкі смуги поглинання  $\nu_1$  і  $\nu_2$  в межах 560 і 380  $\text{cm}^{-1}$ , що можуть бути віднесені до коливань Me—O зв'язків у тетра- і октаедричних позиціях кристалічної ґратки  $\text{AFe}_2\text{O}_4$ . Таке припущення узгоджується з [11], де дані смуги відповідають модам коливання Fe—O в катіонних підґратках кристалічної структури магнетиту.

Поряд із наведеними поглинаннями спостерігаємо сильні характеристичні смуги поглинання в області 1630—1650  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням карбоксианіону і вказують на присутність залишків олеїнової кислоти у нанопорошку після промивання спиртом [12]. Крім того, спостерігаються смуги погли-

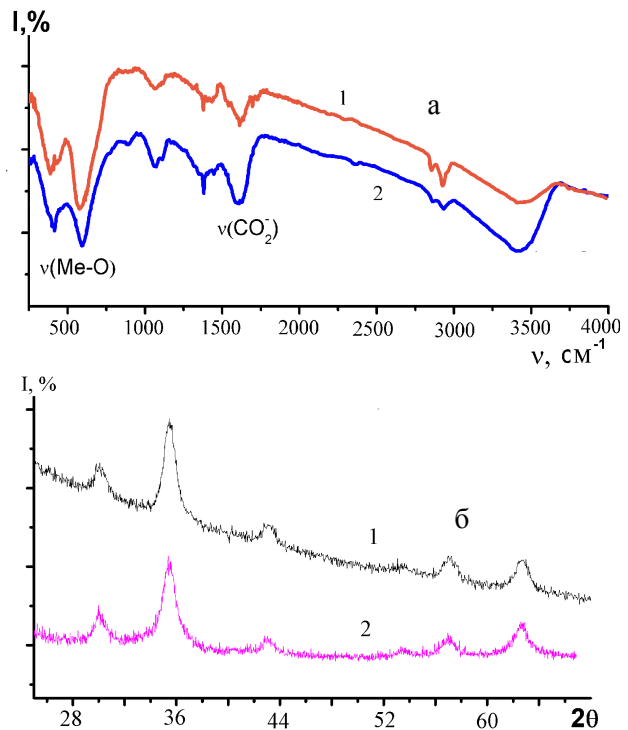


Рис. 1. ІЧ-спектри (*a*) і рентгенограми (*б*) нанопорошків феритів, отриманих з розчину діетиленгліколю при температурі ~200 °С: 1 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 —  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

нання в області 2924 ( $\nu_a$  C—H), 2853 ( $\nu_s$  C—H) і 1405 ( $\delta_s$  C—H)  $\text{cm}^{-1}$ , що відносяться до коливань карбонового ланцюга олеїнової кислоти [13].

Всі отримані зразки після висушування досліджували на присутність фази шпінелі  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  та наявність сторонніх домішок. Дані дифракції рентгенівських променів вказують на утворення структури шпінелі при температурі проведення синтезу 200—220 °С (рис. 1, *б*). Результати розрахунку параметрів елементарної комірки наночастинок сполук  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  показані в таблиці.

Для визначення розмірів синтезованих та прокалених при 900 °С феромагнітних наночастинок були проведені електронно-мікроско-

#### Параметри кристалічної ґратки та магнітні властивості синтезованих при 200 °С наночастинок

Наночастинка	$a$ , Å	$H$ , кА/м	$\sigma_s$ , Ам <sup>2</sup> /кг
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	8.363	4.4	18.8
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	8.1808	6.7	20.1

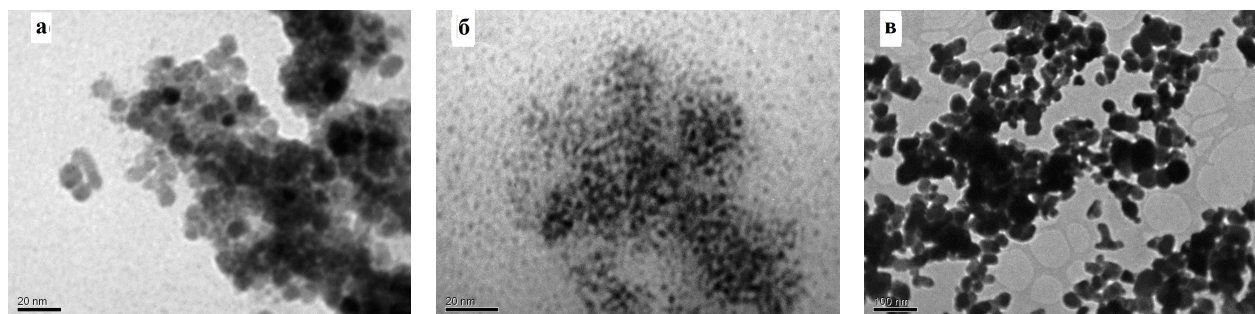


Рис. 2. Мікрофотографії нанорозмірних порошоків феритів, отриманих з розчину діегіленгліколю при температурі  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  (*a* —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; *б* —  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) та прокалених при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (*в* —  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

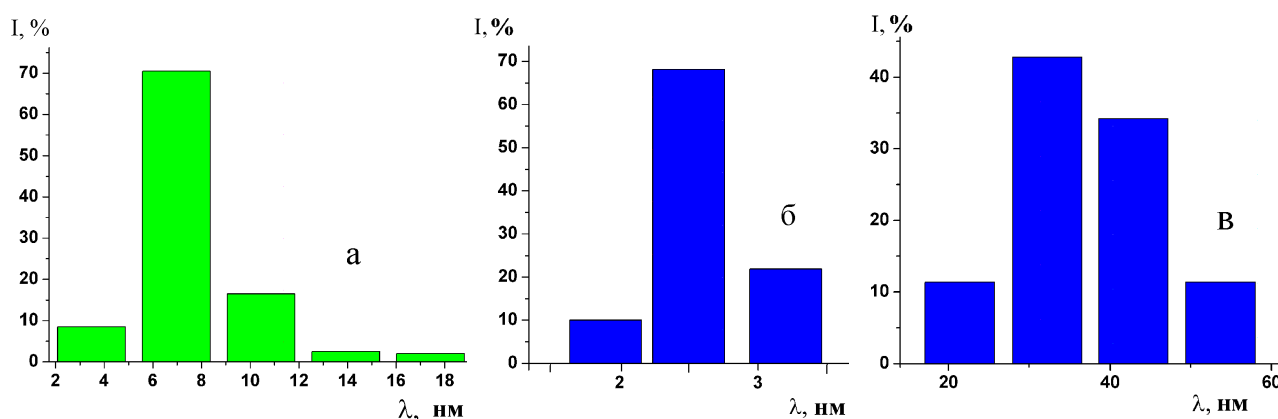


Рис. 3. Діаграми розподілення наночастинок за розмірами, синтезованих при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (*a* —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; *б* —  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) та прокалених при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (*в* —  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

підні дослідження, результати яких представлені на рис. 2. Виявилось, що частки, синтезовані при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , характеризуються вузьким інтервалом розподілу за розмірами (рис. 3). Переважна кількість наночастинок ( $65\text{--}70\%$ ) мають розміри  $2.5\text{--}8\text{ nm}$  (рис. 2). При підвищенні температури до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  спостерігається значний ріст розмірів наночастинок та їх укрупнення і злипання (рис. 2). При цьому переважна кількість ( $\sim 75\%$ ) наночастинок мають розміри  $25\text{--}50\text{ nm}$  (рис. 3).

На рис. 4 представлені магнітні властивості досліджених нанопорошків, синтезованих при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Розраховані величини магнітного насичення та коерцитивної сили показані в таблиці. Результати дослідження показали, що синтезовані наночастинок характеризуються малими значеннями намагніченості насичення ( $\sigma_s$ ) та коерцитивної сили ( $H$ ).

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, нами синтезовані слабоагреговані наночастинок сполук  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

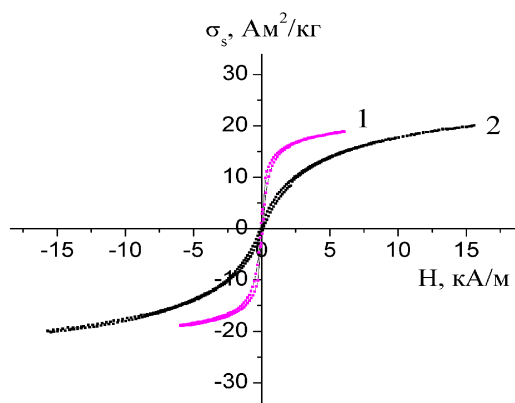


Рис. 4. Залежність намагніченості насичення від магнітного поля для сполук  $\text{AFe}_2\text{O}_4$ , синтезованих з неводних розчинів: 1 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 —  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  із структурою шпінелі з неводних розчинів з використанням нітратів металів в якості вихідних реагентів. Проведені кристалографічні дослідження, які показали, що отримані при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  наночастинок є кристалічними і ха-

рактизуються однофазною шпінельною структурою. Наночастинки мають вузький інтервал розподілу за розмірами (50—70 %), порядку 4—8 нм. При підвищенні температури (до 900 °С) спостерігається ріст наночастинок до 25—70 нм. Результати дослідження магнітних властивостей вказують на малі значення намагніченості насичення та коерцитивної сили отриманих наночастинок.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовані нанорозмерні частини спінелі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  з структурою шпінелі осаждением из неводных растворов. В качестве неводной среды использован диэтиленгликоль (DEG). Проведены кристаллографические, микроскопические и магнитные исследования и сделан анализ влияния термической обработки на размеры наночастиц.

**SUMMARY.** In this study we have synthesized nanoscale particles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  compound with spinel structure by precipitation of oxides from nonaqueous solutions. As a nonaqueous medium used diethylene glycol (DEG). We have investigated crystallographic, microscopic and magnetic features of synthesized particles. Analysis of the influence of heat treatment have been performed on the nanoparticles size.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ  
Інститут магнетизму МОН НАН України, Київ

Надійшла 22.12.2011

УДК 661.898+543.48+543.429.23

**А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, В.И.Пехньо, Г.Б.Толсторожев, И.В.Скорняков**

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) С МЕТИЛЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ\***

Методом рН-потенциометрии, электронной и ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии исследовано комплексобразование  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  с метилендифосфоновой кислотой (МДФ,  $\text{H}_4\text{L}$ ) в водных растворах с соотношением металл:лиганд 1:1 и 1:2 при физиологической концентрации хлорид-ионов (0.15 моль/л КСl). Рассчитаны константы образования анионных комплексов состава  $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$  ( $\lg\beta = 23.23$  (0.1)) и  $[\text{PdLC}_2]^{4-}$  ( $\lg\beta = 17.97$  (0.08)). Установлено, что в образовавшихся комплексах эквимолярного состава молекула МДФ координирована к палладию (II) бидентатно атомами кислорода двух фосфоновых групп с замыканием шестичленного цикла  $[\text{PdOPCPO}]$ .

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований (проект Ф 41.3/013.)

© А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, В.И.Пехньо, Г.Б.Толсторожев, И.В.Скорняков, 2012

## ЛІТЕРАТУРА

1. Gubin S.P. Magnetic Nanoparticles. -Weinheim: Wiley-VCH, 2009. -P. 466.
2. Kashevsky B.E., Agabekov V.E., Kashevsky S.B. et al. // Particuology. -2008. -6. -P. 322—333.
3. Jian Li, Dalin Dai, Baogang Zhao et al. // J. Nanoparticle Res. -2002. -4. -P. 261—264.
4. Wanga J., Lina Y. // J. Alloys and Compounds. -2008. -450. -P. 532—539.
5. Iida Hironori, Kosuke Takayanagi, Takuya Nakanishi, Tetsuya Osaka // J. Colloid and Interface Science. -2007. -314. -P. 274—280.
6. Kandasamy Velmurugana, Vellaiyappan Sangli Karuppanan Venkatachalapathy, Sechassalom Sendhilkathan // Materials Res. -2010. -13, № 3. -P. 299—303.
7. Caruntu D., Remond Y., Chou N.H. et al. // Inorg. Chem. -2002. -41. -P. 6137—6146.
8. Goloverda G., Jackson B., Kidd C., Kolesnichenko V. // J. Magn. Magn. Mater. -2009. -321. -P. 1372—1376.
9. Caruntu D., Caruntu G., Chen Y. et al. // Chem. Mater. -2004. -16. -P. 5527—5534.
10. Feldmann C., Jungk H.-O. // Angew. Chem., Int. Ed. -2001. -40. -P. 359.
11. Dong Q., Kumada N. // J. Ceram. Soc. Japan. -2009. -117, № 8. -P. 881—886.
12. Lan Q. // J. Coll. Interface Science. -2007. -310. -P. 260—269.
13. Lee S.Y., Harris M.T. // Ibid. -2006. -293. -P 401.