

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

П.П. Горбик<sup>1</sup>, Н.В. Абрамов<sup>1</sup>, А.Л. Петрановская<sup>1</sup>, М.П. Турелик<sup>1</sup>,  
Е.В. Филиппчук<sup>1</sup>, Е.И. Оранская<sup>1</sup>, А.А. Кончиц<sup>2</sup>, Ю.Б. Шевченко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, afourkin@gmail.com

<sup>2</sup>Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва

Национальной академии наук Украины  
просп. Науки, 41, Киев, 03028, Украина

<sup>3</sup>Институт ядерных исследований Национальной академии наук Украины  
просп. Науки, 47, Киев, 03680, Украина

*Синтезированы магниточувствительные коллоидные системы на основе магнетита, стабилизированного олеатом натрия и дополнительно модифицированного полиэтиленгликолем. Методами рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии коллоиды охарактеризованы как полидисперсии, состоящие из частиц размерами от 2 до 22 нм (максимум распределения ~ 7,5 нм). Методом вибрационной магнитометрии изучены магнитные характеристики нанокмозитов в зависимости от их архитектуры, наличия на поверхности ионов [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> или Gd<sup>3+</sup>.*

### Введение

Магнитные жидкости – коллоидные системы, в которых в качестве дисперсной фазы (ДФ) выступают ферро- или ферритмагнитные частицы, а в роли дисперсионной среды – жидкости. Частицы ДФ в магнитных жидкостях совершают броуновское движение и не осаждаются. Для предотвращения коагуляции частицы обычно модифицируют поверхностно-активным веществом (ПАВ). Размер частиц стабильных коллоидов составляет ~10 нм [1].

Современные нанотехнологии позволяют создавать на основе магнитных наночастиц уникальные средства для медицины и биологии [2–4]. 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 в области диагностики и терапии онкозаболеваний. Фиксация и депонирование носителей лекарственных препаратов магнитным полем в области опухоли [5, 6] дает возможность значительно уменьшить их общую терапевтическую дозу, а использование локальной гипертермии позволяет проводить терапию онкозаболеваний без применения химических препаратов. Магнетит характеризуется низкой токсичностью, высоким уровнем мутагенной безопасности, отсутствием негативных реакций организма при внутривенных, внутриартериальных и внутримышечных введениях магниточувствительного коллоида [7]. Кроме того, на основе нанодисперсного магнетита могут быть синтезированы магнитоуправляемые композитные терапевтические агенты для нейтронозахватной терапии [8].

Устойчивость суспензий ферромагнитных жидкостей характеризуется отсутствием агрегации твердых частиц с последующим их выделением в отдельную фазу при действии сильного магнитного или гравитационного поля. Ферромагнитные

жидкости теряют магнитные свойства при температуре Кюри, которая зависит от химического состава магнитных частиц, природы поверхностно-активного вещества и несущей жидкости. ПАВ препятствуют агрегации частиц в кластеры, которые вследствие высокой массы не могут удерживаться в коллоидном состоянии за счет броуновского движения. Молекулы ПАВ характеризуются полярной молекулярной структурой «голова – хвост», один из концов принимает участие в адсорбции на поверхности частицы, в то время как другой взаимодействует с молекулами жидкой фазы. Таким образом формируются, соответственно, обычная или обратная мицеллы вокруг частицы, стерически препятствующие агрегации ДФ.

Хотя использование ПАВ является целесообразным для пролонгирования времени осаждения частиц ферромагнитной жидкости, они могут существенно снижать магнитные свойства. Добавление ПАВ (или других посторонних веществ) уменьшает плотность упаковки ферромагнитных частиц, тем самым уменьшая ее вязкость.

Одними из наиболее перспективных и широко применяемых в онкологии лекарственных средств являются препараты на основе комплексов платины. Именно поэтому исследование процессов адсорбции данного типа химических структур на поверхность магнитоуправляемого носителя, а также влияние ионов платины на магнитные свойства нанокompозита является актуальным и перспективным направлением при создании новой формы лекарственного препарата.

Гадолинию свойственно наивысшее из всех химических элементов значение сечения захвата тепловых нейтронов. Наличие в наночастицах ионов гадолиния и железа позволяет использовать их в качестве агентов нейтронозахватной терапии, а также эффективных компонентов комбинированной диагностики в ЯМР томографии. Этим обусловлена необходимость исследования влияния гадолиний-ионов в составе нанокompозита на магнитные характеристики коллоидных систем. Результаты исследований могут быть использованы для создания новейших рентгеноконтрастных, сорбционных и транспортных средств, а также повышения эффективности магнитной гипертермии.

Цель настоящей работы – синтез и изучение магниточувствительных ферроколлоидных жидких систем, перспективных для использования в медицине и биологии.

## Материалы и методы

Синтез магнетита осуществляли жидкофазным способом, основанном на соосаждении солей двух- и трехвалентного железа водным раствором аммиака. Для проведения реакции 5 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $C = 0,09$  моль/л) и 10 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $C = 0,185$  моль/л) были растворены в 200 мл дистиллированной воды. Профильтрованный раствор прикапывали к 50 мл 25%-ного раствора гидроксида аммония. Содержимое колбы размещали на магнитной мешалке. Синтезированный осадок магнетита отделяли в поле постоянного магнита и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Синтез проведен аналогичным образом при различных фиксированных температурах реакционного раствора от 20 до 50 °С.

Синтез магнитной жидкости взаимодействием олеата натрия (ол. Na) с нанодисперсным магнетитом проведен при температуре 80 °С в динамическом режиме в течение 1 ч. Полученную магнитную жидкость ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}$ ) на основе магнетита ( $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,003$  г/мл) дополнительно модифицировали полиэтиленгликолем (ПЭГ-2000) из расчета 10% на массу. Модифицированную магнитную жидкость ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}/\text{ПЭГ}$ ) синтезировали в динамическом режиме в течение 3 ч. Дополнительно для части образцов проведена процедура диализа против 3 л дистиллированной воды.

Адсорбция  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  на поверхность наночастиц коллоидного раствора магнетита проведена для систем:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na/ПЭГ}$ . Для этого готовили растворы  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  с концентрацией 1 мг/мл. Адсорбция осуществлялась в динамическом режиме из раствора  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  ( $V = 0, 5$  мл,  $C = 1$  мг/мл) на поверхность частиц магнитной жидкости ( $V = 5$  мл,  $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 3$  мг/мл) в течение 4 ч при комнатной температуре.

Допирование поверхности магнетита ионами гадолиния осуществляли с помощью соли нитрата гадолиния. К раствору смеси солей двух- и трехвалентного железа (1М : 2М) добавляли 1М раствор  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ , тщательно перемешивали, нагревали до 80 – 90 °С и медленно осаждали раствором аммиака. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до  $\text{pH} = 7$ , высушивали при комнатной температуре. Синтезированы образцы с удвоенным содержанием соли гадолиния. Синтезированные композиты стабилизировали олеатом натрия и модифицировали, получали коллоидные растворы нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/ 2 \text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошковой дифрактометрии на автоматизированном приборе ДРОН–УМ1 с геометрией съемки по Бреггу–Брентано в излучении  $\text{Co K}_\alpha$  линии анода ( $\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$ ) с Fe-фильтром в отраженном пучке. Значения среднего размера областей когерентного рассеяния или кристаллитов оксидов железа [9] были рассчитаны по методике [10], основанной на уравнении Шеррера [11]. Согласно уравнению в предположении, что все зёрна являются сферическими,  $D_{\text{РФА}} = 1,33\lambda/d(2\theta)\cdot\cos \theta$ , где  $\lambda$  – длина волны излучения,  $d(2\theta)$  – уширение дифракционной линии.

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. Удельную поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) образцов определяли по термодесорбции азота на приборе KELVIN 1042 фирмы «COSTECH Instruments».

Намагниченность образцов измеряли с помощью вибрационного магнитометра на частоте 228 Гц при комнатной температуре. Описание установки и методика измерений изложены в [12]. Образцами для исследований служили сухие размагниченные полидисперсные материалы. Для сравнения использовали никелевый образец и наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (98 %) производства фирмы «Nanostructured & Amorphous Materials Inc.», USA.

ЭПР-измерения проводили в интервале температур 40–300 К с помощью спектрометра ЭПР Radiopan SE/X-2244 X-диапазона ( $\nu \pm 9,4 \text{ GHz}$ ) с модуляцией магнитного поля 100 кГц. Точность измерений g-фактора составляла  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ . Точность определения концентрации спинов для парамагнитных сигналов  $\pm 50\%$ .

## Результаты и обсуждение

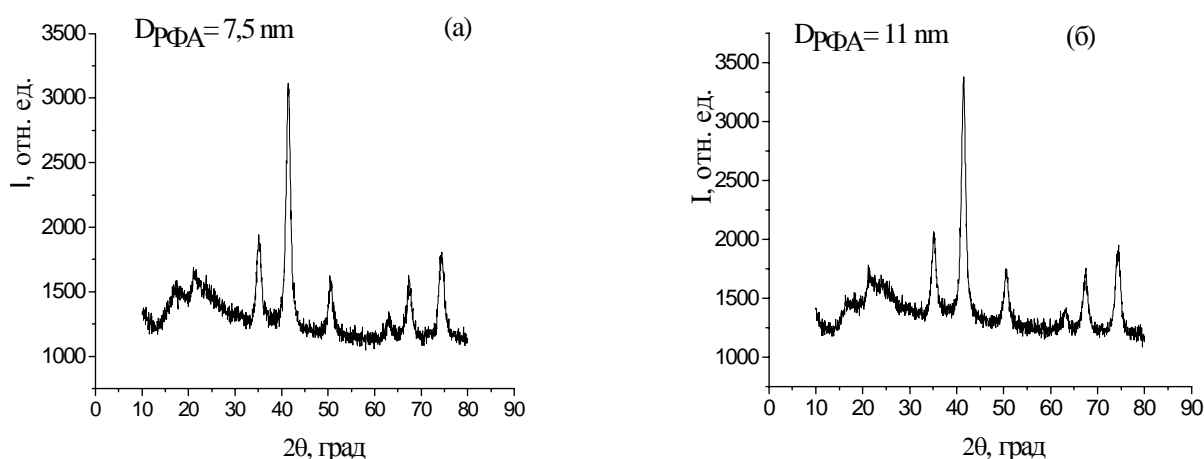
В работе [13] реакцию Элмора проводили при комнатной температуре при различных фиксированных значениях молярной концентрации ионов Fe (молярное отношение  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ ) от 0,05 до 0,25 М и получали частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  среднего размера от  $10,0 \pm 2,8$  до  $14,6 \pm 3,2$  нм. Нами получены частицы среднего размера от  $7,2 \pm 1,0$  до  $11,1 \pm 1,0$  нм при концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+} = 0,09 \text{ M}$  и  $\text{Fe}^{3+} = 0,18 \text{ M}$  и фиксированных температурах реакционного раствора от 20 до 50 °С. Значение удельной площади поверхности составляло  $\sim 140 \text{ м}^2/\text{г}$ . Дифрактограммы и средний размер кристаллитов представлены на рис.1.

В исследованной области размеров частицы магнетита при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии. Магнитный момент частицы спонтанно переориентируется вдоль лёгких осей намагничивания под влиянием тепловой энергии,

а время установления теплового равновесия частицы характеризуется временем неелевской релаксации. Ансамбль частиц, находящихся в суперпарамагнитном состоянии, имеет безгистерезисный вид кривой перемагничивания и, следовательно, нулевые значения коэрцитивной силы ( $H_c$ ) и остаточной намагниченности ( $M_r$ ). Экспериментально показано [14], что такими свойствами обладает монодисперсия частиц магнетита размером  $\sim 16$  нм.

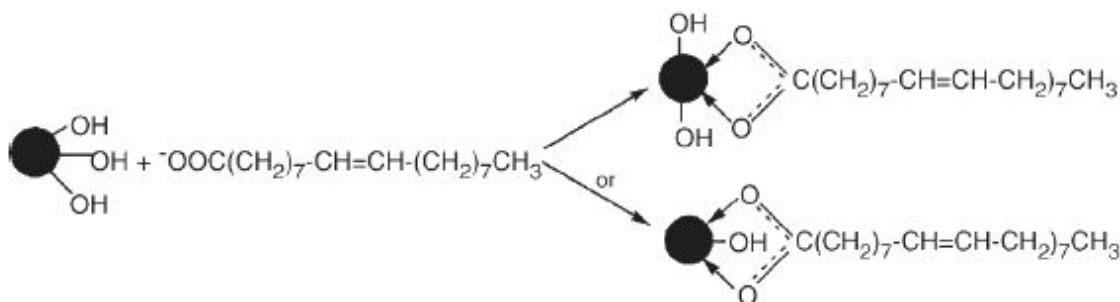
Малое значение  $M_r$  частиц магнетита важно для медико-биологических применений, например при транспорте лекарственных препаратов по кровеносным сосудам малого диаметра, в которых крайне нежелательна агрегация частиц. С другой стороны, для эффективного удержания частицы магнитным полем, её размеры и значения удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ) не должны быть малыми, поскольку сила, обусловленная приложенным внешним насыщающим магнитным полем и удерживающая носитель в кровотоке, пропорциональна его объему, градиенту поля и значению  $\sigma_s$ . Условия транспорта магнитных носителей по кровеносным сосудам и удержания их магнитным полем детально проанализированы [6].

Дифракционный метод чувствителен к размеру областей когерентного рассеяния дифрагирующего излучения. В случае очень малых частиц (1-2 нм) этими областями являются центральные области частицы, а не сильно искаженные приповерхностные слои [9]. Поэтому значения  $D_{PFA}$  могут быть меньше значений  $D_{ПЭМ}$ .



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов магнетита, синтезированных жидкофазным способом при температуре 20 (а) и 50 °С (б).

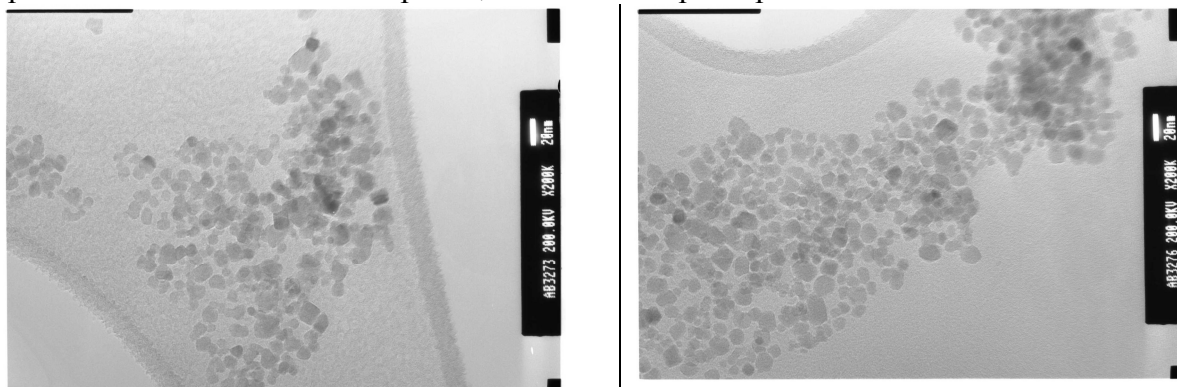
С целью получения магнитной жидкости и предотвращения агрегации нанодисперсных частиц их поверхность стабилизировали олеатом натрия ( $C_8H_{17}CH = CH(CH_2)_7CO - ONa^+$ ).



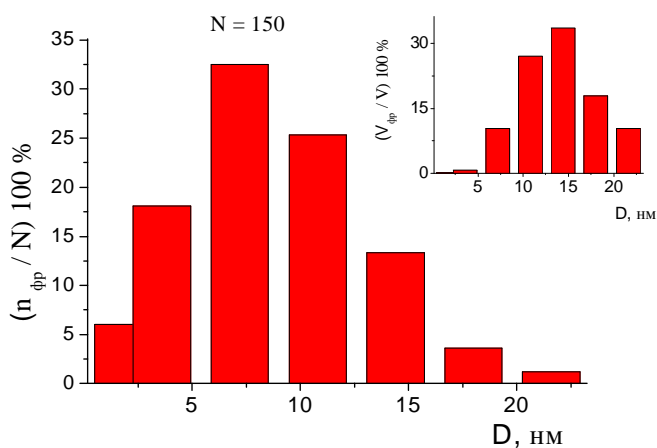
Молекулы олеата натрия связываются с атомами железа через гидроксильную группу. Расстояние между молекулами олеата натрия составляет  $0,36 \text{ нм}^2$  [15]. Полученная магнитная жидкость представляет собой коллоидную систему, в которой частицы

магнетита в полярной дисперсионной среде стабилизированы двойным слоем молекул олеата натрия.

Изображения высушенной магнитной жидкости (рис. 2) были статистически обработаны. Полученные распределения частиц по размерам и объемам (рис. 3) позволяют охарактеризовать синтезированную магнитную жидкость как полидисперсию, состоящую из частиц магнетита с поверхностным слоем олеата натрия размерами от 2 до 23 нм при максимальном содержании (22 %) частиц размера (5,9 – 8,5 нм). Количество частиц размера 13,2–15,7 нм составляет ~ 9 %, однако они занимают наибольший (~ 35 %) объем дисперсии (рис. 3, вставка). На частицы размера 17–19 нм приходится 18 % объема материала, а на частицы размера 20–23 нм - 10 %.



**Рис. 2.** ПЭМ изображения синтезированных при температуре ~ 293 К наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, стабилизированных олеатом натрия.



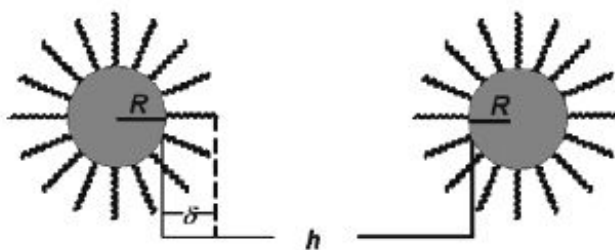
**Рис. 3.** Распределение фракций наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, стабилизированных олеатом натрия по размеру и объему (вставка) в ансамбле N=150.

Распределение частиц по размерам в полидисперсии приближается к логарифмически-нормальному:

$$f(\ln d) = \frac{1}{\sigma_{\ln d} \sqrt{2\pi}} e^{-[\ln d - M(\ln d)]^2 / 2\sigma_{\ln d}^2}, \quad (1)$$

где  $\ln d$  и  $M(\ln d)$  – соответственно логарифм диаметра и наиболее вероятный логарифм диаметра (математическое ожидание) частицы,  $\sigma_{\ln d}$  – среднеквадратическое отклонение логарифма размера от среднего значения.

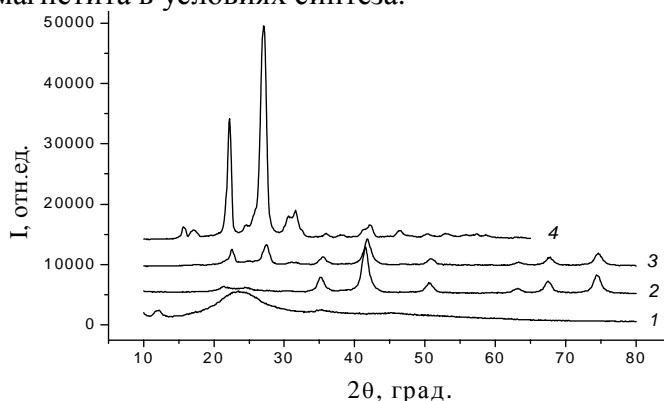
Исследованы ансамбли частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , предварительно стабилизированных олеатом натрия и модифицированных ПЭГ-2000 (рис. 4). Модифицирование поверхности наночастиц полиэтиленгликолем проводили по вышеописанной методике с целью повышения стабильности магнитной жидкости, уменьшения агрегации частиц. Кроме того, при использовании магнитной жидкости в биологической среде наличие полимерных цепей эффективно препятствует адсорбции различных биомолекул на поверхность нанокompозита, в том числе их агглютинации активными агентами, входящими в состав крови. Очистка синтезированных магнитных жидкостей осуществлялась диализом против 3л воды.



**Рис. 4.** Схематическое изображение модели нанокompозита типа ядро – ПЭГ-оболочка.

Иммобилизация  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  -ионов проведена в системах:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}/\text{ПЭГ}$ .

Дифрактограммы образцов стабилизирующего и модифицирующего агентов и высушенных магнитных жидкостей представлены на рис. 5. Присутствие на дифрактограммах магнетита (кривые 2, 3) пиков, относящихся к фазам  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS № 88-315), аморфного олеата Na и ПЭГ (JCPDS № 50-2158) подтверждает сохранение фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и образование стабилизирующей фазы олеата Na и ПЭГ в составе модифицированного магнетита в условиях синтеза.

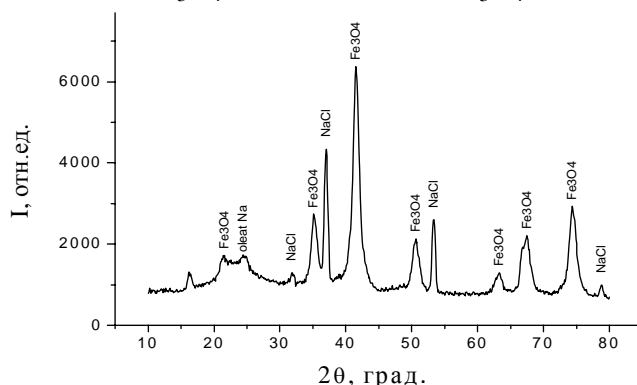


**Рис. 5.** Дифрактограммы олеата натрия (1), магнетита, стабилизированного олеатом натрия (2), магнетита, стабилизированного и дополнительно модифицированного ПЭГ-2000 (3), ПЭГ-2000 (4).

Нанесение комплексов платины на магнетит, стабилизированный олеатом натрия, не приводит к изменению фазового состава нанокompозита, что следует из анализа дифрактограммы, приведенной на рис.6. В связи с отсутствием пиков от кристаллической фазы комплексов платины можно предположить, что они находятся в аморфном или высокодисперсном состоянии. Наличие дифракционных пиков NaCl объясняется использованием в синтезе физиологического раствора.

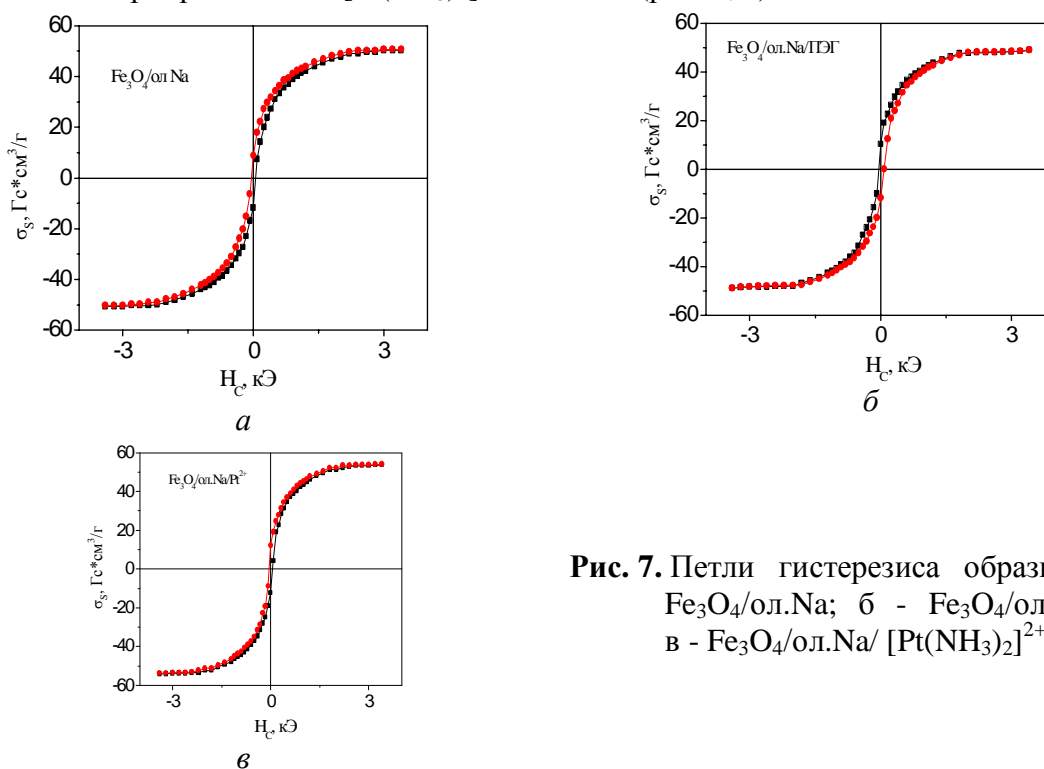
Нами изучена зависимость магнитных характеристик от архитектуры нанокompозита, адсорбированных  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  -ионов и содержания  $\text{Gd}^{3+}$ -ионов. Исследовано также влияние концентрации ПЭГ и диализа на магнитные и размерные

характеристики коллоидных систем  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na/ПЭГ}$  (табл. 1), концентрации ионов  $\text{Pt}^{2+}$  и диализа (табл. 2), концентрации  $\text{Gd}^{3+}$ -ионов на магнитные и размерные характеристики систем  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}/\text{олеат Na}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{Gd}/\text{олеат Na}$  (табл. 3).



**Рис. 6.** Дифрактограмма магнетита, стабилизированного олеатом натрия, с адсорбированными  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -ионами.

Измерены петли гистерезиса (полевые зависимости удельной намагниченности  $\sigma = M/\rho$ , где  $M$  и  $\rho$  – намагниченность и плотность, соответственно) частиц магнетита, модифицированного различными полимерами [16]. Значение коэрцитивной силы ( $H_c$ ) зависит от размеров и формы частиц магнетита, а также от силы магнитного взаимодействия между ними. В большинстве случаев взаимодействие между частицами приводило к уменьшению  $H_c$ . Наличие гистерезиса образцов объясняется тем, что значительный объём ансамбля частиц магнетита занимают частицы размера большего, чем суперпарамагнитный предел для частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при комнатной температуре. Можно предположить, что после химического модифицирования, размеры стабилизированных частиц магнетита и закон их распределения по размерам не изменяется. На рис. 7 представлены петли гистерезиса частиц магнетита, стабилизированного олеатом натрия (рис. 7, а), стабилизированного олеатом натрия и модифицированного ПЭГ (рис. 7, б) и частиц с адсорбированными  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -ионами (рис. 7, в).



**Рис. 7.** Петли гистерезиса образцов: а -  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}$ ; б -  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na/ПЭГ}$ ; в -  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ .

Массовую концентрацию в ансамбле частиц магнетита, стабилизированных олеатом натрия ( $C_{Fe_3O_4}^{масс}$ ) находили как отношение удельных намагниченностей насыщения стабилизированных ( $\delta_s^{стаб}$ ) и исходных ( $\delta_s^{Fe_3O_4}$ ) частиц:  $C_{Fe_3O_4}^{масс} = \delta_s^{Fe_3O_4} / \delta_s^{стаб}$ . Расчёт, основывающийся на геометрических моделях, показывает, что толщина слоя олеата натрия на поверхности большинства исследованных частиц составляет  $\sim 1$  нм. Массовую концентрацию частиц магнетита, стабилизированных олеатом натрия в ансамбле частиц, модифицированных ПЭГ ( $C_{масс} Fe_3O_4/ол. Na$ ) находили, как отношение удельных намагниченностей насыщения модифицированных ( $\delta_s^{мод}$ ) и стабилизированных ( $\delta_s^{стаб}$ ) частиц:  $C_{Fe_3O_4}^{масс} / ол. Na = \delta_s^{мод} / \delta_s^{стаб}$ .

В табл. 1, 2 приведены значения  $H_c$ ,  $\sigma_s$ , величины относительной остаточной намагниченности  $M_r/M_s$ , а также массовые концентрации исходного магнетита и магнетита, стабилизированного олеатом натрия в синтезированных ансамблях наночастиц систем  $Fe_3O_4/ол. Na$  и  $Fe_3O_4/ол. Na/ПЭГ$ . Представлены значения среднего размера частиц в образцах, рассчитанные с помощью формулы Шеррера по данным РФА ( $D_{РФА}$ ). Магнитные характеристики исходного магнетита даны для азотной и комнатной температуры.

**Таблица 1.** Влияние концентрации ПЭГ и диализа на магнитные и размерные характеристики коллоидных систем  $Fe_3O_4/ол. Na$  и  $Fe_3O_4/ол. Na/ПЭГ$

№	Материал	T, К	$H_c$ , Э	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /г	$M_r/M_s$	$C_{Fe_3O_4}^{масс}$ , %	$D_{РФА}$ , нм
1	$Fe_3O_4$	90	88,8±0,5	72,0±0,2	0,20	100	7,5 ( $T_{син}=293$ К)*
		293	54,0±0,5	54,2±0,2	0,19	100	11,0 ( $T_{син}=323$ К)
2	$Fe_3O_4/ол. Na$	293	56,0	50,7	0,16	94	10,5
3	$Fe_3O_4/ол. Na$ +диализ	293	50,0	51,6	0,17	95	10,5
4	$Fe_3O_4/ол. Na$ +18мг ПЭГ	293	50,0	48,9	0,08	90	10,7
5	$Fe_3O_4/ол. Na$ +18мг ПЭГ + диализ	293	50,0	49,5	0,09	91	10,7
6	$Fe_3O_4/ол. Na$ +36мг ПЭГ	293	50,0	45,2	0,11	84	10,7
7	$Fe_3O_4/ол. Na$ +180мг ПЭГ	293	50,0	25,5	0,11	47	12,5
8	$Fe_3O_4/ол. Na$ +360мг ПЭГ	293	50,0	24,8	0,11	46	13,7

Увеличение концентрации ПЭГ в композитах ведёт к уменьшению их удельной намагниченности насыщения и, следовательно, уменьшению концентрации магнетита в композите. Процесс диализа способствует увеличению концентрации магнетита и, соответственно, удельной намагниченности в системе  $Fe_3O_4/ол. Na$  (обр. 2) и  $Fe_3O_4/ол. Na/ПЭГ$  (обр. 4) (табл. 1).

Согласно полученным экспериментальным данным наблюдается увеличение намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ) и относительной остаточной намагниченности ( $M_r/M_s$ ) образцов при адсорбции малых количеств (0,5 мг)  $[Pt(NH_3)_2]^{2+}$ -ионов. При увеличении концентрации  $[Pt(NH_3)_2]^{2+}$ -ионов (1,5 мг),  $\sigma_s$  композита уменьшаются (табл. 2, обр. 5). Этот эффект проявляется в обеих системах –  $Fe_3O_4/ол. Na$  и  $Fe_3O_4/ол. Na/ПЭГ$ . Можно предположить, что малые ферромагнитные частицы имеют две спиновые подсистемы, образованные атомами, находящимися на поверхности и в объёме частиц [17]. Не



исключена возможность влияния атомов Pt на спиновую подсистему частицы, связанную с поверхностными атомами магнетита таким образом, что намагниченность частицы возрастает.

**Таблица 2.** Влияние концентрации ионов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  и диализа на магнитные и размерные характеристики систем  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na/ПЭГ}$

№	Материал	$H_c, \text{Э}$	$\sigma_s, \text{Гс}, \text{см}^3/\text{г}$	$M_r/M_s$	$C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{масс}}, \%$	$D_{\text{PФА}}, \text{нм}$
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$54,0 \pm 0,5$	$54,2 \pm 0,2$	0,19	-	11,0 ( $T_{\text{син}}=323\text{К}$ )
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}$	56,0	50,7	0,16	94	10,5
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}+0,5\text{мг } [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	50,0	54,1	0,11	~100	10,5
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}+0,5 \text{ мг } [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ + диализ	50,0	54,3	0,13	~100	10,6
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}+1,5\text{мг } [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	50,0	43,9	0,13	81	10,5
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na/ПЭГ} +0,5\text{мг } [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	50,0	51,8	0,09	96	10,7
7	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na/ПЭГ} +0,5\text{мг } [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ + диализ	50,0	52,7	0,11	97	10,8

Синтезированы и исследованы Gd-содержащие наноконпозиты магнетит/оксид гадолиния со структурой ядро/оболочка. В табл. 3 приведены магнитные характеристики коллоидных систем магнетита, допированного 1М и 2М ионами гадолиния, а также феррита гадолиния, полученного при отжиге образца при 1000 °С. Магнитные характеристики и массовые концентрации представлены для двух систем:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{ол. Na}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{ол. Na/ПЭГ}$ .

**Таблица 3.** Влияние концентрации  $\text{Gd}^{3+}$  -ионов на магнитные и размерные характеристики систем  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{ол. Na}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/2 \text{ Gd}_2\text{O}_3/\text{ол. Na}$

№	Материал	$H_c, \text{Э}$	$\sigma_s, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$	$C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{масс}}, \%$	$C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{об}}, \%$	$\delta, \text{нм}$	$M_r/M_s$	$D_{\text{PФА}}, \text{нм}$
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$55,0 \pm 0,5$	$54,2 \pm 0,2$	100	100	0	0,19	11,0 ( $T_{\text{син}}=323 \text{ К}$ )
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$	106,5	33,0	61	44	1,9	0,47	13,8
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4/ 2 \text{ Gd}_2\text{O}_3$	227,9	15,2	28	16	5,0	0,26	15,9
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{ол. Na}$	106,5	33,7	62			0,41	13,9
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4/ 2 \text{ Gd}_2\text{O}_3 / \text{ол. Na}$	227,9	15,8	29			0,23	16,0
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{ол. Na/ПЭГ}$	106,5	33,7	90			0,37	13,9
7	$\text{Fe}_3\text{O}_4/ 2 \text{ Gd}_2\text{O}_3/\text{ол. Na/ПЭГ}$	227,5	15,9	89			0,18	16,1
8	$\text{GdFeO}_3$	144,00	2,6	-			0,44	10,7

Значение коэрцитивной силы зависит от размеров, формы частиц магнетита, а также от силы магнитного взаимодействия между ними. Увеличение коэрцитивной силы ансамбля частиц магнетита с удвоенным количеством ионов гадолиния (табл. 3, обр. 3)

можно объяснить тем, что расстояние между ферромагнитными ядрами частиц возрастает по сравнению с расстоянием между ядрами магнетита, модифицированных одинарным количеством ионов гадолия (табл. 3, обр. 2).

Для определения геометрических параметров частиц ансамбли моделировали сферами, состоящими из ядра магнетита диаметра  $d$ , окружённого оболочкой оксида гадолия толщиной  $\delta$ . Массовую концентрацию магнетита в ансамбле ( $C_{Fe_3O_4}^{масс}$ ) находили, как значение отношения удельной (на единицу массы) намагниченности насыщения модифицированных  $\sigma_s^{Fe_3O_4+Gd(OH)_3}$  и  $\sigma_s^{Fe_3O_4}$  исходных частиц:

$$C_{Fe_3O_4}^{масс} = \frac{\sigma_s^{Fe_3O_4+Gd(OH)_3}}{\sigma_s^{Fe_3O_4}}, \quad (2)$$

Объёмную концентрацию магнетита в ансамбле ( $C_{Fe_3O_4}^{об}$ ) вычисляли по формуле:

$$C_{Fe_3O_4}^{об} = \left[ 1 + \left( \frac{\rho_{Fe_3O_4}}{\rho_{Gd(OH)_3}} \right) \times \left( \frac{1}{C_{Fe_3O_4}^{масс}} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

где  $\rho_{Gd(OH)_3}$  – плотность аморфной фазы  $Gd(OH)_3$  на поверхности частицы магнетита.

Плотность магнетита относится к плотности  $Gd(OH)_3$  как  $\sim 2:1$ . Тогда  $C_{Fe_3O_4}^{об}$  в ансамбле частиц магнетита, модифицированных одинарным количеством ионов гадолия (табл. 3, обр. 2) равна  $\sim 0,44$ , а  $C_{Fe_3O_4}^{об}$  в ансамбле частиц магнетита, модифицированных удвоенным количеством ионов гадолия (табл. 3, обр. 3) –  $\sim 0,16$ .

Толщину слоя  $Gd(OH)_3$  на ядре магнетита находили по формуле:

$$\delta = \frac{d}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt[3]{C_{Fe_3O_4}^{об}}} - 1 \right]. \quad (4)$$

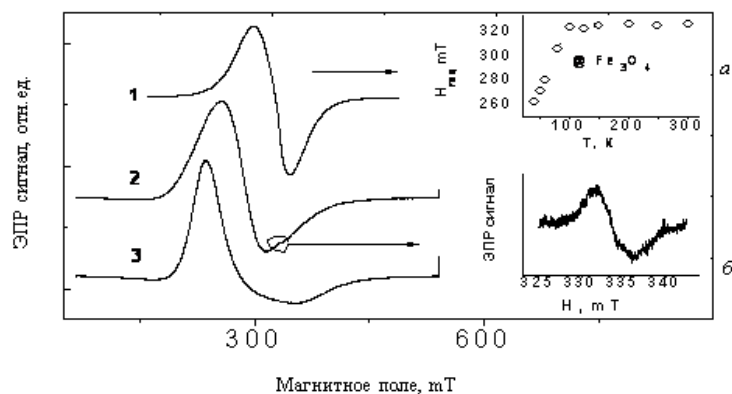
Для определения значения  $d$  было статистически обработано ПЭМ изображение ансамбля частиц магнетита [18] на массиве 183 частиц. Показано, что частицы в ансамбле исходного магнетита распределены по диаметру логарифмически-нормально с плотностью вероятности

$$f(d) = \frac{0,91}{d} e^{-\frac{[\ln d - 2,16]^2}{0,38}}. \quad (5)$$

Среднее значение объёма частиц в исследованном ансамбле равно объёму частицы диаметром  $\sim 11,9$  нм. Полагаем, что толщина слоя  $Gd(OH)_3$  одинакова на всех частицах ансамбля. Тогда из соотношения (1) получим толщину слоя  $Gd(OH)_3$  на частицах магнетита, модифицированных ионами гадолия в ансамбле, равную  $\sim 1,9$  нм, а на частицах магнетита, модифицированных удвоенным количеством ионов гадолия –  $\sim 5,0$  нм.

Для серии образцов, представленных в табл. 2, были проведены ЭПР измерения. На рис. 8, кривая 1 показан спектр ЭПР исходного ансамбля наночастиц  $Fe_3O_4$ , а на вставке вверху – температурная зависимость величины резонансного поля для этого ансамбля.

Спектры свидетельствуют о снижении величины  $H_{res}$  начиная с  $T \cong 90$  К. Данная закономерность, вместе с другими характерными особенностями спектра (асимметричный вид кривой поглощения, большая интенсивность (I) и ширина линии ЭПР ( $H_{pp}$ )) однозначно указывают на суперпарамагнитный характер поведения ансамбля частиц  $Fe_3O_4$  что полностью соответствует данным по магнитной восприимчивости.



**Рис. 8.** ЭПР сигналы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  до (2) и после (3) процедуры диализа,  $T=300$  К. Вставка *a* – температурная зависимость величины резонансного поля  $H_{res}$  ансамбля наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Вставка *б* иллюстрирует наличие дополнительного узкого сигнала ЭПР в стабилизированных образцах до диализа.

В системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  сохраняются, в целом, основные характеристики маниторезонансного отклика исходного ансамбля частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , однако проявляются новые особенности в виде дополнительного сигнала ЭПР ( $g \approx 2$ ,  $H_{pp} \approx 5$  мТл) (рис. 8, кривая 2 и вставка *б*), природа которого выясняется. Кроме того, для суперпарамагнитного сигнала наблюдается уменьшение величины  $H_{res}$  по отношению к таковой в исходном ансамбле, что указывает на некоторое усиление магнитных свойств. Причина этого может быть связана как с незначительной агломерацией частиц в данной системе, так и с влиянием  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -ионов, если учесть их взаимодействие с поверхностными атомами магнитных наночастиц. В этих условиях вклад поверхностной анизотропии магнитной наночастицы может изменяться. Ещё более ярко эффекты иммобилизации проявляются в системе после проведения процедуры диализа. Во-первых, во всех образцах, прошедших такую процедуру, исчезает дополнительный сигнал ЭПР и наблюдается только основной, суперпарамагнитный сигнал (рис. 8, кривая 3). Во-вторых, величина  $H_{res}$  в этом случае уменьшается ещё сильнее, а форма линии поглощения становится более асимметричной (рис. 8, кривая 3). Поскольку нет оснований предполагать существенное изменение условий взаимодействия наночастиц с  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  в результате процедуры диализа, более вероятным представляется увеличение эффективной плотности наночастиц в ансамбле после диализа. В этом случае усиливаются дипольное и обменное взаимодействия между наночастицами, что, как известно, приводит к усилению магнитных свойств системы, сдвигая их в сторону приближения к заблокированному, т.е. ферромагнитному состоянию [19–21]. Как правило, наблюдается уменьшение величины  $H_{res}$  [21], что проявляется также и в наших экспериментах (кривые 2 и 3, рис. 8).

Результаты ЭПР-измерений показывают, что происходит некоторое увеличение неоднородности в суперпарамагнитном ансамбле наночастиц магнетита под влиянием  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ . Обнаружен также новый тип парамагнитных центров, которые исчезают после проведения процедуры диализа. Вместе с данными по магнитной восприимчивости это расширяет базу фундаментальных знаний о магнитных свойствах многокомпонентных систем, предназначенных для медико-биологических применений.

## Выводы

Синтезированы новые коллоидные магниточувствительные жидкие системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}/\text{ПЭГ}$ , перспективные для медико-биологических применений. Экспериментально исследованы их основные свойства, рассчитаны размерные

параметры. Установлено, что процесс диализа способствует увеличению концентрации магнетита и, соответственно, удельной намагниченности в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол. Na/ПЭГ}$ .

Обнаружен эффект увеличения намагниченности насыщения и относительной остаточной намагниченности нанокompозитов ( $M_r/M_s$ ) образцов при адсорбции малых количеств ( $0,5 \text{ мг}$ )  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ - ионов, который может быть связан с взаимодействием указанных ионов и спиновой подсистемы. Впервые изучено влияние концентрации ионов гадолиния на магнитные и размерные характеристики систем. ЭПР-исследования синтезированных коллоидов не противоречат сделанным выводам.

## Литература

1. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. – Москва: Химия, 1989. – 239 с.
2. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии.– 2005.– Т. 74, № 4. – С. 539–574.
3. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – Москва: Техносфера, 2004. – 327 с.
4. Roco M.C., Williams R.S., Alivisatos P. Nanotechnology research directions. vision for nanotechnology R&D in the next decade. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 171 p.
5. Шпак А.П., Горбик П.П., Чехун В.Ф. Нанокompозиты медико-биологического назначения на основе ультрадисперсного магнетита // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. / Под ред. А.П. Шпака и П.П. Горбика. – Киев: Наук. думка. – 2007. – Т. 1. – С. 45–87.
6. Гречко Л.Г., Горбик П.П., Лерман Л.Б., Чуйко О.О. Можливість використання магнітних наночастинок як засобів транспорту і утримання лікарських препаратів в організмі // Доп. НАН України. – 2006. – № 2. – С. 181–185.
7. Байтукалов Т.А., Глущенко Н.Н., Ольховская И.П. Превращение частиц ультрадисперсного порошка железа в организме // Труды 11 Междунар. Плесской конф. по магнитным жидкостям. – Иваново: ИГЭУ, 2004. – С. 276–280.
8. Pilipchuk E.V., Mischenko V.M., Petranovska A.L. The creation of magnetite based, neutron capture nanocomposites // Abstr. Book Int. Symp. “Modern problems of surface chemistry and physics” (May 2010). – P. 502–503.
9. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – Москва: Физматлит, 2005. – 410 с.
10. Оранская Е.И., Горников Ю. И., Фесенко Т. В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Завод. лаборатория. – 1994. – Т. 60, № 1 – С. 28.
11. Scherrer P. Bestimmung der Größe und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachr. // Ges. Wiss. – 1918. – Bd. 2. – S. 98–100.
12. Борисенко Н.В., Богатырев В. М., Дубровин И.В. // Синтез и свойства магниточувствительных нанокompозитов на основе оксидов железа и кремния // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур / Под ред. А.П. Шпака и П. П. Горбика. – Киев, Наук. думка. – 2007. – Т. 1. – С. 394–406.
13. Thach C.V., Hai N.H., and Chau N. Size controlled magnetite nanoparticles and their drug loading ability // J. Korean Phys. Soc. – 2008. – V. 52, N 5. – P. 1332–1335.
14. Shouheng Sun, Hao Zeng, David B. Robinson. Monodispersed  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) Nanoparticle // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – P. 273–279.
15. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. – Москва: Химия, 1989. – 239 с.
16. Биогенный магнетит и магниторецепция / Под ред. Дж. Киршвинка – Москва: Мир, 1990. – Т. 1. – 352 с.
17. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. – Киев: Наук. думка. – 1985. – 246 с.

18. Daou T.J., Pourroy G., Begin-Colin S. et al. Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 4399–4404.
19. Jess Garca-Otero Markus Porto, Jos Rivas, Armin Bunde. Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84, N 1. – P. 167–170.
20. Mazo-Zuluaga J., Restrepo J., Meja-Lopez J. Surface anisotropy of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle: A simulation approach // Physica B. – 2007. – V. 398. – P. 187–190.
21. Konchits A.A., Motsnyi F.V., Petrov Yu.N. Magnetic resonance study of Ni nanoparticles in single-walled carbon nanotube bundles // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 100. – P. 124315 (1–7).

## СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ МАГНІТНИХ РІДИН НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

**П.П. Горбик<sup>1</sup>, М.В. Абрамов<sup>1</sup>, А.Л. Петрановська<sup>1</sup>, М.П. Турелик<sup>1</sup>,  
Є.В. Пилипчук<sup>1</sup>, О.І. Оранська<sup>1</sup>, О.О. Кончиц<sup>2</sup>, Ю.Б. Шевченко<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйко Національної академії наук України*

<sup>2</sup>*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова  
Національної академії наук України  
просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна*

<sup>3</sup>*Інститут ядерних досліджень Національної академії наук України  
просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна*

*Синтезовано магніточутливі колоїдні системи на основі магнетиту, стабілізованого олеатом натрію, та додатково модифікованого поліетиленгліколем. Методами рентгеноструктурного аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії колоїди охарактеризовані як полідисперсії, які складаються з частинок розмірами від 2 до 22 нм (максимум розподілу ~ 7,5 нм). Методом вібраційної магнітометрії вивчені магнітні характеристики нанокомпозитів в залежності від їх архітектури, наявності на поверхні іонів [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> або Gd<sup>3+</sup>.*

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MAGNETIC FLUIDS BASED ON NANOSIZED Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

**P.P. Gorbyk<sup>1</sup>, N.V. Abramov<sup>1</sup>, A.L. Petranovskaya<sup>1</sup>, M.P. Turelyk<sup>1</sup>,  
E.V. Pilipchuk<sup>1</sup>, E.I. Oranskaya<sup>1</sup>, A.A. Konchits<sup>2</sup>, Yu.B. Shevchenko<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

<sup>2</sup>*Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics National Academy of Sciences of Ukraine  
41 Prosp. Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine*

<sup>3</sup>*Institute for Nuclear Research National Academy of Sciences of Ukraine  
47 Prosp. Nauky, Kyiv, 03640, Ukraine*

*Magnetosensitive colloidal systems were synthesized on the base of magnetite stabilized with sodium oleate modified with polyethylene glycol (PEG-2000). The colloids were described as polydispersion consisting of particles ranging in size from 2 to 22 nm (the maximum of the distribution ~ 7.5 nm) by X-ray analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, and transmission electron microscopy. The magnetic properties of nanocomposites were examined by vibrating sample magnetometer depending on the architecture and [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> or Gd<sup>3+</sup> ions surface content.*