

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

С.В. Синявский, А. Прядко

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

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, sinyavskiy2013@mail.ru*

Наночастицы магнетита (Fe_3O_4) перспективны для применения в широком спектре биомедицинских приложений, таких как доставка лекарств, гипертермия рака и магнитно-резонансная томография благодаря своей биосовместимости, низкой токсичности, магнитным свойствам [1] и высоким отношением поверхности к объему [2]. Однако, магнитные наноструктуры агломерируются и образуют кластеры. Функционализация наночастиц магнетита (МНЧ) олеиновой и лимонной кислотами (ЛК) помогает предотвратить агломерацию, обеспечивая более равномерное распределение наночастиц по форме и размеру [3]. Кроме того, такие покрытия могут повысить стойкость к окислению магнетита в маггемит [4]. Таким образом, цель данной работы заключается в получении МНЧ с ЛК и без её добавления и исследовании фазового состава и магнитных свойств полученных образцов.

В работе использовался метод синтеза МНЧ путем совместного осаждения в среде азота [5]. На первом этапе производилось осаждение магнетита с растворением 0,56 г $\text{Fe}_5\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 1,08 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл деминерализованной воды при нагревании до 60°C и добавление 1,5 М NaOH (6г сухого NaOH в 100 мл воды) при непрерывном перемешивании 2000 об/мин до pH 10 в атмосфере аргона. Далее для изучения влияния поверхностно-активных веществ на фазовый состав и намагниченность при помощи шприца вводилась ЛК (0,5 г – 1 мл воды). После завершения синтеза раствор декантировали, промыли порошок дистиллированной водой (до pH=7). Затем порошок осаждали внешним магнитным полем и сушили при комнатной температуре на воздухе.

Фазовый состав МНЧ анализировали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK_α -излучение), оборудованном высокоскоростным 1280-канальным детектором OneSight. Исследования проводились в автоматическом режиме в диапазоне углов рассеяния от 5 до 80° .

Значения удельной намагниченности насыщения определены из кривых намагничивания в импульсных магнитных полях до 6,5 кЭ согласно известной методике [6].

Результаты рентгенофазового анализа показали, что дифракционные пики образцов МНЧ при $2\theta = 30,56^\circ, 35,23^\circ, 43,78^\circ, 53,19^\circ, 57,87^\circ$ и $62,45^\circ$ соответствуют кристаллическим плоскостям магнетита d_{hkl} (220), (311), (400), (422), (511) и (440), соответственно. На основании полученных данных установлено наличие только фазы магнетита.

Результаты намагниченности насыщения образцов МНЧ, полученных с ЛК и без её применения показали, что добавление ЛК способствует некоторому снижению намагниченности насыщения благодаря образованию поверхностно-активного слоя на поверхности МНЧ и уменьшению агломерации наночастиц. Эти результаты ниже, чем у объемного материала, что может быть связано с увеличением поверхностных эффектов при уменьшении размера частиц [7].

В результате проделанной работы был получен ряд образцов, синтезированных с ЛК или без ее добавления. Результаты рентгенофазового анализа показали, что во всех образцах, вне зависимости от условий синтеза, присутствует чистый по фазовому составу магнетит. Результаты намагниченности показали, что наночастицы, синтезированные с применением ЛК имеют меньшую намагниченность, чем частицы, синтезированные без поверхностно-активных веществ, что связано с образованием поверхностно-активного слоя на поверхности МНЧ.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе научному сотруднику НИЦ «ФМКМ» ТПУ Мухортовой Ю.Р., старшему научному сотруднику к.ф.-м.н. Сурменевой М.А. и научному сотруднику Сыртанову М.С. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-63-47096).

Список литературы

1. Kim-Ngan N.T.H., Soszka W. *The Verwey transition of the Fe_3O_4 surface studied by ion scattering spectroscopy* // *Journal of magnetism and magnetic materials*, 1999. – Vol. 202. – №2–3. – P. 327–334.
2. Shieh D.B. et al. *Aqueous dispersions of magnetite nanoparticles with NH_3^+ surfaces for magnetic manipulations of biomolecules and MRI contrast agents* // *Biomaterials*, 2005. – Vol. 26. – №34. – P. 7183–7191.
3. Cohen H., et al., *One-step synthesis and characterization of ultrastable and amorphous Fe_3O_4 colloids capped with cysteine molecules*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. – 112(39): P. 15429–15438.
4. Mascolo M.C., Y. Pei and T.A. Ring, *Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases*. *Materials*, 2013. – 6(12): P. 5549–5567.
5. Goodarzi, A., et al., *Aqueous ferrofluid of citric acid coated magnetite particles*. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 2003. – 789.
6. Kreslin V.Y., Naiden E.P. *Automatic complex for a study of the characteristics of hard magnetic materials* // *Instruments and Experimental Techniques*, 2002. – Vol. 45. – №1. – P. 55–57.
7. Vega-Chacón J., et al., *Influence of synthesis experimental parameters on the formation of magnetite nanoparticles prepared by polyol method*. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2016. – 7(1): P. 015014.

V-ЗАМЕЩЕННАЯ ПРОИЗВОДНАЯ $TiO_2(V)$, КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.А. Соколов, Д.П. Опра

Институт химии ДВО РАН

690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159, alexsokol90@mail.ru

Для ряда приложений альтернативой литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) в ближайшем будущем могут стать натрий-ионные (НИА), т.к. натрий обладает схожими физико-химическими свойствами с литием, в разы дешевле и его запасы в природе намного больше. Одним из перспективных анодных материалов как для ЛИА, так и НИА является $TiO_2(V)$, что обусловлено уникальностью его кристаллической структуры, удобной для транспорта и размещения ионов Li^+ и Na^+ . Однако данный материал обладает низкой электропроводностью ($\sim 10^{-13}$ См/см). Улучшению электрофизических и, соответственно, электрохимических характеристик $TiO_2(V)$ может способствовать введении примесей металлов и неметаллов в его кристаллическую структуру. Помимо этого, при разработке новых материалов, следует уделять внимание размеру и форме их частиц, пористости и удельной площади поверхности.

В данной работе в роли анода ЛИА и НИА исследован нанотрубчатый мезопористый материал представляющий собой твердый раствор $Ti_{0,96}V_{0,04}O_2(V)$ в кристаллической модифика-

ции бронз. Продукт получен гидротермальным способом за счет автоклавной обработки коммерческого диоксида титана (марка P25) в среде концентрированного NaOH (12 М) при 150 °С в течение 48 ч. С использованием комплекса физико-химических методов исследования (СЭМ, ПЭМ, БЭТ, РФЭС, ЭИС) установлено, что полученный материал представляет собой нанотрубки диаметром 10–40 нм, сотни нанометров в длину и толщиной стенок 3–4 нм. Материал характеризуется высокой удельной площадью поверхности ~ 180 м²/г. Объем пор достигает 1,02 см³/г, средний диаметр – 4,7 нм, подтверждая мезопористую структуру нанотрубок. Установлено наличие Ti^{3+} , V^{5+} , V^{4+} и V^{3+} состояний в допированном $TiO_2(V)$. Внедрение ионов ванадия в кристаллическую решетку диоксида титана приводит к повышению электропроводности на три порядка: с $1,54 \cdot 10^{-11}$ См/см (недопированный $TiO_2(V)$) до $1,70 \cdot 10^{-8}$ См/см ($V/Ti=0,04$).

При тестировании в качестве электрода ЛИА в диапазоне от 1 до 3 В при токовой нагрузке 150 мА/г, V-замещенная производная $TiO_2(V)$ показала интеркаляционную и деинтер-