



- металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 12. С. 1193–1215.
5. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Стариков Д. А., Михайлова О. И., Минкин В. И. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) // Вестн. Южного науч. центра РАН. 2010. Т. 6, № 4. С. 32–45.
 6. Pozharov M. V. Analysis of Electronic Structure of Several Aromatic Monoketones // Представляем научные достижения миру. Естественные науки : материалы IV междунар. науч. конф. молодых ученых «Presenting Academic Achievement to the World». Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2013. Вып. 4. С. 100–105.
 7. Dinkova-Kostova A. T., Abeygunawardana C., Tala-lay P. Chemoprotective properties of phenylpropenoids, bis(benzylidene)cycloalkanones, and related Michael reaction acceptors: correlation of potencies as phase 2 enzyme inducers and radical scavengers // J. Med. Chem. 1998. Vol. 41. P. 5287–5296.
 8. Granovsky A. A. Firefly version 8.1.0. URL: www.classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html (дата обращения: 04.07.15).
 9. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
 10. Ditchfield R., Hehre W., Pople J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54, iss. 2. P. 724–729.
 11. Hehre W., Ditchfield R., Pople J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56, iss. 5. P. 2257–2262.
 12. Francl M., Pietro W., Hehre W., Binkley J., Gordon M., DeFrees D., Pople J. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. P. 3654–3666.
 13. Lee C., Yang W., Parr R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, iss. 2. P. 785–790.
 14. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects // Chem. Phys. 1981. Vol. 55. P. 117–129.
 15. Tomasi J., Persico M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent // Chem. Rev. 1994. Vol. 94. P. 2027–2094.
 16. Cammi R., Tomasi J. Remarks on the use of the apparent surface charges (ASC) methods in solvation problems: Iterative versus matrix-inversion procedures and the renormalization of the apparent charges // J. Comput. Chem. 1995. Vol. 16. P. 1449–1458.
 17. Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М. : Недра, 1966. Т. 1, 2. 55 с.
 18. Monakhova Yu. B., Pozharov M. V., Zakharova T. V., Khvorostova E. K., Markin A. V., Lachenmeier D. W., Kuballa Th., Mushtakova S. P. Association/Hydrogen Bonding of Acetone in Polar and Non-polar Solvents: NMR and NIR Spectroscopic Investigations with Chemometrics // J. Sol. Chem. 2014. Vol. 43, iss. 11. P. 1963–1980.
 19. Rogachev A. Yu., Minacheva L. Kh., Sergienko V. S., Kuz'mina N. P., Nemukhin A. V. Mixed-ligand Complexes based on Asymmetric Gadolinium β -diketonates: Synthesis, Crystal Structure and Theoretical modeling // Rus. J. Inorganic Chem. 2007. Vol. 52, iss. 9. P. 1365–1377.

УДК 543.054

СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНОГО МАГНЕТИТА: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ

О. Р. Егунова, С. В. Герман, Я. А. Врабие, С. Н. Штыков

Саратовский государственный университет
E-mail: shtykovsn@mail.ru

Изучено влияние температуры, количества гидроксида натрия и лимонной кислоты на размер магнитных наночастиц (МНЧ) магнетита. Найдены оптимальные условия синтеза МНЧ, стабилизированных лимонной кислотой, с узким распределением частиц по размерам. Методами динамического рассеяния света и про-

свечивающей электронной микроскопии изучено распределение наночастиц по размерам, средний размер наночастиц составил 12 ± 3 и 6 ± 2 нм соответственно. Состав и строение наночастиц магнетита подтверждены методом рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, магнетит, синтез.





**Synthesis of Monodisperse Magnetite:
The Effect of Temperature, Sodium Hydroxide
and Citric Acid Concentrations on the Size of Nanoparticles**

**O. R. Egunova, S. V. German,
Y. A. Vrabie, S. N. Shtykov**

The effect of temperature, sodium hydroxide and citric acid concentrations on the size of magnetic magnetite nanoparticles was studied. Optimal conditions for synthesis of magnetite stabilized by citric acid with narrow size distribution were found. The average size of the nanoparticles determined by dynamic light scattering and transmission electron microscopy 12 ± 3 and 6 ± 2 nm, respectively was established. The chemical composition and structure of magnetite nanoparticles was confirmed by X-ray diffraction method.

Key words: magnetic nanoparticles, magnetite, synthesis.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-10-14

Введение

Одним из уникальных физических свойств наноматериалов является суперпарамагнетизм. Магнитные свойства наночастиц, образующих такие материалы, определяются многими факторами: химическим составом, типом кристаллической решетки, размером и формой частиц, взаимодействием частиц с окружающей их матрицей и соседними частицами. Изменяя размер, форму, состав и строение магнитных наночастиц (МНЧ), можно в определенных пределах управлять их магнитными, а также физико-химическими характеристиками. В настоящее время интенсивно изучаются методы получения, стабилизации и применения МНЧ. Многофункциональные МНЧ используют в аналитической химии [1–12], физике [13–15], системах записи и хранении информации [16, 17], биомедицине [18–21], терапии рака [22–25], магнитных сенсорах [10–12] и т.д. Достигнутые успехи, а ещё больше возможные перспективы определяют большой интерес специалистов различного профиля, в том числе и аналитиков, к применению таких систем в своих целях. В аналитической химии МНЧ выполняют две основных функции: сорбционного концентрирования и разделения, основанного на использовании внешнего магнитного поля для быстрого отделения сорбента от жидкой матрицы [26]. Магнитные наночастицы обладают высокоразвитой активной поверхностью, поэтому в зависимости от условий получения быстро агрегируют, меняя размер и свойства и, как следствие, сорбционную емкость. Цель настоящей работы состояла в разработке методики получения монодисперсных магнитных наночастиц магнетита, стабилизированных лимонной кислотой, и выявления факторов, регулирующих их размер.

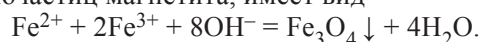
Экспериментальная часть

Реагенты и материалы. Для синтеза магнетита использовали дистиллированную воду, соли железа в степени окисления (2+) и (3+) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.8%, Aldrich) и гидроксид натрия (99.8%, Fluka). Магнетит стабилизировали лимонной кислотой (99.8%, Aldrich). Концентрация исходных водных растворов солей Fe (II) и Fe (III) составляла 0.24 и 0.48 М соответственно, раствора гидроксида натрия 1 М, а лимонной кислоты 0.2 М.

Аппаратура. Синтез магнетита и его модификацию проводили в реакторе оригинальной конструкции. Инертную среду в нем создавали пропуская азот (ГОСТ 9293-74). Для магнитной сепарации использовали постоянный Nd-Fe-B магнит с $(BH)_{\text{макс}} = 40$ МГсЭ. Распределение частиц по размерам и значения дзета-потенциала в растворах получали на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Для визуализации и измерения размеров МНЧ использовали просвечивающий электронный микроскоп Zeiss Libra 120 (Германия). Химический состав и строение наночастиц магнетита исследовали на дифрактометре Xcalibur/Gemini (Oxforddiffraction).

Результаты и их обсуждение

1. Общие принципы синтеза МНЧ магнетита. Наночастицы магнетита получали методом химического осаждения из смешанного раствора солей двух- и трехвалентного железа в щелочной среде в атмосфере азота при 40 °С и скорости перемешивания 1800 об/мин. Химическая реакция, соответствующая формированию наночастиц магнетита, имеет вид



Наночастицы магнетита формировали в диапазоне pH 9–14 в отсутствие кислорода при соотношении молярных концентраций $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$.

2. Синтез и стабилизация магнетита лимонной кислотой. Синтез наночастиц магнетита, стабилизированных лимонной кислотой, проводили в аналогичных условиях. В реактор, содержащий раствор смеси солей двух- и трехвалентного железа в щелочной среде в атмосфере азота при 40 °С и скорости перемешивания 1800 об/мин, вводили 0.2 М лимонную кислоту и продолжали перемешивать раствор в течение 2 минут. Поскольку из-за малого размера наночастицы магнетита не оседали под действием магнитного поля, проводили их диализ, очищая коллоидный раствор от избытка ионов солей. Процесс проводили на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 4 дней.



Согласно данным динамического рассеяния света ζ -потенциал полученных наночастиц магнетита составил -30 ± 2 мВ. Распределение наночастиц по размерам изучали двумя методами:

динамического рассеяния света (рис. 1) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2), при этом средний размер наночастиц составил 12 ± 3 и 6 ± 2 нм соответственно.

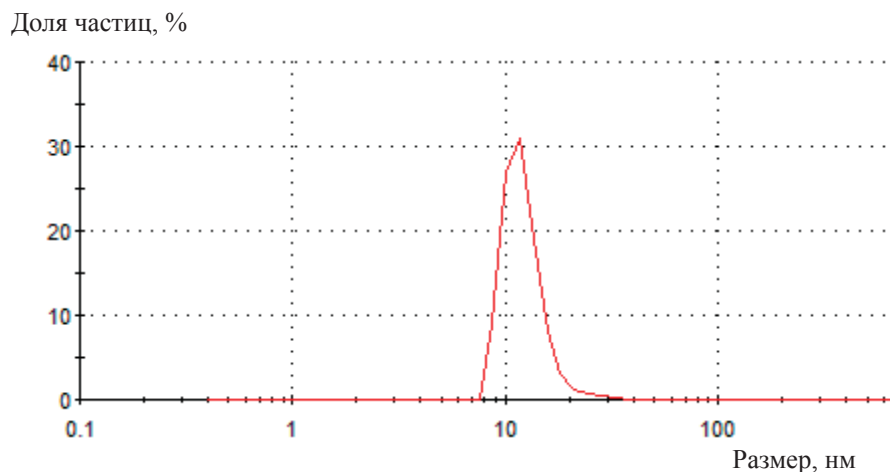


Рис. 1. Распределение наночастиц по размерам, полученное методом динамического рассеяния света

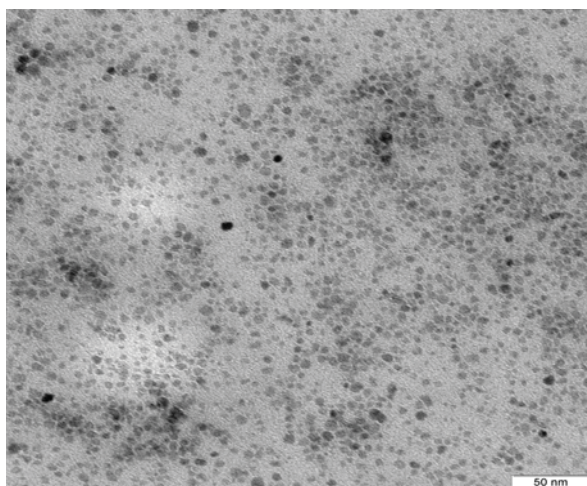


Рис. 2. Микрофотография МНЧ магнетита, полученная методом ПЭМ

Видно, что значение размера наночастиц, установленное методом динамического рассеяния света (ДРС), превышает таковое, полученное из анализа ПЭМ изображений. Данный факт объясняется тем, что в первом случае измерение размера наночастиц происходит в водной среде, и, таким образом, полученный результат соответствует гидродинамическому радиусу частиц, включающему также сорбированные на поверхности ионы лимонной кислоты. Анализ ПЭМ изображений (см. рис. 2) показал, что наночастицы достаточно монодисперсны и имеют форму, близкую к сферической.

Состав и строение порошка наночастиц магнетита, стабилизированного лимонной кислотой, исследовали методом рентгенофазового анализа (рис. 3).

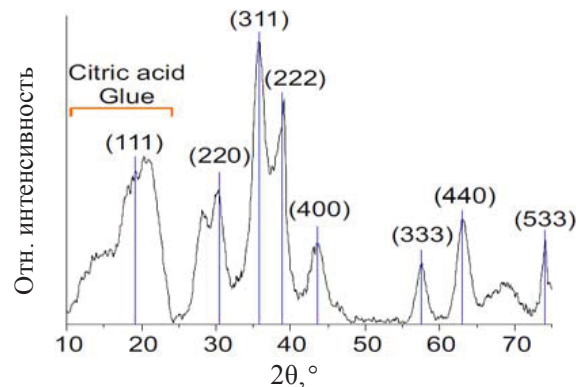


Рис. 3. XRD-спектр образцов наночастиц Fe_3O_4 , стабилизированных лимонной кислотой

Видно, что XRD-спектр образца наночастиц Fe_3O_4 , стабилизированных лимонной кислотой, содержит характеристичные пики Fe_3O_4 , при 2θ 30.20° , 35.44° , 37.12° , 43.36° и 62.43° , соответствующие следующим значениям относительных интенсивностей: 220, 311, 222, 400, и 440. Результаты XRD согласуются с литературными данными [27], характерными для кубической структуры обратной шпинели МНЧ магнетита.

3. Влияние температуры, количества основания и лимонной кислоты на размер МНЧ. Магнитные наночастицы, полученные по описан-



ной методике, имеют малый размер, вследствие чего обладают слабой намагниченностью. Для повышения чувствительности к воздействию внешнего магнитного поля нами исследовано влияние температуры, количества добавляемого основания и количества лимонной кислоты на размер коллоидных наночастиц магнетита. Во всех случаях МНЧ стабилизировали лимонной кислотой.

Результаты изучения влияния температуры синтеза на диаметр МНЧ методом ДРС представлены в табл. 1. Из неё следует, что средний размер МНЧ магнетита в диапазоне 25–50 °С незначительно уменьшается, однако это уменьшение лишь немного превышает статистическую погрешность измерения метода.

Таблица 1

Влияние температуры на размер МНЧ магнетита

T °С	Размер, нм	%
25	12	100
30	11	100
35	11	99
40	10	100
50	9	99

Гораздо большее влияние на размер части магнетита оказывает количество добавленного гидроксида натрия. Как следует из табл. 2, в интервале 20–28 мл объем добавленного гидроксида натрия не влиял на размер МНЧ, а затем в узком интервале (29–31 мл) концентрации гидроксида размер МНЧ увеличился в 3 раза и далее рост МНЧ практически прекратился (см. табл. 2). Возможно, что такое влияние объема добавленного гидроксида натрия связано с появлением флуктуаций концентрации реагента в объеме раствора, изменением кинетики образования зародышей и последующим ростом размера наночастиц.

Таблица 2

Влияние количества основания на размер МНЧ магнетита

Количество NaOH, мл	Размер, нм	%
20	12	100
27.8	13	100
29.3	19	100
30.8	34	95
33.3	38	91

Установлено, что объем добавленной лимонной кислоты также оказывает определяющее влияние на размер МНЧ магнетита и также имеется пороговая область объема, ниже которой размер частиц резко растет (табл. 3). Видно, что размер МНЧ начинает увеличиваться, когда объем лимонной кислоты становится меньше 15 мл. Увеличение размера МНЧ с уменьшением количества добавленного стабилизатора объясняется уменьшением сорбции кислоты, уменьшением потенциала наночастиц и закономерным ростом их агрегации в растворе.

Таблица 3

Влияние количества лимонной кислоты на размер МНЧ магнетита

Количество лимонной кислоты, мл	Размер, нм	%
20	11	100
15	17	100
10	25	100
5	31	95
2.5	64	90

Заключение

Изучение условий синтеза МНЧ магнетита показало, что из трех факторов, таких как: температура, концентрация гидроксида натрия и концентрация лимонной кислоты, наибольшее влияние оказывают два последних параметра. Полученные концентрационные зависимости позволили выявить оптимальные условия синтеза наночастиц магнетита с узким распределением по размерам, стабилизированных лимонной кислотой. Размеры синтезированных наночастиц, полученные методами динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии, значительно различаются, что связано с различными моделями частиц, учитываемыми каждым методом. Методом рентгеновской дифракции подтверждены химический состав и строение наночастиц магнетита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-99704).

Список литературы

1. Sandhu A., Handa H., Abe M. Synthesis and applications of magnetic nanoparticles for biorecognition and point of care medical diagnostics // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 442001–442023.



2. *Ambashta R. D., Sillanpää M.* Water purification using magnetic assistance : A review // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 180. P. 38–49.
3. *Giakisikli G., Anthemidis A. N.* Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review // *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 789. P. 1–16.
4. *Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G.* Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. Vol. 406. P. 377–399.
5. *Dios A. S. de, Diaz-Garcia M. E.* Multifunctional nanoparticles : Analytical prospects // *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 666. P. 1–22.
6. *Rios A., Zougagh M., Bouri M.* Magnetic (nano)materials as an useful tool for sample preparation in analytical methods. A review // *Anal. Methods.* 2013. Vol. 15. P. 23–32.
7. *Chen L., Wang T., Tong J.* Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples // *Trends Anal. Chem.* 2011. Vol. 30, № 7. P. 1095–1108.
8. *Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J.A., Barrado E.* Magnetic solids in analytical chemistry : A review // *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 674. P. 157–165.
9. *Zhao X., Shi Y., Wang T., Cai Y., Jiang G.* Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples // *J. Chromatogr. A.* 2008. Vol. 1188. P. 140–147.
10. *Erdem A., Sayar F., Karadeniz H., Guven G., Ozsoz M., Piskin E.* Development of Streptavidin Carrying Magnetic Nanoparticles and Their Applications in Electrochemical Nucleic Acid Sensor Systems // *Electroanalysis.* 2007. Vol. 19. P. 798–804.
11. *Li J., Wei X., Yuan Y.* Synthesis of magnetic nanoparticles composed by Prussian blue and glucose oxidase for preparing highly sensitive and selective glucose biosensor // *Sensors Actuators B.* 2009. Vol. 139. P. 400–406.
12. *Liu Z., Liu Y., Yang H., Yang Y., Shen G., Yu R.* A phenol biosensor based on immobilizing tyrosinase to modified core-shell magnetic nanoparticles supported at a carbon paste electrode // *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 533. P. 3–9.
13. *Dieny B.* Giant magnetoresistance in spin-valve multilayers // *J. Magn. Magn. Mater.* 1994. Vol. 136. P. 335–359.
14. *Awschalom D. D., Samarth N.* Spin dynamics and quantum transport in magnetic semiconductor quantum structures // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 200. P. 130–147.
15. *Ohno H.* Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic // *Science.* 1998. Vol. 281. P. 951–956.
16. *Zutic I., Fabian J., Sarma S.D.* Spintronics : Fundamentals and applications // *Rev. Mod. Phys.* 2004. Vol. 76. P. 323–410.
17. *Slaughter J. M., Dave R. W., De Herrera M., Durlam M., Engel B. N., Janesky J., Rizzo N. D., Tehrani S.* Fundamentals of MRAM Technology // *J. Supercond.* 2002. Vol. 15. P. 19–25.
18. *Wilhelm C., Gazeau F.* Universal cell labelling with anionic magnetic nanoparticles // *Biomaterials.* 2008. Vol. 29. P. 3161–3174.
19. *Liu X. Q., Xing J. M., Guan Y. P., Shan G. B., Liu H. Z.* Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization // *Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects.* 2004. Vol. 238. P. 127–131.
20. *Hiergeist R., Andra W., Buske N., Hergt R., Hilger I., Richter U., Kaiser W.* Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 201. P. 420–422.
21. *Astalan A. P., Ahrentorp F., Johansson C., Larsson K., Krozer A.* Biomolecular reactions studied using changes in brownian rotation dynamics of magnetic particles // *Biosensors Bioelectron.* 2004. Vol. 19. P. 945–951.
22. *Liu T. Y., Hu S. H., Liu K. H., Liu D. M., Chen S. Y.* Study on controlled drug permeation of magnetic-sensitive ferrogels: effect of Fe₃O₄ and PVA // *J. Control. Release.* 2008. Vol. 126. P. 228–236.
23. *Chan D. C. F., Kirpotin D. B., Bunn P. A.* Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer // *J. Magn. Magn. Mater.* 1993. Vol. 122. P. 374–378.
24. *Jin H., Kang K. A.* Application of novel metal nanoparticles as optical/thermal agents in optical mammography and hyperthermic treatment for breast cancer // *Adv. Exp. Med. Biol.* 2007. Vol. 599. P. 45–52.
25. *Medeirosa S. F., Santos A. M., Fessi H., Elaissari A.* Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications // *Intern. J. Pharmaceut.* 2011. Vol. 403. P. 139–161.
26. *Егунова О. П., Константинова Т. А., Штыков С. Н.* Магнитные наночастицы в разделении и концентрировании // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2014. Т. 14, вып. 4. С. 27–35.
27. *Chen F., Zhao T., Chen Q., Han L., Fang Sh., Chen Z.* Size-controlled monodisperse hydrophobic and hydrophilic magnetite nanoparticles : One-pot synthesis, characterization, and the mechanism study // *Mater. Res. Bull.* 2013. Vol. 48. P. 4093–4099.