

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА**

С.О. Казанцев, А.Н. Кондранова, А.С.Ложкомоев

Научный руководитель: д. ф.-м. н.,чл.-к. РАН, С.Г. Псахье

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук ,

Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055

E-mail: kzso@ispms.tsc.ru

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL NANOSTRUCTURES
ON THE BASIS OF IRON OXIDE**

S. O. Kazantsev, A. M. Kondranova, A.S. Lozhkomoev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.G. Psakhie

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (ISPMS

SB RAS), Russia Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055

E-mail: kzso@ispms.tsc.ru

Abstract. Nanostructured particles of iron oxides with different morphologies were synthesized. Studies of their composition, texture and charge characteristics were carried out. It has been shown that nanostructural particles of iron oxide with a specific surface area of more than 300 m²/g can be obtained by precipitation from a solution of ferric chloride. As a result of the hydrolysis of iron acetate, nanostructured hematite particles with a narrow particle distribution in the nanometer range were synthesized.

Введение. Нанодисперсные оксиды металлов являются одними из перспективных материалов для создания новых функциональных покрытий, композитов, катализаторов [1,1]. Наноразмерные частицы используют для модификации существующих материалов, что позволяет значительно улучшить показатели их качества (химические, физико-химические, физические и др. свойства). Среди оксидов металлов одним из хорошо исследованных и широко применяемых являются оксиды железа, образующие спектр зарядовых состояний от Fe (II) до Fe (VI). Среди этих оксидов особое место занимают оксид двухвалентного железа FeO, магнетит Fe₃O₄, а также оксиды трехвалентного железа α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, ферриты четырехвалентного железа (соли железной кислоты) и ферраты. Наиболее распространенные в природе оксиды α-Fe₂O₃ и γ-Fe₂O₃ имеют структуру корунда и шпинели, соответственно, и встречаются в виде минералов гематита и магнетита, среди продуктов коррозии железа, используются как катализаторы, магнитные материалы и т.д. Что касается оксидов железа в наноразмерном состоянии (менее 100 нм), то они широко используются при создании элементов магнитной записи, катализаторов и других функциональных материалов. При переходе оксидов железа в наноразмерное состояние возникают разнообразных размерных эффектов, таких как намагниченность, электропроводимость и др. В настоящее время интенсивно развиваются направления, связанные с исследованием возможности применения металлических наночастиц в медицине. Наночастицы оксида железа применяются в фотодинамической терапии [3], для направленно транспорта химиопрепаратов [4], в качестве контраста в магнитно-резонансной томографии [5].

В данной работе с помощью различных химических методов были получены наноструктурные частицы оксидов железа с различной морфологией. Исследованы морфология, состав, текстурные и электрокинетические свойства полученных оксидов.

Материалы и методы. Наночастицы оксида железа получали из неорганической соли различными методами.

Осаждение и раствора соли. К 50 мл раствор соли $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,5 М при постоянном перемешивании прибавляли по порциям 1 М раствор NH_4OH до достижения $\text{pH} \approx 9-10$. Между введениями каждой порций раствор перемешивали для наступления равновесия. Затем раствор отфильтровывали, промывали и высушивали при 120 °С в течении 2 часов.

Гидротермальное окисление. 90 мл раствор Na_2SO_4 с концентрацией 0,1 М помещали в стакан объемом 250 мл. К нему при постоянном перемешивании добавляли 20 мл раствор FeCl_3 с концентрацией 0,5 М и перемешивали в течении 15-20 мин. Затем прибавляли 70-80 мл дистиллированной воды для создания гомогенной среды. Затем помещали в герметичный автоклав и нагревали в течение 4 часов при 140 °С. После чего остужали до комнатной температуры, фильтровали и промывали полученный осадок и сушили при 120 °С в течение 2 часов.

Гидролиз ацетата. В стакан объемом 600 мл помещали 200 мл раствора CH_3COONa с концентрацией порядка 2,2 М. К нему при постоянном перемешивании добавляли 100 мл раствора FeCl_3 с концентрацией 1,5 М и перемешиваем в течение 15-20 минут. Затем смесь нагреваем до кипения и кипятим в течение 6 часов при постоянном перемешивании. Охлаждаем, отфильтровываем промываем дистиллированной водой и сушим при 120 °С в течение 2 часов.

Продукты реакций были охарактеризованы методами дифракции рентгеновских лучей на $\text{Cu K}\alpha$ излучении (XRD-6000, Shimadzu, Япония), микроэлектрофореза (Zetasizer Nano ZSP (Malvern Instruments Ltd, Англия), низкотемпературной адсорбции азота (Сорбтометр М, Катакон, Россия), просвечивающей электронной микроскопии (JEM-100, JEOL, Япония)

Результаты и обсуждения. В результате осаждения из раствора соли хлорида железа образуются наночастицы размером 5-10 нм с агломерированные в структуры различной неправильной формы (рис. 1 а) с размером от 100 до 500 нм.

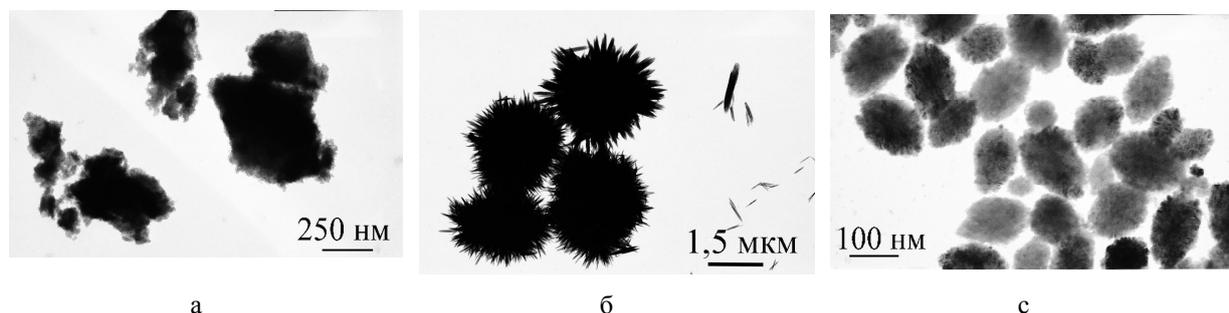


Рис 1. ПЭМ изображения оксида железа: а - полученного осаждением из раствора соли; б - гидротермальное окисление; с - гидролиз ацетата

При гидротермальном окислении образуются стержни размером 1-5 мкм и толщиной порядка 50 нм агломерированные в сферические частицы размером от 1 до 5 мкм. При гидролизе ацетата железа

образуются наночастицы размером около 5-10 нм агломерированные в частицы овальной формы с размерами около 100 нм.

Исследование величины удельной поверхности показало что наночастицы осажденные из раствора хлорида железа (III) обладают наибольше удельной поверхностью (таблица 1). Все синтезированные оксиды железа имеют положительный дзета-потенциал в воде (таблице 1), но разный по величине. По данным рентгенофазового анализа при осаждение из соли образуется Fe_3O_4 -магнетит, при гидротермальном окисление гетит, при гидролизе ацетата- гематит (Таблица 1).

Таблица 1

Свойства синтезированных наночастиц оксида железа

Способ получения	Суд, м ² /г	Дзета-потенциал, мВ	Фазовый состав
Осаждение из раствора соли	325	29,2	Fe_3O_4 Магнетит (01-089-4319)
Гидротермальное окисление	45	6,2	$FeO(OH)$ -Гетит (01-076-7164)
Гидролиз ацетата	117	35,5	Fe_2O_3 - Гематит (01-076-8402)

Заключение. В результате были синтезированы наноструктурные частицы оксидов железа с различной морфологией и фазовым составом. Показано, что при осаждении оксида железа из раствора хлорида железа можно получить порошок с высокой удельной поверхностью, что может быть использовано для разработки сорбентов для очистки воды, в том числе от ионов мышьяка. Наноструктуры, полученные из ацетата железа, имеющие узкое распределение в нанометровом диапазоне, могут быть использованы в биомедицинских приложениях как средства магнитной доставки лекарственных препаратов и магнитной гипертермии.

Работы выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0156, идентификатор проекта RFMEFI60417X0156).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
2. Фостер, Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. - М.: Техносфера, 2008. - 352 с.
3. М.В. Куликова, В.И. Кочубей. Синтез и оптические свойства наночастиц оксида железа для фотодинамической терапии // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2012. - Т. 14 - №4 - С. 206-209.
4. Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов, Г.Г. Савельев, Н.А. Яворовский, Г.Л. Лобанова, В.А. Митькина Магнитный носитель для доксорубицина и его химическая трансформация в модельных биологических жидкостях // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – №3. – С. 50-54.
5. А. Г. Аюпджанов, А. И. Сергеев, Э. В. Манвелов, А. В. Семейкин, В. Ю. Науменко, В. О. Панов, И. В. Быков, Н. Л. Шимановский. Фармакологические свойства наночастиц сложного оксида железа как субстанции магнитно-резонансного контрастного средства // Эксперим. и клинич. фармакол. - 2010. - Т. 73 - №6. - С. 23-28.