

Влияние условий механохимического синтеза на получение наноразмерного порошка магнетита

А.А. Невмывака (А.А. Магаева), В.И. Итин*

Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

**kaa151@mail.ru*

Аннотация. Проведен мягкий механохимический синтез наноразмерного порошка магнетита без введения инертного разбавителя NaCl в реакционную смесь. Подтвержден прекурсор конечного продукта – Disodium tetraaquabis(sulfato)iron (II), который при последующем нагревании разрушается с образованием магнетита. Определены физико-химические свойства синтезированного продукта.

Ключевые слова: наноразмерные порошки, магнетит, мягкий механохимический синтез

1. Введение

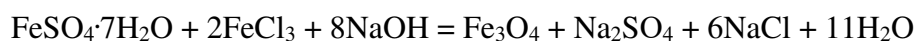
Одним из перспективных методов получения наноразмерных порошков различных соединений является мягкий механохимический синтез, который отличается тем, что в качестве исходных компонентов используются гидроксиды или гидратированные соединения с различными кислотно-основными свойствами. Важными характеристиками таких нанопорошков являются нестехиометрия, узкое распределение частиц по размерам и высокая удельная поверхность.

Порошки магнетита, полученные методом мягкого механохимического синтеза, и обладающие вышеперечисленными характеристиками, представляют большой интерес для биологии и медицины. Так, на основе наночастиц магнетита разработан магнитный нанобиокомплекс для направленного транспорта лекарственных средств к опухоли [1]. Липосомальный нанобиокомплекс содержит во внутреннем объеме магнитные наночастицы Fe_3O_4 и лекарственное вещество. С помощью магнита феррилипосомы доставляют в орган или ткань, в которой обнаружено новообразование, они проникают в клетки опухоли, и высвобождают лекарственное вещество. Таким образом, не происходит токсического воздействия на весь организм. Другим примером является публикация [2], в которой доказана эффективность использования магнетита в качестве переносчиков ДНК-конструкций в культуру клеток методом магнитофекции – трансфекции под действием магнитного поля. Композиционный материал $\text{SnO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ показал высокие сорбционные свойства в отношении ДНК/РНК при проведении ПЦР [3], а также при сорбции микроорганизмов в статических и динамических условиях [4].

В подавляющем большинстве случаев при проведении мягкого механохимического синтеза используют твердые кислоты и основания, гидратированные оксиды, кристаллогидраты, кислотные и основные соли [5], при этом образуются прекурсоры сложного и переменного состава, которые превращаются в конечный продукт после термической обработки. Другой особенностью проведения мягкого механохимического синтеза является введение в реакционную смесь инертного компонента (чаще всего это хлорид натрия), чтобы химическая реакция протекала практически без нагрева и образующиеся наноразмерные частицы не агрегировали [6]. В настоящей работе исследован синтез наноразмерного порошка магнетита путем мягкого механохимического синтеза без введения инертного разбавителя в реакционную смесь, поскольку представляется интересным разобраться в механизме протекания мягкого механохимического синтеза и выявить возможность получения магнетита без введения инертного разбавителя.

2. Материалы и методы

Методом механохимического синтеза из солевых систем был получен порошок магнетита согласно реакции:



Синтез проводили в планетарной мельнице АПФ-3 (ускорение 60g), на воздухе при соотношении массы порошка к массе закаленных стальных шаров ($d = 5$ мм) равном 1:20. Образцы были получены при различных временах активации: 30 сек., 1, 2.5 и 5 минут.

Фазовый состав, морфологию, дисперсность и структурные параметры наноразмерных порошков определяли методами рентгеноструктурного анализа (ДРОН-УМ1, Co-K α -излучение, Ni-фильтр).

Измерение удельной поверхности (S) проводили методом тепловой десорбции азота по 4-х точечному методу БЭТ на приборе «СОРБИ-М», в качестве газа-адсорбата использовали азот. Предварительно с целью дегазации поверхности проводили термотренировку порошка в течение 1 часа при 200 °С.

Для инфракрасной (ИК) спектроскопии использован ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700 (диапазон измерения волновых чисел -4000 см^{-1}) с приставкой диффузного отражения.

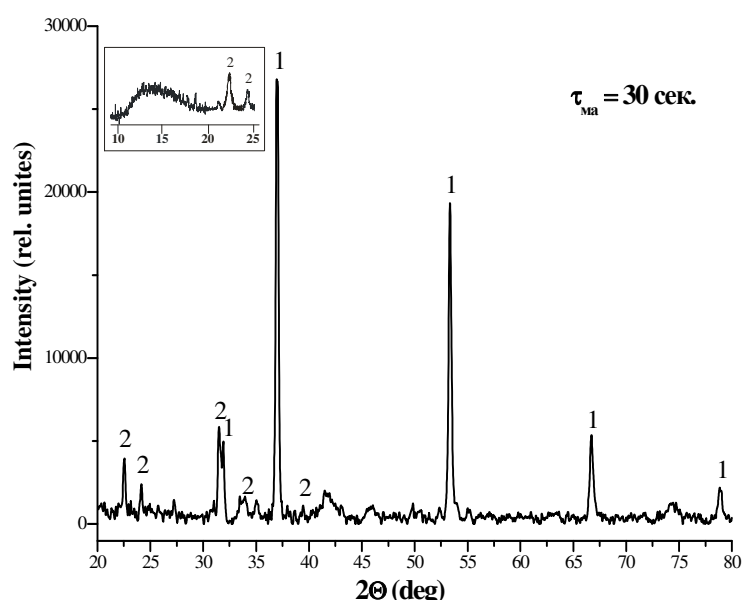


Рис.1. Рентгенограмма нанопорошка магнетита через 30 сек. механохимической активации; 1 – рефлексы NaCl, 2 – рефлексы $[\text{FeNa}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

3. Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ порошков после механохимического синтеза показал, что уже после 30 сек. активации реакционной смеси на рентгенограмме проявляются четкие рефлексы продуктов реакции – хлорида натрия и Disodium tetraaquabis(sulfato)iron (II) $[\text{FeNa}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ в количестве 44.2 и 55.5 %об., соответственно [7] (Рис.1). По данным рентгенофазового анализа это подтверждает тот факт, что в активаторе происходит реакция обмена, а один из продуктов реакции сразу кристаллизуется. Очевидно, образующийся в процессе реакции обмена NaCl способствует предотвращению нагрева реагентов и агрегированию наночастиц в процессе механической активации. Размеры кристаллитов NaCl составляют 43–48 нм и не изменяются с увеличением времени активации до 5 мин. Для всех образцов характерно присутствие небольшого количества вещества в рентгеноаморфном

состоянии (порядка 4.5–6.0 %об.), о чем свидетельствует диффузное рассеяние на малых углах (10–20°) (Рис.1, врезка).

В дальнейшем синтезированные порошки магнетита были отмыты от хлорида натрия на центрифуге ROTANTA 430 R дистиллированной водой до полного удаления соли и высушены при комнатной температуре. После чего был снова снят рентгенофазовый анализ (Рис.2). Согласно полученным данным, в результате отмывания порошков происходит разрушение Disodium tetraaquabis(sulfato)iron (II) и формирование фаз магнетита и гематита. Так же на рентгенограммах наблюдается некоторое количество вещества в рентгеноаморфном состоянии (Рис.2). Установлено, что с ростом времени механохимической активации происходит уменьшение содержания гематита и возрастание содержания фазы основного продукта – магнетита, так, что после 5 мин. механохимического синтеза количество Fe_3O_4 составляет 56 %об.

Обработка данных с использованием программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5, показала, что параметр решетки синтезированного магнетита $a = 0.8382$ нм, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) лежит в интервале 12–16 нм, а величина упругих микронапряжений велика и равна $5.4 \cdot 10^{-3}$.

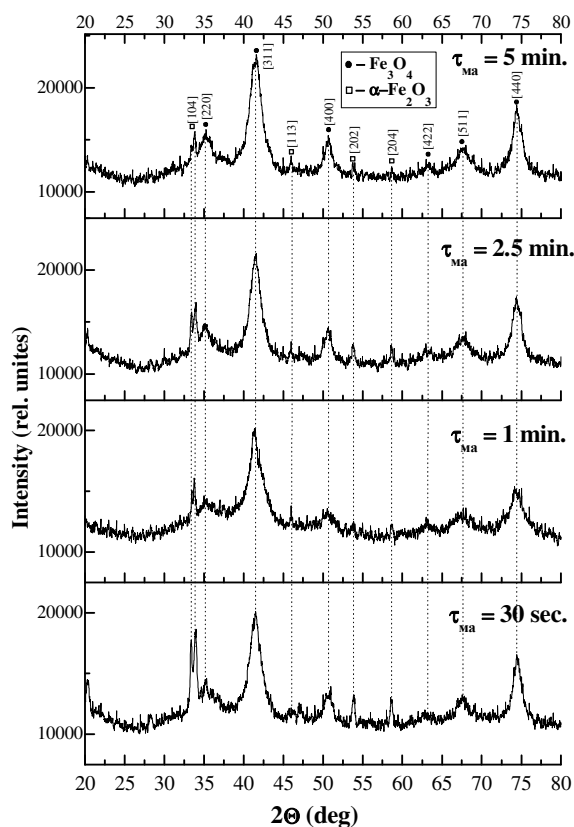


Рис.2. Рентгенограммы отмытых от NaCl нанопорошков магнетита.

Как видно из Таблицы 1, удельная поверхность порошков магнетита с ростом времени активации меняется нелинейно. В течение первой минуты происходит резкое увеличение удельной поверхности порошка, затем наблюдается заметное ее уменьшение – до $103 \text{ m}^2/\text{g}$. Этот факт связан с процессами разрушения и последующей агломерации частиц в механоактиваторе под действием интенсивной пластической деформации (удар, трение).

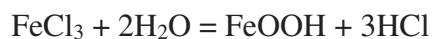
Дальнейшее интенсивное воздействие снова приводит к разрушению агломератов порошка, и после 5 мин. механической активации наблюдается увеличение удельной поверхности. Как показано в работе [8], удельная поверхность порошка магнетита, синтезированного при 30 мин. активации, составляет $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

Таблица 1. Удельная поверхность и средний размер частиц порошков магнетита

$\tau_{\text{activation}}$	$S_{\text{уд}}, \text{m}^2/\text{g}$	D, nm
30 sec.	115	9.9
1 min.	168	6.8
2.5 min.	103	11.1
5 min.	132	8.7

Из значений удельной поверхности был рассчитан диаметр частиц (таблица 1) по формуле $D = 6 \cdot 10^{-4} / (\gamma \cdot S)$, где S – удельная поверхность, m^2/g , γ – плотность, g/cm^3 , D – диаметр частицы, nm .

Сопоставление инфракрасных спектров порошков магнетита, синтезированных при разных временах активации, показывает, что их ИК-спектры в целом подобны (Рис.3, таблица 2). Наличие широких малоинтенсивных полос поглощения в областях $3400\text{--}3500$ и 1630 cm^{-1} соответствует валентным и деформационным колебаниям группы O--H связи в молекулах физически сорбированной воды. Небольшие полосы поглощения $1400\text{--}1350$, 790 и плечо в области 900 cm^{-1} свидетельствуют о присутствии гётита ($\alpha\text{-FeOOH}$), некоторое количество которого присутствует на поверхности синтезированных образцов. Образование при синтезе $\alpha\text{-FeOOH}$ является косвенным доказательством участия кристаллизационной воды исходного соединения $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в реакции синтеза. В присутствии анионов хлора, выделяющихся при разложении хлоридов, и кристаллизационной воды образуется моногидрат железа, который в дальнейшем способен трансформироваться в феррит:



Пики поглощения в области $1200\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ связаны с адсорбированными на поверхности HSO_4^- ионами [9], поскольку прекурсором синтеза магнетита являлся сульфат железа.

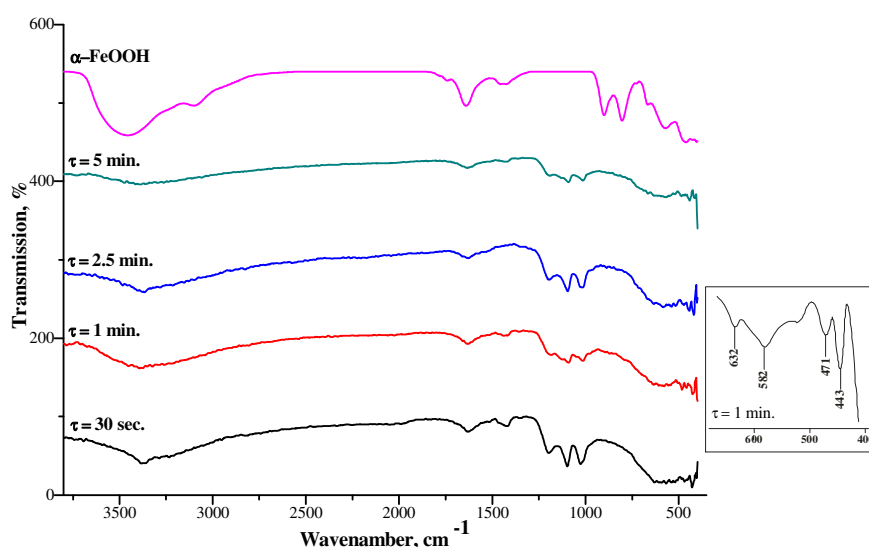


Рис.3. ИК спектры нанопорошков магнетита, полученных при различных временах механохимической активации.

В диапазоне 650–400 см^{-1} выявляются полосы поглощения, соответствующие колебаниями Fe-O Fe_3O_4 (при 580 и 440 см^{-1}) и Fe_2O_3 (при 630 и 470 см^{-1}) [10, 11] (Рис.3, врезка).

Таблица 2. Характеристические ИК-колебания магнетита, полученного при разных временах механохимического синтеза

IR группы (см ⁻¹)					Характеристические частоты
Образцы					
τ_{MA} = 30 сек.	τ_{MA} = 1 мин.	τ_{MA} = 2.5 мин.	τ_{MA} = 5 мин.	гетит α -FeOOH	
3383	3393	3366	3386	3455	ν (O-H)
1626	1635	1626	1635	1640	δ (O-H)
1417	1437	1546	1434	1456	δ (FeO - OH)
1356	1356	-	-	1352	δ (FeO - OH)
1197	1185	1195	1197	1195	δ (HSO ₄ ⁻)
1097	1090	1095	1091	1050	δ (HSO ₄ ⁻)
1026	1016	1014	1012	890	δ (HSO ₄ ⁻)
-	898	901	903	899	δ (FeO - OH)
-	796	825	814	801	δ (FeO - OH)
631	637	632	664	632	ν (Fe-O);
590	576	582	578	580	ν (Fe-O);
516	481	515	483	470	ν (Fe-O);
458	458	443	441	440	ν (Fe-O);

4. Заключение

Полученные результаты показывают, что изменение методики синтеза по сравнению с представленной в [6], а именно проведение механохимической активации в течение 5 мин. в отсутствие инертного разбавителя NaCl, позволяет получить наночастицы магнетита со средним размером частиц 12–16 nm и развитой удельной поверхностью 132 $\text{м}^2/\text{г}$. Подтверждено наличие прекурсора Disodium tetraaquabis(sulfato)iron (II), который при дальнейшей термообработке порошка после механохимической активации переходит в магнетит и гематит. Так же подтверждено участие кристаллизационной воды в обменных процессах при механохимической активации, что подтверждает наличие гетита на поверхности наночастиц магнетита.

5. Список литературы

- [1] Mikhaylov G., Mikac U., Magaeva A., Itin V., et al., *Nature Nanotechnology*, **6**, 594, 2011; doi: 10.1038/nnano.2011.112
- [2] Sukoyan M.A., Khrapov E.A., et al., *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, **154**, 5, 2013; doi: <https://doi.org/10.1007/s10517-013-2027-2>
- [3] Pershina A.G., Sazonov A.E., et al., *Nanoscience and Nanotechnology*, **11**, 2673, 2011; doi: <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.2739>
- [4] Svarovskaya L.I., et al., *Nanotechnologies in Russia*, **5**, 795, 2010; doi: 10.1134/S1995078010110078
- [5] Болдырев В.В. и др. *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий*. (Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009).
- [6] Avvakumov E., Senna M., Kosova N., *Soft mechanochemical synthesis: A Basis fir New Chemical Technologies*. (Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers, 2001).
- [7] Hudak M., Garcia Diaz J. and Kozisek J., *J. Acta Cryst.*, **E64**, 10, 2008; doi: 10.1107/S1600536808000214

- [8] Terekhova O.G., Itin V.I., Magaeva A.A., et al., *Russ. J. Non-Ferr. Mater.* **49**, 319, 2008; doi: 10.3103/S1067821208040202
- [9] Lefèvre G., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **107**, 109, 2004; doi: 10.1016/j.cis.2003.11.002
- [10] Kahani S.A., Yagini Z.A., *Bioinorg Chem and Appl.*, 384984, 2014; doi: 10.1155/2014/384984
- [11] Jarlbring M., Gunneriusson L., Hussmann B. and Forsling W., *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 212, 2005; doi: 10.1016/j.jcis.2004.11.005