

УДК 538.91

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ВЛИЯНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**А. Прядко, С.В. Синявский

Научный руководитель: доцент, д.т.н., Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [vilajer@gmail.com](mailto:vilajer@gmail.com)**SYNTHESIS OF MAGNETITE NANOPARTICLES BY COPRECIPITATION METHOD AND  
INFLUENCE OF CITRIC ACID ON THEIR MAGNETIC PROPERTIES**A. Pryadko, S.V. Sinyavskiy

Scientific Supervisor: Associate Professor, Dr R., R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [vilajer@gmail.com](mailto:vilajer@gmail.com)

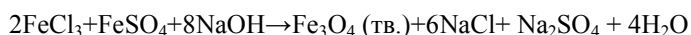
**Abstract.** *In this work, magnetite nanoparticles were synthesized by the co-precipitation method using citric acid as a surfactant. The functionalization of the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with citric acid was studied using infrared spectroscopy. The magnetic properties of the particles were investigated using a vibrating-sample magnetometer. Coating of magnetite nanoparticles with citric acid slightly impairs their magnetic properties.*

**Введение.** Наночастицы магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> обладают уникальными свойствами, такими как сильный магнетизм, хорошая биосовместимость, низкая токсичность, высокое отношение поверхности к объему и могут быть использованы для маркировки и разделения клеток [1], для абсорбции ионов тяжелых металлов [2], как контрастирующий агент в магнитно-резонансной томографии [3], в качестве носителя лекарств для их адресной доставки [4], в гипертермальной онкотерапии [5] и др. [6]. Среди различных методов синтеза наночастиц магнетита метод соосаждения является удобным и простым способом синтеза из водного раствора солей железа, который не требует использования прекурсоров, протекает при сравнительно низких температурах (до 100 °С), в котором не используются токсичные растворители [7]. Немодифицированные наночастицы магнетита склонны объединяться в кластеры и агломерировать [8]. Модификация поверхности наночастиц магнетита позволяет улучшить их стабильность в растворителе и предотвратить агрегацию между частицами [9]. Целью данной работы является синтез наночастиц магнетита с использованием лимонной кислоты в качестве поверхностно-активного вещества для предотвращения их агломерации и исследование влияния лимонной кислоты на их магнитные свойства.

**Материалы и методы.** Гидроксид натрия (NaOH), гексагидрат хлорида железа (III) (FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O), гептагидрат сульфата железа (II) (FeSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O), лимонная кислота (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), деионизованная вода (H<sub>2</sub>O).

Сухие соли железа 0,56 г FeSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O и 1,08 г FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O были загружены в трехгорлую колбу, которая была помещена на магнитную мешалку и подсоединена к системе Шленка. Сухие соли были поочередно дегазированы с помощью вакуумной установки и насыщены аргоном три раза. Затем с помощью шприца в колбу было введено 50 мл деионизованной воды с последующим перемешиванием и

нагревом на магнитной мешалке. Раствор нагревался до температуры 60 °С при перемешивании со скоростью 300 об/мин в течение 30 минут. Удаление кислорода достигалось пропусканием аргона через реакционную массу на протяжении всего синтеза. При достижении указанной температуры скорость перемешивания увеличивалась до 1500 об/м и в раствор вливали 15 мл нагретого до 60 °С 1,5 М NaOH по каплям шприцом, для смещения уровня pH до 11. При этом наблюдалось почернение раствора, что свидетельствует об образовании магнетита. Далее, нагрев продолжается в течение 30 минут. Процесс синтеза можно описать следующей реакцией:



Для устранения низкой агрегативной устойчивости через 30 минут непрерывного нагрева в раствор вводили 1 мл лимонной кислоты (0,5 г в 1 мл воды) и температуру повышали до 80 °С при непрерывном перемешивании в течение 90 минут. После завершения синтеза раствор декантировали, промывали порошки деионизованной водой. Процедуру промывки повторяли до нейтрального pH, а затем порошки осаждали внешним магнитным полем и сушили при 35 °С в конвекционной печи в течение двух суток.

**Результаты.** Полученные наночастицы магнетита были исследованы с помощью метода инфракрасной спектроскопии. На рисунке 1а показаны полосы поглощения наночастиц магнетита, полученных с использованием (MCA) и без использования (M) лимонной кислоты.

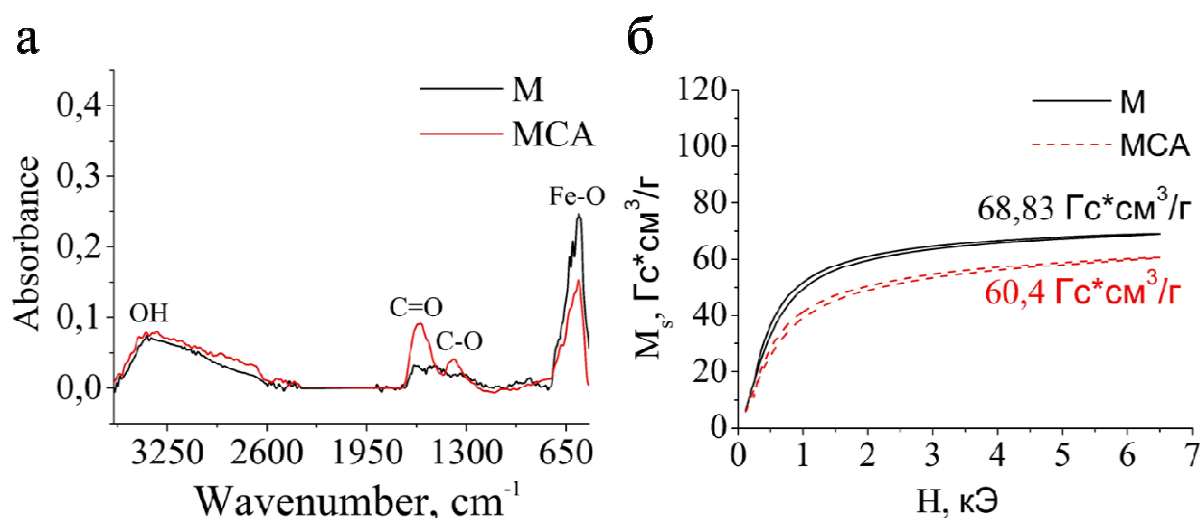


Рис. 1. ИК-спектры (а) и кривые намагниченности насыщения (б) частиц магнетита, полученных с использованием (MCA) и без использования (M) лимонной кислоты

Полоса при  $\sim 580 \text{ см}^{-1}$ , обусловлена колебаниями Fe–O магнетита, широкая полоса при  $2500\text{--}3550 \text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями поверхностных –OH-групп. Пик при  $1592 \text{ см}^{-1}$ , относится к ассиметричным валентным колебаниям групп COOH лимонной кислоты, что указывает на связывание радикала лимонной кислоты с поверхностью наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . хемосорбцией карбоксилатных (цитратных) ионов. Одинарная связь C–O при  $1370 \text{ см}^{-1}$  возникает при ковалентной связи лимонной кислоты с поверхностью оксида железа [10]. На рисунке 1б представлены результаты измерения намагниченности насыщения образцов, полученных с использованием (MCA) и без использования (M) лимонной кислоты. Наночастицы, покрытые лимонной кислотой, обладают меньшей намагниченностью насыщения ( $60,4 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ ), чем без покрытия ( $68,83 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ ).

**Заключение.** В работе были синтезированы наночастицы магнетита с использованием лимонной кислоты в качестве поверхностно-активного вещества методом соосаждения. Возникновение связей лимонной кислоты с наночастицами магнетита было доказано с помощью метода инфракрасной спектроскопии. Выявлено, что покрытие частиц магнетита лимонной кислотой приводит к незначительному снижению их магнитных свойств.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе научному сотруднику НИЦ «ФМКМ» ТПУ Мухортовой Ю.Р. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-63-47096).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu W., Ling M., Jia M., Huang P., Li C., Yan B. Facile synthesis and characterization of polyethylenimine-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  superparamagnetic nanoparticles for cancer cell separation // *Molecular medicine reports*. – 2014. – V. 9., №. 3. – P. 1080-1084.
2. Kalantari K., Ahmad M.B., Masoumi H.R.F., Shameli K., Basri M., Khandanlou R. Rapid adsorption of heavy metals by  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{talc}$  nanocomposite and optimization study using response surface methodology // *International journal of molecular sciences*. – 2014. – V. 15., №. 7. – P. 12913-12927.
3. Rezaian A.H., Mousavi M., Kheirjou S., Amoabediny G., Ardestani M.S., Mohammadnejad J. Monodisperse magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles modified with water soluble polymers for the diagnosis of breast cancer by MRI method // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 420. – P. 210-217.
4. Nam N.H., Doan D.H., Nhung H.T. M., Quang B.T., Nam P.H., Thong P.Q., Thu H.P. Folate attached, curcumin loaded  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles: A novel multifunctional drug delivery system for cancer treatment // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 172. – P. 98-104.
5. Ito A., Shinkai M., Honda H., Kobayashi T. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles // *Journal of bioscience and bioengineering*. – 2005. – V. 100., №. 1. – P. 1-11.
6. Teja A.S., Koh P.Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles // *Progress in crystal growth and characterization of materials*. – 2009. – V. 55., №. 1-2. – P. 22-45.
7. Ahn T., Kim J.H., Yang H.M., Lee J.W., Kim J.D. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method // *The journal of physical chemistry C*. – 2012. – V. 116., №. 10. – P. 6069-6076.
8. Petcharoen K., Sirivat A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical coprecipitation method // *Materials Science and Engineering: B*. – 2012. – V. 177., №. 5. – P. 421-427.
9. Ingram D.R., Kotsmar C., Yoon K.Y., Shao S., Hu C., Bryant S.L., Johnston K.P. Superparamagnetic nanoclusters coated with oleic acid bilayers for stabilization of emulsions of water and oil at low concentration // *Journal of colloid and interface science*. – 2010. – V. 351., №. 1. – P. 225-232.
10. Srivastava S., Awasthi R., Gajbhiye N. S., Agarwal V., Singh A., Yadav A., Gupta R.K. Innovative synthesis of citrate-coated superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and its preliminary applications // *Journal of colloid and interface science*. – 2011. – V. 359., №. 1. – P. 104-111.