

РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

На правах рукописи

Зайцева Мария Павловна

**Флуоресцентные композиционные
наночастицы на основе оксидов железа для
магнитной дефектоскопии**

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Член-корр. РАН, д.х.н., проф.
Е.В. Юртов

Москва 2019 г

СОДЕРЖАНИЕ

Список обозначений	5
Введение	6
1. Литературный обзор	10
1.1. Классификация оксидов железа	10
1.2. Методы получения НЧ оксидов железа	13
1.2.1. Получение наночастиц оксидов железа размером до 10 нм ..	13
1.2.2. Получение наночастиц оксидов железа размером от 10 до 20 нм	17
1.2.3. Получение наночастиц оксидов железа размером от 30 до 100 нм	15
1.2.4. Получение частиц оксидов железа размером от 100 нм	25
1.3. Модификация поверхности наночастиц оксидов железа	25
1.3.1. Модификация неорганическими соединениями	25
1.3.2. Модификация органическими соединениями	30
1.4. Выводы из обзора литературы	39
2. Методическая часть.....	40
2.1. Материалы	40
2.2. Методы исследований	45
2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия	45
2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия	45
2.2.3. Рентгенофазовый анализ	46
2.2.4. Измерение показателя активности ионов водорода (pH)	47
2.2.5. Магнитометрия	47
2.2.6. Синхронный термический анализ.....	48
2.2.7. Метод динамического светорассеяния	49
2.2.9. Мёссбауэровская спектроскопия	50
2.2.10. Люминесцентная спектроскопия	50
2.3. Методики	52
2.3.1. Методики получения наночастиц оксидов железа	52

2.3.2. Модификация частиц Fe_3O_4 цитратом натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) ...	53
2.3.3. Методика получения наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ модифицированным методом Штобера	53
2.3.4. Методика получения $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2^+ \text{O}_5\text{H}_{11}\text{C}_{20}$	54
2.3.5. Методика аминирования поверхности наночастиц Fe_3O_4 или $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ в водной среде 3-аминопропилтриметоксисиланом (АПМС)	55
2.3.6. Методика модификации наночастиц оксидов железа флуоресцеином	55
2.3.7. Методика модификации наночастиц оксидов железа флуоресцеин изотиоционатом	56
2.3.8. Методика сшивки наночастиц оксидов железа с производным имидазола.....	57
3. Результаты и обсуждения	59
3.1. Исследование нанопорошков методами электронной микроскопии	59
3.1.1 Исследование влияния условий получения на формирование наночастиц оксидов железа	59
3.1.2. Исследование влияния различных параметров на формирование $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, полученных модифицированным методом Штобера	68
3.2 Рентгеноструктурный анализ	73
3.3. Мёссбауэровская спектроскопия.....	84
3.4 ИК-спектроскопия.....	92
3.5 УФ-спектроскопия	98
3.6. Исследование методом динамического светорассеяния	99
3.7. Нахождение изоэлектрической точки	102
3.8. Анализ свойств полученных порошков	104
3.8.1. Магнитометрические исследования	104
3.8.2. Исследование термических свойств	109
3.8.3. Люминесцентная спектроскопия	113
3.8.3. Визуализирующие свойства.....	118

3.9. Выводы	120
Список литературы	122

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИЭТ	–	изоэлектрическая точка
НЧ	–	наночастица
НК	–	нанокompозит
НП	–	нанопорошок
ДАPI	–	4',6'-диамидино-2-фениллиндол
ФИТЦ	–	флуоресцеинизотиоционат
ДСР	–	динамическое светорассеяние
ПЭМ	–	просвечивающая электронная микроскопия
РСА	–	рентгеноструктурный анализ
РФА	–	рентгенофазовый анализ
СЭМ	–	сканирующая электронная микроскопия
УЗ	–	ультразвук
ТЭОС	–	тетраэтоксисилан
ДЭС	–	двойной электрический слой
ПАВ	–	поверхностно-активное вещество

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Люминесцентные магнитные наноструктуры находят применение в широком диапазоне отраслей науки и техники.

Металлические конструкционные материалы играют ведущую роль в создании традиционных и инновационных приборов и конструкций. Использование неразрушающего контроля обеспечивает обнаружение дефектов и проблемных участков в материале изделий без их извлечения из производственного процесса, что позволяет предотвращать преждевременный выход из строя приборов и конструкций и чрезвычайные ситуации, вызванные разрушением данных конструкций. Среди методов неразрушающего контроля особо можно выделить метод магнитопорошковой люминесцентной дефектоскопии, который позволяет с минимальными усилиями выявить дефекты на поверхности и под поверхностью тестируемого образца.

Используемые на сегодняшний день пенетранты (средства для дефектоскопии) предназначены преимущественно для дефектоскопии крупногабаритных изделий. Однако для выявления дефектов размером менее 1×20000 мкм на поверхности металлосодержащих изделий они не подходят, так как по литературным данным минимальный размер магнитных частиц составляет 2 мкм, что не позволяет им выявлять более мелкие дефекты. Использование люминесцентного магнитного порошка на основе наноразмерных магнитных частиц позволит выявлять дефекты малого размера на деталях. Поэтому получение флуоресцентных композиционных магнитных наночастиц является актуальным.

Цель работы

Целью работы является разработка методов получения флуоресцентных композиционных наночастиц оксидов железа различной дисперсности, в том числе с оболочкой SiO_2 , и исследование их магнитных и спектрально-оптических характеристик.

Научная новизна работы

Предложена модификация метода старения, состоящая в проведении синтеза без барботирования азотом с мягким перемешиванием, что обеспечивает возможность получения наночастиц оксидов железа размером 20 нм.

Установлены закономерности получения оболочки SiO_2 на поверхности наночастиц оксидов железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) различной дисперсности. Установлены зависимости толщины оболочки от концентрации прекурсора оболочки SiO_2 и продолжительности механического перемешивания.

Предложен способ связывания наночастиц оксидов железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с производным флуоресцеина (этиловый эфир–О–бромэтила флуоресцеина) через аминированную поверхность наночастиц как с тонкой оболочкой сорбированного 3-аминопропилтриметоксисилана, так и с оболочкой, полученной модифицированным методом Штобера, толщиной до 35 нм.

Предложен способ связывания наночастиц оксидов железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с производным 4-метокси-1,8-нафталимида 1, содержащим хлорформильную группу в составе N-алкильного заместителя, заключающийся в образовании пептидной связи через аминированную поверхность наночастиц с тонкой оболочкой сорбированного 3-аминопропилтриметоксисилана.

Выявлен размерный эффект влияния наночастиц оксидов железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) на их люминесцентные свойства.

Практическая значимость

Выявление микродефектов в деталях малого размера, испытывающих большие нагрузки, является важной задачей, решение которой позволит снизить число аварий и чрезвычайных ситуаций, связанных с разрушением таких деталей.

Получены образцы композиционных наночастиц оксидов железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), пригодные для тонкой дефектоскопии металлических деталей.

Разработана технология синтеза флуоресцентных композиционных наночастиц различной дисперсности (20-110 нм) на основе системы оксид

железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) – SiO_2 с аминированной поверхностью, модифицированной этиловым эфиром–О–бромэтилафлуоресцеина или производным 4-метокси-1,8-нафталимида 1, содержащим хлорформильную группу в составе N-алкильного заместителя.

Получены данные по интенсивности флуоресценции в ультрафиолетовом диапазоне в зависимости от дисперсности частиц ядро-оболочка.

Личный вклад автора

Все научные результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично или в соавторстве при его непосредственном участии. На всех этапах работы автор принимал активное участие в выборе методик исследования, проведении экспериментов, обработке и анализе полученных данных. Экспериментальная часть работы выполнялась либо самим автором, или при его активном участии. Обсуждение задач исследований, анализ результатов экспериментов, окончательная редакция статей, защищаемых научных положений и выводов к работе проводились совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Результаты выполненных исследований докладывались и обсуждались на XXXII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», Москва, Россия, 30 октября - 2 ноября 2018, XIII Международной научной конференции "Актуальные вопросы биологической физики и химии", Севастополь, Россия, 17-21 сентября 2018 г., II Международной Научно-практической школе-конференции 23-27 октября 2017 года г. Звенигород, Московская область, Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых учёных "Химическая технология функциональных наноматериалов", Москва, Россия, 30 ноября - 1 декабря 2017, XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ-2017), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Россия, 16-20 октября 2017, XII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической

технологии МКХТ-2016, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 18-20 октября 2016., Всероссийской молодежной конференции с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов", Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 26-27 ноября 2015, Международной научно-практической школе-конференции «Магнитные наноматериалы в биомедицине: получение, свойства, применение», г. Звенигород Московской области, Россия, 28-30 октября 2015.

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 3 научные статьи, 13 тезисов докладов и получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 141 страницах, включая 12 таблиц и 91 рисунок. Библиография насчитывает 185 наименований. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Классификация оксидов железа

Известны четыре полиморфные модификации оксида железа: α - Fe_2O_3 (гематит), β - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 (маггемит) и ε - Fe_2O_3 [1]. Особого внимания заслуживают фазы γ - Fe_2O_3 (маггемит) и Fe_3O_4 поскольку они имеют наиболее высокую магнитную восприимчивость среди оксидов железа. Эти оксиды имеют структуру обращенной шпинели в связи с чем данные материалы образуют кристаллы кубического или октаэдрического габитуса (рис.1.1).

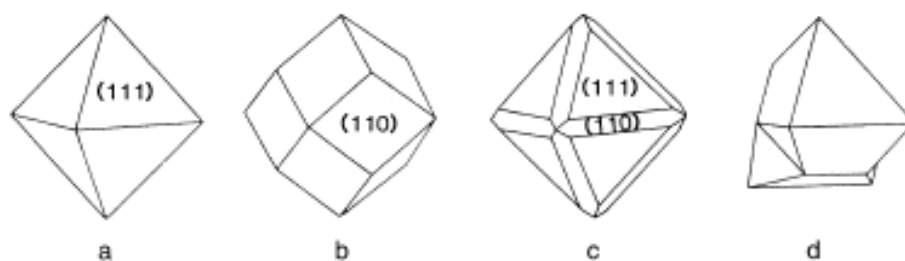


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение форм магнетита: а и с – октаэдрическая, b – ромбодекаэдрическая, d – двойникование по плоскостям $\{111\}$ [1]

Наночастицы оксидов железа обладают суперпарамагнитными свойствами при комнатной температуре, когда размер их составляет менее 15 нм [2].

Гематит α - Fe_2O_3 является наиболее стабильной полиморфной фазой Fe_3O_4 , подвергающейся восстановлению до магнетита (Fe_3O_4) при температурах выше 1200 °С [3]. Имеет ромбоэдрическую гексагональную решетку.

Маггемит γ - Fe_2O_3 имеет кубическую кристаллическую решетку. γ - Fe_2O_3 проявляет ферромагнетизм при комнатной температуре [4]. γ - Fe_2O_3 является термически неустойчивым и преобразуется в гематит при температурах около 400 °С.

β - Fe_2O_3 имеет объемно-центрированную кубическую решетку. При комнатной температуре является парамагнетиком, эта особенность отличает его от α -, γ - и ε - Fe_2O_3 [3]. Является антиферромагнетиком ниже температуры Нееля 100–119 К. β - Fe_2O_3 является термически нестабильным и превращается в α - Fe_2O_3 при температурах выше 770 К [5,6].

ϵ - Fe_2O_3 имеет ромбическую кристаллическую решетку [3]. При комнатной температуре ϵ - Fe_2O_3 ведет себя как коллинеарный ферримагнетик [7], либо как скошенный антиферромагнетик. Эта фаза не является стабильной и может самопроизвольно трансформироваться в α - Fe_2O_3 . Помимо всего прочего ϵ - Fe_2O_3 можно получить только в виде наноразмерных частиц. Стабилизация ϵ - Fe_2O_3 при этом обеспечивается по всей видимости минимизацией поверхностной энергии [8].

В настоящее время магнитные наночастицы оксидов железа широко применяются во многих отраслях человеческой деятельности [1]. В медицине они могут быть использованы для магнитной сепарации клеток и других биологических материалов, в качестве контрастного материала в магниторезонансной томографии, в магнитожидкостной гипертермии, для целевой доставки лекарственных веществ и т.д. [9]. Магнитные наночастицы оксидов железа (Fe_3O_4) активно внедряются в отраслях оборонно-промышленного комплекса и аэрокосмической промышленности. Наночастицы стержнеобразной формы могут использоваться в качестве адсорбентов для удаления тяжелых ионов [10].

Сферообразные наночастицы Fe_3O_4 обрабатывают 3-аминопропилтриэтоксисиланом для дальнейшей иммобилизации липазы, для применения в качестве биокатализатора для производства биодизеля [11].

Наночастицы Fe_3O_4 в форме диска проявляют высокую каталитическую активность [12]. В работе [13] получают наночастицы Fe_3O_4 , покрытые декстраном, которые используются для лечения раковых опухолей.

Наночастицы α - Fe_2O_3 проявляют хорошие каталитические свойства, в частности, показано, что кубические наночастицы α - Fe_2O_3 могут быть использованы в качестве фотокатализаторов для удаления токсичных красителей из промышленных сточных вод [14]. Наночастицы α - Fe_2O_3 в форме нанотрубок обладают отличными электрохимическими характеристиками и могут быть использованы для литий-ионных батарей [15].

Сферические наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут применяться в качестве экологически чистого полупроводникового оксида, газовых датчиков и в литий-ионных батареях [16]. Пленки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [17] используют в качестве катализаторов. Также пленки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ состоящие из пучков наностержней применяются в качестве строительных блоков для наноустройств, для расщепления воды [18].

Наночастицы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ применяются для усовершенствования носителей информации и в биологической медицине (направленная доставка лекарств, гипертермическое лечение онкологических заболеваний, магниторезонансная томография и др.).

Наночастицы, проявляющие суперпарамагнитные свойства могут применяться в качестве фотокатализаторов [6, 19]. Пленки $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ находят применение в оптических фильтрах [6].

Получение наночастиц магнитных фаз различного размера и формы с дисперсностью не более 20 % является актуальной темой для исследователей. А дальнейшая поверхностная модификация НЧ оксидов железа дает возможность их дальнейшего применения и создания на их основе НК. Как известно, наночастицы обладают большей удельной поверхностью по сравнению с макрочастицами, что позволяет сшить с их поверхностью большее количество молекул, например люминофора.

Флуоресцирующие магнитные наночастицы, в частности оксидов железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4), находят применение в различных областях науки и техники: в нанобиомедицине в качестве люминесцентных меток, так и в технике, а в частности, машиностроении (в качестве пенетрантов как средства для магнитной дефектоскопии). Однако на сегодняшний день все средства для магнитной дефектоскопии производятся на базе макрочастиц (не менее 2 мкм). При этом наночастицы за счет своих малых размеров способны обладать большей проникающей способностью, более точным определением дефектов и, что немаловажно, способны лучше удаляться с тестируемой поверхности, поэтому целью работы является получение композитных флуоресцентных

материалов, обеспечивающих магнитную дефектоскопию повышенной точности.

Для определения областей проведения исследований следует обратить внимание на синтез НЧ, которые будут иметь магнитные свойства, необходимую дисперсность (от 20 до 110 нм) и форму и рассмотреть способы сшивки наночастиц с флуорофором посредством модификации поверхности неорганическими и органическими веществами.

Наибольший интерес для магнитной дефектоскопии представляют НЧ оксидов железа (Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с высоким значением начальной магнитной восприимчивости.

1.2. Методы получения НЧ оксидов железа

Множество путей синтеза НЧ оксидов железа Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно разделить на два основных класса: жидкофазные и газофазные. Поскольку жидкофазные методы гораздо проще в исполнении и требуют меньших энергетических и экономических затрат, они в основном и используются. Среди них можно выделить [20]: микроэмульсионный, сонохимический метод соосаждения, метод старения, метод термического разложения. Вышеперечисленные методы имеют ряд недостатков и преимуществ. Однако основным критерием выбора метода синтеза является ограничение по размерам получаемых НЧ.

1.2.1. Получение наночастиц оксидов железа размером до 10 нм

Наиболее используемыми путями синтеза НЧ размером менее 10 нм являются термическое разложение [21, 22] и соосаждение [23, 24].

Поскольку столь малые НЧ имеют склонность к слипанию, термическое разложение проводится в органическом ПАВе, например, в олеиновой кислоте [21]. Данный метод позволяет получать НЧ со средним размером 6 и 8 нм при изменении молярного соотношения олеиновая кислота / прекурсор равном 3 и 7 соответственно. Однако, полученные НЧ показали незначительную коэцитивную силу. Авторы обзора [188] предлагают использовать в качестве

прекурсоров FeCu_3 (Cu:N -нитрозофенилгидроксиламин) [25] или $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (пентакарбонилжелеза) [26-28] для получения монодисперсных НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в присутствии олеиновой кислоты. Данные методики позволяют получать НЧ со средним размером от 4 до 16 нм.

Методом соосаждения удается достигать размеров НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ порядка 9 нм путем приготовления растворов солей прекурсора в 2 М соляной кислоте и их барботированием инертным газом (N_2) [23]. Также можно получать НЧ со средним размером 4 нм соосаждением солей прекурсора в щелочной среде в присутствии цитрата Na при $T=90^\circ$ [24]. Как указано в работе [29] уменьшение температуры термостатирования приводит к уменьшению среднего размера до 2-3 нм.

В работе [30] указано, что для получения высокой коэрцитивной силы ферромагнитных магнитных материалов используют НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним радиусом 3-4 нм.

НЧ Fe_3O_4 получают окислением ацетилацетоната железа (III) в присутствии олеиновой кислоты и аминалата в толуоле, что дает средний размер НЧ 6 нм [31].

Намагниченность объемного магнетита описывается как ферримагнитное, которое образовано генерированием параллельного выравнивания магнитных моментов в тетраэдрических узлах и антипараллельного выравнивания ферро и ферри спинов в октаэдрических узлах [32].

Так как каждый кристаллит ферро или ферримагнитного материала гораздо меньше, чем размер одного домена, он полностью намагничивается. Система представляет собой наноманит, образованный из полностью намагниченных доменов. Монодомен характеризуется энергией анизотропии помимо значения намагниченности насыщения. Энергия магнитных взаимодействий внутри кристаллической структуры магнитной НЧ зависит от ориентации вектора намагниченности, которые направлены относительно внутренних кристаллографических направлений. Направлениями анизотропии или легкими осями называются направления, минимизирующие эту магнитную

энергию. Магнитная энергия НЧ увеличивается с увеличением угла наклона между осью вектора намагниченности и легкими осями. Амплитуда изменения кривой, называемая энергией анизотропии, определяется произведением объема кристаллита на постоянную анизотропии. Энергия анизотропии, пропорциональная объему кристалла, увеличивается таким образом очень быстро, так как радиус кристалла увеличивается [33].

1.2.2. Получение НЧ оксидов железа размером от 10 до 20 нм

Наиболее актуальными путями синтеза НЧ оксидов железа размером менее 30 нм можно назвать золь-гель метод [34-36], соосаждения [37], соосаждения с последующим старением [38], гидротермальные и высокотемпературные реакции, электрохимический метод [33].

В работе [34] авторы выделяют синтез методом золь-гель технологии, позволяющий получать НЧ размером 8 нм в этиловом спирте в сверхкритических условиях. При этом полученные НЧ имеют структуру шпинели, что относится к фазе Fe_3O_4 .

Также малый размер наночастиц можно получить путем добавления в реакционную среду окиси пропилена [35], образующую водные комплексы с железом, которая подвергается выдерживанию при температуре в течение некоторого времени и высушиванию, после чего НЧ оксидов железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) получают со средним размером 10, 5 и 4 нм.

Также можно получать НЧ Fe_3O_4 в присутствии пропиленгликоля золь-гель методом с последующей стадией образования и выжигания ксерогеля [36]. При этом с увеличением температуры отжига от 200 до 400 °С размер наночастиц увеличивается от 8,5 до 15,5 нм. При этом коэрцитивная сила растет от 0,04 до 0,23 кЭ с увеличением размера НЧ.

В то же время методом соосаждения солей II и III валентного железа водным раствором аммиака [37]. Перемешивание данного раствора возможно механически на магнитной мешалке или при интенсивном перемешивании гомогенизатором. Выявлено изменение размера наночастиц от скорости

перемешивания. При перемешивании магнитной мешалкой средний размер частиц составляет 19 нм; при перемешивании 10 тыс. об/мин размер частиц составляет 10 нм; при скорости перемешивания от 18 тыс. об/мин начинают образовываться стержнеподобные структуры.

В работе [38] описано исследование, в котором проводится выявление зависимости концентрации солей прекурсора на размер наночастиц. Установлено уменьшение среднего размера с уменьшением концентрации прекурсора. При этом если увеличивать продолжительность старения от 2 до 10 минут, наблюдается образование лепидокрокита (γ -FeO(OH)) как примеси.

Для получения наночастиц, размером до 12 нм следует использовать метод соосаждения двух солей железа под действием аммиачного раствора, как наиболее простой метод, не требующих сложных аппаратных и временных затрат.

1.2.3. Получение НЧ оксидов железа размером от 30 до 100 нм

Наиболее актуальными путями синтеза НЧ оксидов железа размером более 30 нм являются метод старения (осаждение с последующим термостатированием) [39-41], золь-гель метод [42], метод соосаждения [43], сонохимический метод [44-47].

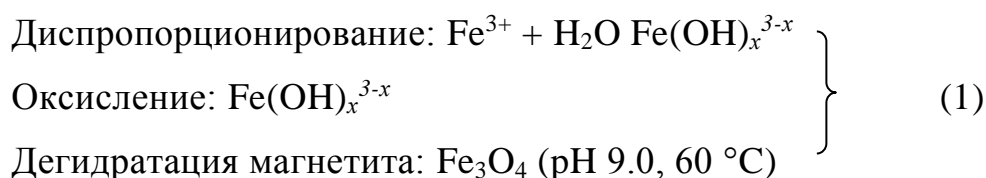
Эти методы просты и позволяют получать магнитные НЧ со строгой дисперсностью и формой. Процессы осаждения используются для синтеза НЧ Fe₃O₄ определенных дисперсностей, которые связаны с дифференциацией образования зародышей и роста ядер [48, 49]. Классическая модель синтеза НЧ Fe₃O₄ предложена LaMer и Dinegar, в которой зародившиеся ядра мономеров медленно диффундируют, что приводит к росту зародышей до достижения конечного размера [50]. Чтобы достичь монодисперсности Fe₃O₄, следует избегать зарождения новых наночастиц в период роста существующих зародышей [50,51].

Соосаждение из водных растворов является одним из наиболее часто используемых методов получения наночастиц Fe₃O₄. Реакция соли Fe (II) в

водном растворе щелочи в присутствии слабого окислителя позволяет образовывать сферические наночастицы со средним размером 30-100 нм [48, 52].

Этот метод вращается вокруг гидроксирования и конденсации молекулярных прекурсоров в растворе. Полученный «золь» из нанометровых частиц затем высушивается или «загущается» либо путем удаления растворителя, либо путем химической реакции для получения трехмерной сети оксидов металлов. Используемым растворителем является вода, но прекурсоры могут быть гидролизованы с использованием кислоты или основания. Основной катализ дает коллоидный гель, тогда как кислотный катализ формулирует полимерный гель [53]. Реакцию проводят при комнатной температуре; однако для получения конечного кристаллического состояния требуется термообработка [54].

Уравнение (1) показывает механизм реакции образования наночастиц Fe_3O_4 из водных растворов железа (III). Параметры, влияющие на синтез, представляют собой pH, характер и концентрацию прекурсора соли, кинетику, температуру, перемешивание и свойства геля [55, 49].



Магнитное упорядочение в этой процедуре зависит от объема и фазы растворителя, чувствительно к дисперсии и распределению по размерам [56].

Связанные с этим преимущества включают синтез материалов с заданной структурой, чистотой аморфной фазы, монодисперсность, контроль размера частиц, контроль микроструктуры, однородность продуктов и возможности генерации внедряющих молекул, которые сохраняют свою стабильность и свойства в матрице [51].

При использовании метода [57] получают нанокомпозиты, состоящие из аэрогеля с оксидом железа и оксидом кремния, который является более реакционноспособным по сравнению с чистым оксидом железа. Коммерческие

прекурсоры (тетраэтилортосиликат и растворы Fe (III)) растворяют в водной среде со спиртом, а образовавшиеся гели нагревают для получения конечных материалов [56]. Повышенная реакционная способность объясняется большой площадью поверхности НЧ оксида железа [57].

Наиболее простым методом получения наночастиц размером более 30 нм в исполнении является метод старения или осаждения с последующим термостатированием [39].

Метод старения геля $\text{Fe}(\text{OH})_2$ под действием окислителя при 90 °С в течение 4 часов является одним из самых используемых. При регулировании концентрации прекурсора получают наночастицы заданного размера от 30 до 416 нм [58]. Наночастицы размером до 60 нм были получены при использовании того же осадителя, прекурсора и окислителя [59].

Для получения наночастиц Fe_3O_4 методом старения размером более 40 нм в качестве прекурсора используются $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ [38, 39]. Использование сульфата железа позволяет увеличить монодисперсность получаемых наночастиц Fe_3O_4 . Как известно, использование в качестве прекурсора хлорида железа приводит к уменьшению среднего размера наночастиц Fe_3O_4 . В работе [29] были получены частицы при температуре старения 130-150 °С. Термостатирование проводилось в течение 20 часов в автоклаве. Использование повышенных температур привело к тому, что после завершения процесса старения размер наночастиц Fe_3O_4 составлял порядка 80 нм.

Возможность варьирования избыточной концентрации ионов железа прекурсора позволяет увеличивать размер наночастиц Fe_3O_4 от 46 до 416 нм [60]. В работе [38] указывается, что рост наночастиц Fe_3O_4 наблюдается при уменьшении избыточной концентрации прекурсора до 0,025М, При стехиометрическом соотношении концентраций исходных реагентов ($[\text{Fe}^{2+}] / [\text{OH}^-] = 1/2$) размер частиц составляет 53 нм. Но если уменьшать её дальше до 0,005М, размер наночастиц Fe_3O_4 уменьшается при условии термостатирования геля в течение 4 часов при 90°С.

Также в работах [41, 63, 62] сообщается, что корректировка концентрации исходных реагентов играет роль не только в изменении размера, но и формы наночастиц Fe_3O_4 . При избытке гидроксид иона получаются наночастицы Fe_3O_4 преимущественно кубической формы. Но после перехода в область избытка иона железа наблюдается изменение формы от кубической к сферической [61].

В работе [39] изучено влияние температуры старения на форму и размер наночастиц Fe_3O_4 при постоянной температуре осаждения. Температуру старения изменяют от 5 до 90 °С, что приводит сначала к увеличению размера до 73 нм (при 25°С), а затем к уменьшению, наименьший разброс по размеру наблюдается при 40 °С. Это объясняется тем, что скорость физико-химических процессов (рост наночастиц, их образование, диффузия) определяет температура. Варьирование температуры во время синтеза позволяет синтезировать наночастицы Fe_3O_4 различной дисперсности. Данные также коррелируют с работой [63], в которой размер наночастиц Fe_3O_4 уменьшается от 102,1 до 31,7 нм при изменении температуры старения. Форма частиц меняется от октаэдрической до сфероподобной.

Далее в работе [39] исследуется зависимость ширины распределения наночастиц Fe_3O_4 по размерам от температуры во время процесса осаждения. Самое узкое распределение наночастиц по размерам по результатам ПЭМ анализа наблюдается при наименьшей температуре осаждения равной 10 °С. Таким образом, модифицированный метод старения позволяет получать наночастицы Fe_3O_4 со средним размером 80 нм с наибольшей дисперсностью.

На размер наночастиц Fe_3O_4 также оказывает влияние природа реакционной среды. При использовании в качестве среды дистиллированной воды размер частиц оксида железа составляет 42 нм, а при использовании смеси этилового спирта с дистиллированной водой, получаются наночастицы со средним размером 24 нм, которые имеют кубическую форму [62]. Подобные результаты по воздействию природы реакционной среды на дисперсность НЧ приведены в работе [41].

В работах используются различные осадители: KOH, NaOH, NH₃ [41], NH₄OH и N(CH₃)₄OH [42], H₂O₂ [40], в результате анализа было выявлено, что природа осадителя на дисперсность наночастиц Fe₃O₄ не влияет.

Изучен процесс зарождения и роста НЧ в корреляции от продолжительности термостатирования [39]. Показано, что размер наночастиц оксидов железа увеличивается от 40 до 80 нм с сохранением структуры шпинели (Fe₃O₄).

Приведен общий метод получения монодисперсных наночастиц путем добавления реагентов в раствор горячего поверхностно-активного вещества с последующим процессом старения и селекции по размеру [64].

Сонохимическим методом также можно получать наночастицы оксида железа путем осаждения прекурсора в щелочной среде под ультразвуковым воздействием [45]. При этом регуляция температуры отжига в вакуумной среде полученного осадка влияет на размер получаемых наночастиц: чем больше температура, тем крупнее наночастицы (от 40 до 90 нм) [45, 65]. А введение поверхностно-активных веществ, например, полиэтиленгликоля [66], приводит к уменьшению среднего размера наночастиц (менее 30 нм).

Возможно использовать метод, позволяющий при модификации поверхности полученных наночастиц [67] аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС), увеличивать размер получаемых структур. Это происходит за счет способности АПТЭС образовывать силанольные мостики между поверхностями наночастиц Fe₃O₄. Это позволяет образовывать структуры размером до 102 нм [68]. В работе [13] получают наночастицы Fe₃O₄, покрытые декстраном, которые представляют собой сферы со средним размером 98 нм.

Наночастицы Fe₃O₄ с размерами более 100 нм синтезируют методами соосаждения [10, 11, 13, 69], гидротермального [2, 12, 70-72] и сольвотермального методов [73-75], метода старения под воздействием магнитного поля [43].

Чаще всего в качестве прекурсоров Fe₃O₄ используют соли Fe²⁺ и Fe³⁺ [10, 11, 13, 69] при использовании метода осаждения. В работе [10] прекурсором

является хлорид железа, в результате получают наночастицы Fe_3O_4 в виде стержней диаметром 20 нм и длиной выше 200 нм. Также в качестве прекурсоров могут использоваться сульфаты железа. В таком случае, получают суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 в форме сфер со средним размером 195 нм.

При модифицировании метода [60] посредством добавления магнитного поля во время старения образуются цепочечные структуры длиной до 840 нм [76]. А при увеличении силы магнитного поля происходит увеличение длины структур от 2 до 8 мкм и диаметра от 172 до 310 нм [59]. При этом коэрцитивная сила с увеличением длины растёт от 70.4 до 93.8 Э.

С помощью гидротермального метода в большинстве работ НЧ Fe_3O_4 размерами более 100 нм получают в автоклавах [2, 12, 70, 71]. В работе [2] в качестве прекурсора использовался сульфат железа (II). Реакция проводилась при 200 °С. В присутствии пропиленгликоля (ПГ) были получены наночастицы Fe_3O_4 в форме октаэдров с размерами около 500 нм, а в отсутствие ПГ не наблюдалось регулярной формы частиц. А в работе [77] при осаждении щелочью в ПГ при 150 °С получают стержни диаметром до 80 нм и длиной до 2 мкм. Но при снижении температуры автоклавирования и использовании двух солей железа наблюдается снижение диаметра стержней до 50 нм и длины до 1 мкм [78]. Аналогично, в работе [70] были получены наночастицы Fe_3O_4 в форме октаэдра с использованием полиэтиленгликоля. Реакция проводилась при 160 °С для получения частиц размером от 300 нм до 1 мкм. При использовании в качестве прекурсора FeCl_2 , получают наноленты, которые проявляют ферромагнитное поведение. При замене FeCl_2 на FeSO_4 , наноленты не образуются [71]. В работе [12] отмечено влияние на морфологию частиц температуры в автоклаве и концентрации гидразина. В качестве прекурсора использовался хлорида железа (II), при 140 °С получают наночастицы Fe_3O_4 в форме додекаэдров с размерами 150-300 нм. Когда температура составляет 120°С, а концентрация гидразина увеличивается, образуются нанодиски с размерами 80-250 нм [12].

Без использования автоклава в работе [72] были получены кубические наночастицы Fe_3O_4 . В качестве прекурсора используется ацетилацетонат железа (III). В данной работе на морфологию и размер наночастиц Fe_3O_4 влияет природа ПАВ. В присутствии олеиновой кислоты получаются кубы с размерами около 94 нм, а в присутствии декановой кислоты – октаэдры со средним размером 117 нм.

При сольвотермальном методе в качестве прекурсора использовали хлорид железа (III). В работах [73, 75] при 200 °С были получены частицы Fe_3O_4 , имеющие форму сфер с размерами 90-200 нм. В работе [74] авторы показывают, что на размер наночастиц Fe_3O_4 может влиять соотношение ПАВ и их природа. Когда соотношение ПАВ уменьшается, размеры наночастиц также уменьшались от 473 до 55 нм. Также размер частиц Fe_3O_4 уменьшался с уменьшением количества прекурсора от 264 нм до 63 нм.

Наночастицы Fe_2O_3 размером более 100 нм также можно получать гидротермальным [15, 79-80] и сольвотермальным [81] методами.

С помощью гидротермального метода были получены наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размерами 50-150 нм [79]. Было показано, что на размер наночастиц влияет температура и продолжительность реакции. При увеличении температуры с 80 до 150 °С размер наночастиц варьируется от 50 до 100 нм. При увеличении продолжительности реакции (времени реакции) от 5 до 24 часов размер наночастиц увеличивается от 50 до 150 нм [79]. Кубические наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были получены в работе [14] при температуре реакции 160°С. Сферические наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были получены при 200 °С, их размер составлял от 80 до 100 нм [80]. Также получали наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в форме нанотрубок диаметром 400-600 нм [15].

Сольвотермальным методом были получены наносферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [81]. Авторы показали, что в присутствии NaCl были получены сферы размером около 550 нм, а в присутствии NaBr – сферы размером 80 нм. Результаты показывают, что наносферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные в присутствии NaBr проявляют намного лучшую фотокаталитическую активность, чем микросферы,

полученные в присутствии NaCl. Хорошая фотокаталитическая активность сфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ нанометрового размера объясняется большой удельной площадью поверхности [81].

Наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ средним размером менее 40 нм получают с помощью методов химического газофазного осаждения (CVD) [82, 83], термическим разложением [16].

Наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получают с помощью термического разложения в присутствии додецилсульфата натрия при 450-600 °С. В результате получают сферические наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Размер частиц возрастал от 13 до 28 нм с увеличением температуры прокаливания [16].

В работе [82] получают пленки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (35-40 нм). Они сформированы пластинчатыми частицами без особой геометрической структуры. Также пленки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут состоять из пучков наностержней длиной 350 нм и диаметром 20 нм [83].

Наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут быть получены путем термического разложения солей железа [84, 85], дробления [86].

В работе [84] получили наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ гексагональной формы со средним размером частиц 35 нм. А в работе [85] получают ферромагнитные наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером кристаллита 23 нм. Также показано, что частицы с размерами кристаллита 10 нм проявляют суперпарамагнитные свойства [85]. В работе [86] порошок железа размалывают в присутствии воды в планетарной мельнице. При дроблении атомы Fe вытесняют водород из воды и синтезируются в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые были впервые обнаружены в лабораторных условиях, рассматриваются как редкие фазы с ограниченным природным изобилием; они существуют только как наноразмерные объекты, их очень трудно получить в чистом виде, и они термически неустойчивы.

В работе [19] в процессе термического разложения $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при 600 °С в течении 2 часов получены продукты, содержащие $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На фазовый состав ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) оксида железа (III) влияет размер частиц

сульфата железа. Отношение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ увеличивается с увеличением размера частиц сульфата. Полученные частицы Fe_2O_3 были размером около 400 нм тогда как начальные сульфатные «сферы» имели диаметр 50-100 мкм.

Также $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получают в качестве промежуточного продукта путем прокаливании смеси $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3:\text{NaCl}=1:2$ при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. В результате получены кубические наночастицы $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размерами около 1 мкм [7].

Чистый $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получают в виде тонкой пленки химическим осаждением из паровой фазы из железо (III) трифторацетилацетоната или ацетилацетоната железа(III) при $300\text{ }^\circ\text{C}$ на различные подложки [5, 87]. Толщина пленки варьируется от 0,1 до нескольких мкм. При 300°C размер частиц неправильной формы составляет около 500 нм, при 500°C - около 300 нм, при 800°C были заметны гексагональные гранулы размером около 300 нм [5].

Фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является самой плохо изученной в связи со сложностью получения и выделения этой фазы. Известны методы получения, в которых $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ синтезируется в виде включений в иные оксиды железа, но в чистом виде данную фазу оксида железа получить не удавалось до последнего времени [88].

В работах [186,17] выделяются наночастицы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Было установлено, что $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает хорошими магнитными свойствами, а именно при комнатной температуре гигантской коэрцитивной силой (до 23 кЭ). Кроме того, фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет магнитоэлектрические свойства [18] и является хорошим поглотителем миллиметровых электромагнитных волн [89].

При термическом разложении соли железа получен нанопорошок, в котором содержатся $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ четко различим с другими оксидами, и представляет собой наностержни[49].

Исходя из выше изложенного, следует, что наночастицы оксидов железа со средним размером от 20 до 110 нм можно получать в рамках одного метода осаждения с последующим термостатированием (старения) без использования температуры более $100\text{ }^\circ\text{C}$ или ПАВ, внося изменения в такие условия синтеза, как концентрация, продолжительность синтеза, температура.

Проявляемая НЧ коэрцетивная сила в работе [41] растет от 50 до 100 Э с увеличением среднего размера НЧ от 30 до 70 нм. Однако в работе [65] магнитные свойства НЧ со средним размером 80 нм коэрцетивная сила и намагниченность насыщения составляют 83 Э и 54 см³/г, соответственно. В работе [38] размер наночастиц увеличивается от 30 до 102 нм, при этом намагниченность насыщения увеличивается от 81,6 до 91,9 см³/г.

1.2.4. Получение частиц оксидов железа размером от 100 нм

Среди методов путей синтеза частиц со средним размером более 100 нм, можно выделить следующие: мокрая реакция распыления капель двух или нескольких прекурсоров, осаждение, наращивание при сушке.

Получать крупные (более 100 нм) частицы также можно путем мокрой реакции распыления капель двух или нескольких прекурсоров – осадителя при определенной температуре, в результате чего размер частиц составляет более 100 нм [90].

Методом осаждения хлорида железа (III) в растворе HCl при барботировании азотом можно получать частицы гематита со средним размером 173 нм [91].

Частицы размером от 1 до 10 мкм получают в два этапа: сначала методом соосаждения получают наночастицы оксида железа, а затем дисперсию предварительно модифицированных оксидом кремния НЧ сушат при определенном температурном режиме до образования микро-малиноподобных наноструктур [92]. Таким образом, добиваются развитой удельной поверхности у макрочастиц.

1.3. Модификация поверхности наночастиц оксидов железа

Модификацией поверхности НЧ оксидов железа различными неорганическими или органическими соединениями проводится для расширения областей применения магнитных наночастиц.

1.3.1. Модификация неорганическими соединениями

Известны различные методы для создания структур $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ типа ядро-оболочка: метод Штобера [93], микроэмульсионный [94] метод. Первые два просты в исполнении, позволяют получать оболочку контролируемой толщины. Благодаря значительной концентрации силанольных групп и химической инерции оболочка позволяет облегчить сшивание магнитных наночастиц с биологически совместимыми или биомолекулами, облегчить дальнейшую селективную модификацию и изолировать наночастицы друг от друга [90].

Также возможно создание покрытий наночастицами золота [96], оксидом цинка и т.п.

Метод Штобера

Самым популярным неорганическим покрытием является диоксид кремния (SiO_2). Он обладает следующими свойствами: высокой концентрацией силановых групп на поверхности и химической инертностью, что облегчает связывание биологических молекул (белков, нуклеиновых кислот, пептидов, ферментов), металлов и полимеров и предоставляет многообразие последующих способов избирательной модификации [97, 98, 99-103].

Оболочка SiO_2 обладает следующими преимуществами: создают устойчивость к седиментации наночастиц в растворе, препятствуют взаимодействию частица-частица, обладает инертностью и биосовместимостью, способствует химическому связыванию с другими молекулами.

Практически все методы получения основаны на методе Штобера.

Данный метод является наиболее доступным с точки зрения исполнения и задействованных химических реактивов. Описание получения сфер диоксида кремния в работе [93] привело к созданию структур типа металлическое ядро или Me_xO_y ядро-оболочка SiO_2 . Общий метод состоит в том, что прекурсор подвергается сначала гидролизу, затем конденсации алкоксисиланов в смеси спирта, воды и аммиачного раствора, которые катализируют процесс

полимеризации [104, 105]. Исследователи используют тетраэтоксисилан (ТЭОС) [97, 106, 107], Na_2SiO_3 [98] в качестве прекурсора оболочки.

Связь между поверхностью НЧ оксидов железа и SiO_2 осуществляется за счет OH^- групп на их поверхности [108-111]. Толщина оболочки влияет на поведение магнитных наночастиц, покрытых SiO_2 . При варьировании ряда параметров таких как: соотношением прекурсор–вода, концентрацией соли NH_4^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –вода, можно получать различные толщины оболочек: от 2 [112] до десятков [113] нм. Обычно, снижение взаимодействия между частицами исходит от увеличения толщины SiO_2 оболочки. Но обнаруживаются недостатки при использовании для функционализации поверхности наночастиц оксидов железа алкоксисиланов. Так как реакция дегитратации проходит не полностью, в полученном продукте можно обнаружить оставшие непрореагировавшие силанольные группы, которые высоко реакционно способны, что приводит при длительном хранении к конденсации нанокompозитов

Для синтеза композиционных наноматериалов на основе SiO_2 наиболее используемыми методами получения являются: модифицированный метод Штобера, золь-гель метод. Самым популярным прекурсором SiO_2 , является этиловый эфир ортокремниевой кислоты (тетраэтоксисилан (ТЭОС)) [93]. Однако известны и случаи использования в качестве прекурсора и 3 – хлоропропилтриметоксисилан [114] и аминопропилтриметоксисилан [95].

Для проведения реакции гидролиза тетраэтоксисилана используют воду. В основе превращений ТЭОС на поверхности магнетита лежит реакция гидролиза ТЭОС с дальнейшей конденсацией продуктов гидролиза. Структура полученных продуктов реакции полимеризации в сильно зависит от условий проведения реакции (рН среды, температуры, наличия катализаторов, условий перемешивания).

ТЭОС легко перемешивается с водными растворами кислот, водой, органическими растворителями. В водных растворах минеральных кислот и

присутствии воды происходит процесс гидролиза ТЭОС с отщеплением C_2H_5OH и последующей конденсацией OH^- производных. Образование геля происходит с переменной скоростью в зависимости от условий гидролиза (температура, тип катализатора, наличие органического растворителя). В присутствии различных спиртов (и иногда катализатора) ТЭОС может переэтерифицироваться, присоединяя молекулы присутствующего спирта с отщеплением C_2H_5OH .

В большинстве работ по созданию покрытия на поверхности наночастиц оболочкой SiO_2 в качестве спирта был использован C_2H_5OH . Во многих статьях есть данные по применению н-пропанола в качестве реакционной среды [62, 106, 115]. Исследования показали отсутствие существенного влияния природы спирта на свойства полученного покрытия. В работе [62] проводили синтез оболочки SiO_2 на поверхности НЧ оксидов железа без предварительной модификации. Результаты исследований показали, что оболочка SiO_2 покрывала скопление НЧ оксида железа, а не каждую отдельно взятую НЧ. Также в анализируемых публикациях проводили процесс синтеза оболочки SiO_2 на поверхности НЧ оксидов железа с предварительной модификацией поверхности НЧ лимонной кислотой или ее солями [115, 61], цитрат-ионами [116], полиэтиленгликолем (ПЭГ) [117] или олеиновая кислота [118]. В отличие от результатов, представленных в работе [62] стабилизированные наночастицы покрывались монодисперсно. Авторами [119] показано, что использование темплатов, например СТАБ также позволяет получать наночастицы, покрытые пористой оболочкой.

В работе [61] было изучено влияние концентрации ТЭОС на толщину покрытия SiO_2 на поверхности частиц. Толщина оболочки SiO_2 увеличивалась при этом от 10 до 20 нм.

Необходимо отметить, что наночастицы, покрытые SiO_2 склонны образовывать петлеобразные, фракталоподобные и цепочечные структуры. Это образование может быть связано с магнитным взаимодействием между

наночастицами, усиливающимся с увеличением размера частиц и приводящем к образованию цепочных структур типа «жемчужные бусы».

В работах [104, 119] были исследованы зависимости влияния различных параметров на толщину оболочки SiO_2 : соотношения ТЭОС/ Fe_3O_4 , продолжительности процесса гидролиза, концентрации НЧ Fe_3O_4 . Установлено, что соотношение ТЭОС/ Fe_3O_4 влияет на толщину образующегося SiO_2 . Увеличение соотношения вело к увеличению толщины оболочки SiO_2 [104]. Было показано, что толщина оболочки SiO_2 составляла 15 нм при соотношении ТЭОС/ Fe_3O_4 14:1, а при соотношениях ТЭОС/ Fe_3O_4 27,5:1 и 18:1 толщина оболочки SiO_2 составляла 45 и 20 нм соответственно.

В работе [119] показано, что с уменьшением размера ядра толщина оболочки уменьшается.

В статье [105] авторы использовали время перемешивания 18 часов, при этом получалась сформировавшаяся оболочка SiO_2 . Это показывает, что использование 24 часов для формирования оболочки SiO_2 не является обязательным фактором.

Микроэмульсионный метод

В течение последнего десятилетия широко исследовалось покрытие из двуокиси кремния одиночных гидрофобных наночастиц методом обратной микроэмульсии [94, 120-122]. Однако большая часть предыдущих работ была сфокусирована на кремниевом покрытии одномерных наночастиц с меньшими усилиями, направленными на покрытие наночастиц разных размеров, в частности факторов влияния при достижении покрытия «один-к-одному» [123]. Основные специфические свойства наночастиц, такие как намагниченность насыщения, интенсивность люминесценции, интенсивность сигнала комбинационного рассеяния на поверхности, будут уменьшаться с увеличением толщины инертных силикатных оболочек, хотя кремниевые оболочки могут эффективно предотвращать коррозию ядер наночастиц

вследствие воздействия окружающей среды [124], а ультратонкая оболочка кремнезема помогает избежать этого уменьшения [125].

Модификация оксидами металлов/металлами

Известны структуры типа ядро оболочка, в которых в качестве ядра выступает магнитная наночастица, а в качестве оболочки металл или оксид металла. Существуют структуры $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ [126, 127], которые используются в медицине, в частности, для улучшения показателей стволовых клеток. Также существуют дендритные структуры $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnO}$ [127], обладающие фото активностью, позволяющей использовать его в МРТ.

Использование наночастиц золота в качестве люминисцентного красителя широко известно для применения в медицине [128]. Также очень сильно распространено использование структур с магнитным ядром и сорбированными наночастицами золота на поверхности. В работе синтез основан на сшивке наночастиц золота с аминированной поверхностью структур $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, что позволяет использовать их в области медицины как люминисцентные сенсоры [129].

Таким образом, для дальнейшей функционализации поверхности магнитных наночастиц необходимо предварительно создать оболочку из инертного диоксида кремния. При этом варьируя такие параметры, как массовое соотношение наночастиц к прекурсоры оболочки, природы растворителя или смеси растворителей, прикладывая внешнее ультразвуковое воздействие и продолжительность процесса можно менять толщину получаемой оболочки.

1.3.2. Модификация органическими соединениями

Широко известны методы получения структур магнитное ядро – люминесцентная оболочка для применения их в медицине в качестве биологических меток для визуализации движения и расположения магнитных наночастиц в клетках организма. Однако используемые люминофоры за счет сложного синтеза очень дорогие. Для расширения области применения

композиционных люминесцентных магнитных наноструктур возможно использование более простых аналогов.

Органические поверхностно-активные вещества

Модификация наночастиц поверхностно-активными веществами позволяет снизить взаимодействие наночастица-наночастица, то есть пространственно их разделить.

Введение поверхностно-активных веществ, например, полиэтиленгликоля [66] во время проведения синтеза наночастиц, приводит к уменьшению среднего размера наночастиц (менее 30 нм).

В то же время можно проводить последующую стабилизацию заранее синтезированных наночастиц, например, декстраном [130], лауриновой кислотой [131], олеиновой кислотой [132], различные аминокислоты [133] (L-аланин, L-цистеин, L-глутаминовая кислота, глицин, L-гистидин, L-лизин и L-серин) и тому подобное.

В работе [130] проводится модификация поверхности посредством смешивания суспензии магнитных наночастиц с раствором декстрана различной концентрации (6,9-11,3 масс. %). При этом наночастицы получают стабилизированные декстраном, что позволяет их использовать в качестве контрастных агентов для МРТ, предотвращая токсичное влияние на организм.

Однако, ПАВ дают, в основном, стабилизацию магнитных наночастиц, что не подходит для использования в качестве средства для магнитной дефектоскопии.

Люминесцентные соединения

В литературе в основном описаны методы получения люминесцентных наночастиц для применения в медицине.

Возможность функционализации магнитного ядра биологическими или люминесцирующими соединениями описана в работе [134]. Образование ковалентной аминной связи $\text{SiO}_2\text{-NH-R}$ и $\text{MNЧ-SiO}_2\text{-NH-R}$ обусловлено тем, что обычно поверхность наночастицы необработанного диоксида кремния

заканчивается силанольными группами, которые затем действуют как активные положения для последующей функционализации. Для наночастиц, полученных методом Штобера, это обычно достигается путем выращивания стабильной дополнительной оболочки из диоксида кремния, которая содержит требуемую функциональную группу для связывания с требуемой биомолекулой. В дополнение к последующему покрытию анкерные группы могут быть введены в микроэмульсию, и частицы могут быть образованы путем совместной конденсации ТЭОС и соответствующих функционализированных алкоксисиланов. Как правило, совместная конденсация имеет несколько преимуществ перед последующим покрытием, то есть способ сводит к минимуму этапы обработки и создается относительно равномерное распределение органической группы, которая полностью интегрирована в каркас наночастиц.

Амино-модифицированные наночастицы могут быть получены с использованием различных органосилановых прекурсоров для совместного гидролиза [134-138]. Биофункционализация с аминоксодержащими лигандами требует реакционноспособного по аминогруппе гомобифункционального сшивающего агента (такого как глутаровый альдегид) и последующего восстановления сформированной основой Шиффа (с использованием, например, цианоборгидрида натрия).

Синтезированные люминесцентные наночастицы SiO_2 структурного типа ядро-оболочка позволяют достичь стабильного и яркого свечения [139-141]. В работах говорится об использовании люминесцентных магнитных НЧ с различной эмиссией для биологического измерения и химического зондирования. Люминесцентными НЧ SiO_2 делают путем создания ковалентной связи между флуорофором и аминомодифицированной поверхностью НЧ SiO_2 со средним диаметром 15 нм. НЧ SiO_2 применяют за счет прочного связывания на границе раздела фаз между НЧ и исследуемым образцом в новейших видах резонансного диполь-дипольного переноса энергии. Различные люминесцентные красители, связанные с SiO_2 , используются для получения

различных длин волн эмиссии (от 436 до 710 нм) при возбуждении от 337 до 659 нм. Также возможно создание конъюгатов, которые несут на себе длинноволновые люминесцентные метки, из красителей с поверхностью поверхностью аминомодифицированных НЧ. Для этого у красителя необходимо наличие С1-группы, которая может прореагировать с аминогруппами на поверхности НЧ. Обычно реакция сопровождается изменением цвета от зеленого до синего (эффект хамелеона). При этом возможно явление преобразования инфракрасного излучения в видимую люминесценцию. Аминогруппы на поверхности наночастиц визуализируются путем фиксирования хамелеонного эффекта применяемых аминореактивных красителей.

Также возможно образование пептидной связи между наночастицей, обладающей на поверхности карбоксильной группой, и люминофором с вторичным или первичным амином [142].

В 2009 году MacCraithetal сообщили о корреляции снижения флуоресценции в зависимости от концентрации красителя с появлением резонансного переноса энергии Homo-Forster (FRET) в FSNP [143]. Их экспериментальные результаты показали, что интенсивность флуоресценции наночастиц SiO₂ Cy5 примерно в 165 раз ярче, чем свободной от красителя Cy5 при оптимальной загрузке 2% (мас./мас.). Эти результаты хорошо согласуются с модельными предсказаниями. Ван и Тан сообщили о многоцветных наночастицах кремнезема FRET, инкапсулированных тремя органическими красителями, используя модифицированный метод Stober [144] Изменяя отношение допирования трех флуорофоров, излучение FRET может быть настроено при одноволновом возбуждении. Используя аналогичную стратегию, Ян и др. разработали многоцветные флуоресцентные наночастицы диоксида кремния путем включения в матрицу диоксида кремния двух красителей, одного флуоресцентного (изотиоцианатафлуоресцеина, ФИТЦ) и одного фосфоресцирующего (трис (1,10-фенантролин) рутениевый ион Ru(phen)₃²⁺) [145]. Авторы работы [146] демонстрируют влияние C₂H₅OH, NH₄OH, H₂O,

прекурсоров SiO_2 и концентрации красителя на конечные морфо-оптические свойства флуоресцентных наночастиц диоксида кремния путем изменения концентрации реагентов в модифицированном синтезе Штобера.

В биомедицине люминесцирующие магнитные наночастицы используются, например, для контроля морфологии, местоположения и функции регенерированной ткани, целостности, ремоделирования и резорбции построения и гибели имплантированных клеток. Поскольку клетки не видны с использованием обычных методов магнитного резонанса, ультрамаленькие суперпарамагнитные оксиды железа обычно используются для маркировки и мониторинга клеток, внедренных в тканевые имплантаты.

В частности, как говорилось ранее, для дальнейшей модификации поверхности магнитной наночастицы используется предварительное покрытие диоксидом кремния. Сами наночастицы диоксида кремния могут быть связаны с люминофором для обнаружения низких концентраций олигонуклеотидов. Чувствительность биоанализа ДНК в значительной степени зависит от доступности и концентрации олигонуклеотидного зонда. Шемпинов и др. показывают, что наиболее важным фактором, влияющим на чувствительность обнаружения ДНК, является физическое расстояние от исследуемого соединения, а не химия линкера [147]. Одной из причин этого может быть то, что существуют стерические эффекты, когда зонды расположены слишком близко к поверхности субстрата. Чтобы улучшить методы обнаружения с использованием наноматериалов, важно точно контролировать количество олигонуклеотидов, связанных с наноматериалом. В работе [148] разработан и применен магнитно-магнитный нанокаптер. Он может выборочно отделять конкретный образец ДНК по событиям гибридизации, а затем от магнитного разделения. Магнитно-магнитные нанокаптеры были сконструированы биоконъюгирующими зондами ДНК молекулярного маяка на поверхности магнитных наночастиц. Молекулярные маяки включают петлевые структуры ДНК с флуорофорами и тушителями, прикрепленными к каждому концу последовательности. Флуоресцеин

выбирали в качестве флуорофора и 4 - ((4- диметиламино) фенил) азо) бензойную кислоту (DABCYL) в качестве тушителя. Магнитно-магнитные наночастицы демонстрировали высокую эффективность с точки зрения сбора следовых количеств целевой ДНК / мРНК вплоть до фемтомолярных концентраций. Кроме того, наночастицы диоксида кремния, легированные TMR, также использовались в сэндвич-гибридизационном анализе на стеклянной подложке для сверхчувствительного зонда ДНК / мРНК, который снова чувствителен к субфемтомолярным концентрациям [148, 149].

В работе [150] описан метод получения магнитных наночастиц размером до 10 нм с поверхностью, ковалентно-связанной с родамином В изотиоционатом (рис. 1.2).

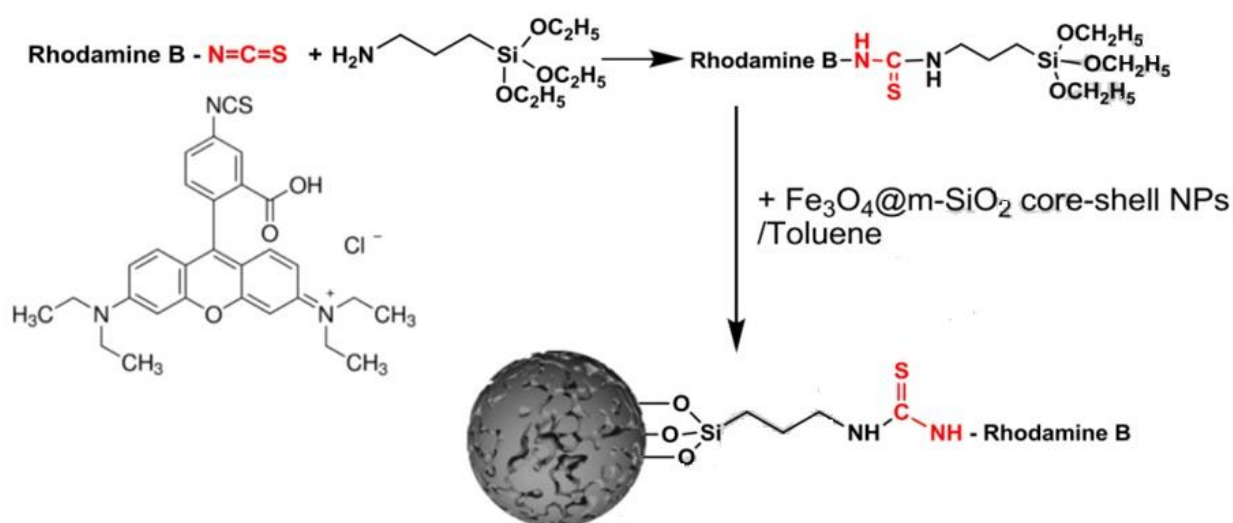


Рисунок 1.2 – Схема шивки МНЧ с родамином

Во многих работах применяется предварительное аминирование поверхности для дальнейшей функционализации [151-153, 154]. В работе [155] также говорится о модификации поверхности наночастицы люминофором морин через аминную связь. При этом наночастицы предварительно покрываются по методу Штобера оболочкой SiO₂ и затем оболочка функционализируется N-(2-аманоэтил)-3-аминопропилтриметокси-силаном.

Альтернативным способом создания ковалентной связи являются связи – O–P–O–, образованные путем модификации такими соединениями, как гуанозинмонофосфат и флавин мононуклеотид [156-158].

В работе говорится о предварительном создании смеси ФИТЦ-АПТЭС, которая в свою очередь образует конъюгаты с наночастицами. Затем проводится синтез оболочки диоксида кремния микроэмульсионным методом. Получены данные о совместной регистрации наночастиц Fe_3O_4 и большого количества молекул красителя ФИТЦ вместе с оболочкой из диоксида кремния (предотвращение флуоресцентного тушения нанозондов) и трансплантации первичных аминов (очень активных функциональных групп) на поверхность диоксида кремния. Кроме того, синтезированные нанозонды могут быть хорошо диспергированы в водном растворе [159].

Также в качестве флуоресцентных красителей используются производные 1,8-нафталимида [160]. В данной работе исследуется синтез флуорофора с 3-аминопропилтриэтоксисиланом, который и является одним из распространенных прекурсоров оболочки диоксида кремния. Таким образом, показывается возможность предварительной модификации прекурсора оболочки диоксида кремния флуоресцентным красителем. Также показано, что диоксид кремния сдвигает длину волны эмиссии в длинноволновую область и увеличивает интенсивность испускания.

В то же время, возможно избежать получения прямой ковалентной связи наночастица – люминофор путем прямой модификации поверхности наночастицы люминесцентным ПАВ. Наиболее подходящим ПАВ для модификации является декстран, который возможно далее функционализировать люминесцентными сопряженными молекулами, который применяется для визуализации доставки лекарственных [161] веществ. Его используют в связи с его хорошей биосовместимостью, о которой говорилось ранее. В работе [162] получают ПАВы (декстран и полиальдегид декстран), модифицированные флуоресцеином посредством инициирования реакции в присутствии 1-1-димидазола. Также возможно использование других более дорогостоящих красителей – модифицированных флуоресцеинов, например, 5-([4,6-дихлортиазин-2-ил]амино)флуоресцеинагидрохлорид [163].

Наиболее известные и используемые люминофоры имеют следующие длины волн эмиссии: DAPI – 450 нм, Cu₃ – 562 нм, Cu₅ – 664 нм, ФИТЦ – 517 нм, родамин – 570 нм и так далее. Возможно использование лазеров для возбуждения разных длин волн: 488 нм (подходит для модификаций флуоресцеина), 561 нм (подходит для модификаций флуоресцеина, Cu₃, родамина). Однако все они недешевые.

Однако люминесцентные магнитные материалы используются не только в медицине, но также широко применяются в области исследования дефектов на и под поверхностью материалов. С 80х годов прошлого века проводится разработка люминесцентных макрочастиц для визуализации дефектов. Известны способы связывания частиц оксидов железа размером от 170 до 270 нм с флуоресцеином путем физической сорбции на поверхности за счет образования димерной структуры флуоресцеин, представленной на рисунке 1.3 [164].

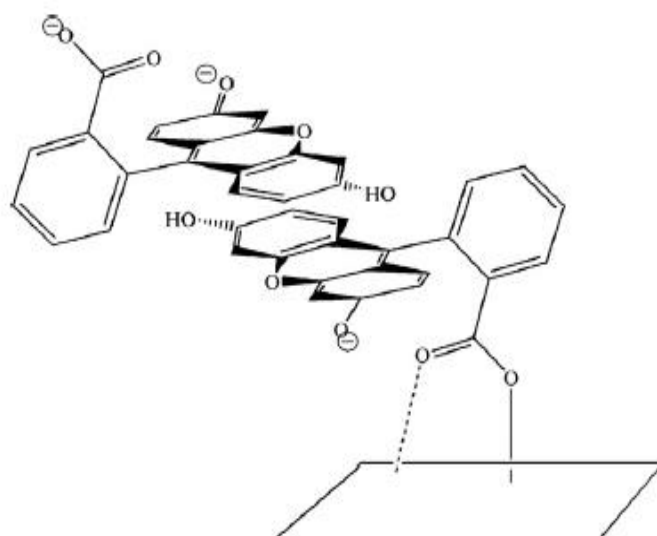


Рисунок 1.3 Димерная структура флуоресцеина на поверхности оксида железа [164]

Дефектоскопия посредством использования люминесцентных маленьких наночастиц – квантовых точек, например, PbS [165] в зависимости от размера наночастиц (4,1, 8,4, 15,6 нм) дает различную эмиссию (300, 500 и 650 нм

соответственно). Квантовые точки CdSe/ZnS могут выявлять дефекты размером от 5 до 100 микрон [166].

Была проведена работа по изучению сшиванию люминофора на поверхности наночастиц оксидов железа размером 20 нм [167]. При этом увеличение концентрации от 0 до 0.0001 моль/л ведет к потере интенсивности флуоресценции от 4×10^{-6} до 5×10^{-5} .

Поскольку флуоресцеин наиболее дешевый люминофор, подходящий для таких расходных материалов, как средств для люминесцентной магнитной дефектоскопии, однако, имеющиеся работы указывают на физическую сорбцию флуоресцеина на поверхности наночастиц, которая существует благодаря образованию водородных связей и Ван-дер-Ваальсова взаимодействия при $pH > 8$, что может вызывать коррозию. Во избежание коррозии необходимо осуществить синтез химической связи между флуоресцеином и поверхностью наночастиц оксидов железа. Поскольку представленные выше работы показывают, что можно создать функционализированные МНЧ–SiO₂–NH₂, следует модифицировать флуоресцеин группами, которые бы взаимодействовали с –NH₂ группами. В работе [168] синтез проводят в два этапа: сначала получение метилового эфира, затем идет синтез этилового эфира О-[2-бромэтил] флуоресцеина. Известно, что группа –Br взаимодействует с –NH₂ группой в мягких условиях в присутствии растворителя и небольшом нагреве.

1.4. Выводы из обзора литературы

Современное состояние исследований в области неразрушающего контроля на основе наноразмерных структур является малоизученной областью, но уже сейчас очевидно, что наночастицы дают возможность определить дефекты от 5 мкм с расстоянием между дефектами от 5 мм.

По результатам обзора литературы выявлено, что для получения флуоресцентных композиционных наночастиц на основе оксидов железа необходимо решить следующие задачи:

1. Получить наночастицы оксида железа с различной дисперсностью методом осаждения. Установить влияние параметров синтеза на размер, форму и распределение наночастиц по размеру.

2. Получить композиционные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и функционализировать их поверхность аминогруппами, люминофорами (флуоресцеином и его производными и производными нафталемида) и исследовать структуру и свойства.

3. Установить взаимосвязь между размером наночастиц и магнитными, люминесцентными свойствами полученных соединений.

4. Провести предварительные испытания суспензий полученных порошков для выявления дефектов на эталонном образце и сравнение их с пенетрантом фирмы «Элитест» (класс чувствительности А - наивысший) для установления соответствия полученных экспериментальных образцов высшему классу чувствительности.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

В качестве исходных материалов без дополнительной очистки в работе использовали: сульфат железа(II), вода бидистиллированная, гидроксид калия, гидроксид натрия, нитрат калия, нитрат натрия и другие реактивы, характеристики которых представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики используемых веществ.

№ п/п	Наименование	Химическая формула	Стандарт Квалификация
1.	Вода бидистиллированная	H_2O	-
2.	Этиловый спирт	C_2H_5OH	эталонный Экос-1
3.	Изопропиловый спирт	$CH_3CH(OH)CH_3$	ХЧ Экос-1
4.	Гептан	C_7H_{16}	эталонный Экос-1
5.	Ацетонитрил	CH_3CN	99.9% Merck
6.	Диметилформамид	$HCON(CH_3)_2$	98+% VWR
7.	Этилендибромид	$C_2H_4Br_2$	98% Aldrich
8.	Серная кислота	H_2SO_4	98% ХЧ

№ п/п	Наименование	Химическая формула	Стандарт Квалификация
9.	Соляная кислота	HCl	ХЧ ГОСТ 3118-87
10.	Гидроксид натрия	NaOH	ХЧ «Химмед»
11.	Гидроксид калия	KOH	ХЧ «Химмед»
12.	Аммиак водный	NH ₄ OH	ЧДА «Химмед»
13.	Нитрат натрия	NaNO ₃	99,5 % Sigma-Aldrich
14.	Натрий углекислый 10- водный	Na ₂ CO ₃ ·4H ₂ O	ХЧ «Химмед»
15.	Железо(II)сернокислое 7-водное	FeSO ₄ ·7H ₂ O	extra pure Scharlau
16.	Железо (II) хлористое 4- водное	FeCl ₂ ·4H ₂ O	99% Sigma-Aldrich
17.	Железо (III) хлористое 6-водное	FeCl ₃ ·6H ₂ O	extrapure, 99+% Acros
18.	Тетраэтоксисилан	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	98% Acros
19.	3-амонпропил- триметоксисилан	NH ₂ (CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	98+% Sigma-Aldrich

№ п/п	Наименование	Химическая формула	Стандарт Квалификация
20.	Натрий лимоннокислый трёхзамещённый 2- водный	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,5 % Sigma-Aldrich

Используемые люминофоры

Флуоресцеин

Флуоресцеин (рис. 2.1), диоксифлуоран, жёлтые кристаллы, плохо растворимые в воде, лучше – в спирте и водных щелочах, $t_{\text{пл}} 314\text{--}316\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением); в водных растворах существует в виде смеси (1: 1) бензоидной (1) и хиноидной форм и обладает сильной жёлто-зелёной флуоресценцией. Флуоресцеин относится к группе триарилметановых (ксантеновых) красителей; окрашивает в жёлтый цвет шёлк и шерсть. Однако в текстильной промышленности его не применяют вследствие малой прочностивыкрасок. Флуоресцеин используют для изучения путей следования подземных вод, его динатриевую соль(уранин) – как компонент флуоресцирующих составов, изотиоцианатные производные флуоресцеина – в качестве биологических красок для определения антигенов и антител. Практическое значение имеют также некоторые галогензамещённые флуоресцеина, например эозины. Получают флуоресцеин конденсацией фталевого ангидрида с резорцином.

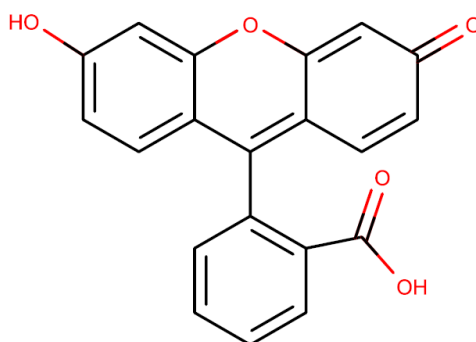


Рисунок 2.1– Структурная формула флуоресцеина

Флуоресцеин изотиоционат

Представляет собой гидроксиксантовый краситель, широко используемый для мечения белков, в том числе антител в иммуноферментном анализе и иммуногистохимии. Молекулярная формула $C_{21}H_{11}NO_5S$, структурная формула представлена на рис. 2.2. Молекулярный вес составляет 389.4 г/моль. Плотность 1.54 г/см³. Показатель преломления 1.753. Точка плавления более 360°C

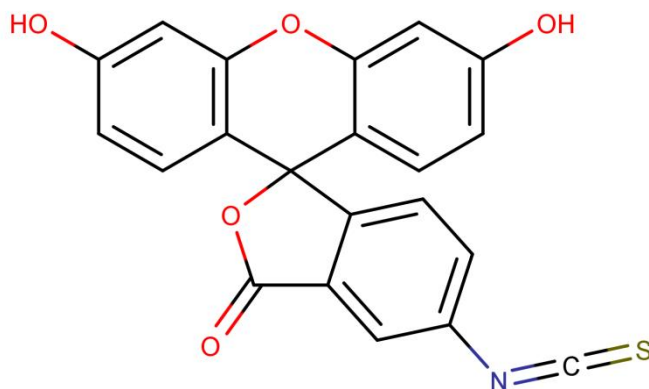


Рисунок 2.2 – Структурная формула флуоресцеин изотиоционата

6-(6-метокси-1,3-диоксо-1H-бензо[де]изохинолин-2(3H)-ил)-N-(3-(триметоксисилил)пропил)гексанамида

Получен в 107 лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем (ЛФСМС) отдела элементоорганических соединений, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН под руководством Федоровой Ольги Анатольевны и Панченко Павла Александровича. Структурная формула представлена на рис. 2.3.

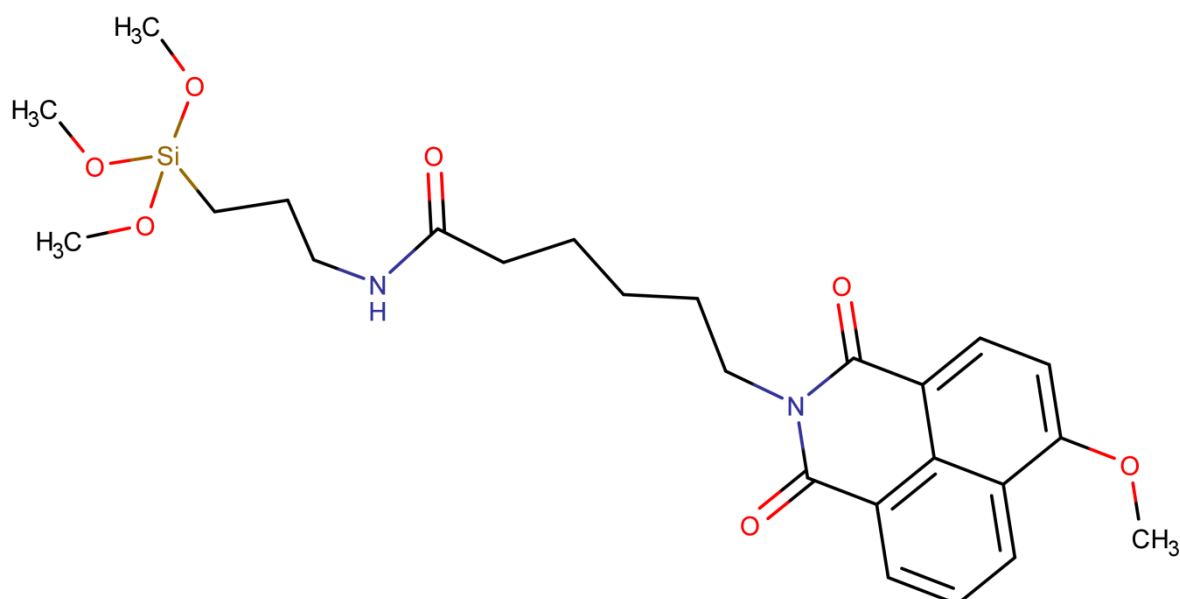


Рисунок 2.3– Структурная формула 6-(6-метокси-1,3-диоксо-1H-бензо[де]изохинолин-2(3H)-ил)-N-(3-(триметоксисилил)пропил)гексанамида

Производный 4-метокси-1,8-нафталимида 1, содержащий хлорформильную группу в составе N-алкильного заместителя

Получен в 107 лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем (ЛФСМС) отдела элементоорганических соединений, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН под руководством Федоровой Ольги Анатольевны и Панченко Павла Александровича. Структурная формула представлена на рис. 2.4.

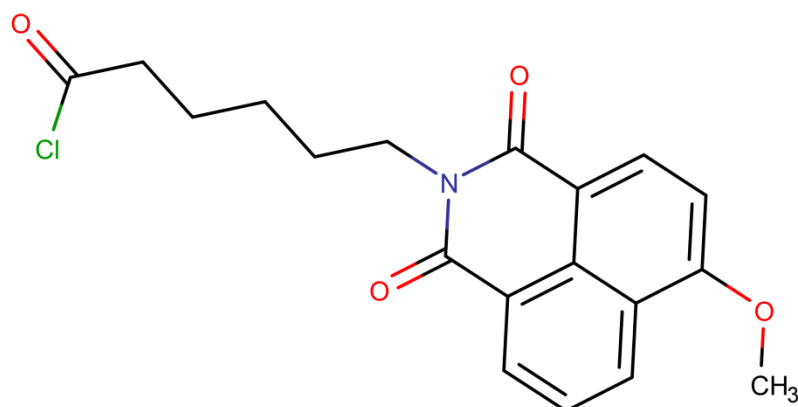


Рисунок 2.4– Структурная формула производного 4-метокси-1,8-нафталимида 1, содержащего хлорформильную группу в составе N-алкильного заместителя

2.2. Методы исследований

Для установления свойств полученных экспериментальных образцов были использованы следующие методы исследования:

- Электронные микроскопии (просвечивающая и сканирующая).
- Рентгенофазовый анализ.
- Спектроскопия (УФ, ИК, Мессбауэрская и люминесцентная).
- Метод динамического светорассеяния.
- Магнитометрия.
- Дифференциально-сканирующая калориметрия
- Термогравиметрический анализ

2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Для определения размеров и формы экспериментальных образцов использовали просвечивающий электронный микроскоп JEOLJEM-1011. Использовали ускоряющее напряжение 80 кВ, увеличение: 100x - 600 000x, разрешающая способность 0,3 нм.

При подготовке пробы для ПЭМ образец из водной суспензии распыляли при ультразвуковом воздействии на медную сетку, заранее напыленную углеродом.

2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия

Для определения размера, формы и микроструктуры экспериментальных образцов использовали сканирующий электронный микроскоп JEOLJSM-6510LV.

Использовали ускоряющее напряжение до 30 кВ, диаметр луча 30 нм, разрешающая способность 3 нм, регистрируемый сигнал - вторичные электроны. При подготовке пробы для СЭМ образец наклеивался на алюминиевые объектные столики с помощью электропроводного углеродного скотча. Затем на образцы напыляли тонкий слой платины (~8 нм) в установке

магнетронного напыления JFC-1600 фирмы JEOL методом электродугового испарения платины (рис.2.10). Ток дуги 30мА, время испарения 25-30 с.

2.2.3. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) – это метод качественного и количественного анализа фазового состава веществ, основанный на изучении дифракции рентгеновских лучей.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнялся на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker-AXS, Германия). Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом (излучение $\text{CuK}\alpha$). Режим съемки -40кВ-40мА. Для увеличения интенсивности первичного пучка и его частичной монохроматизации и коллимации в плоскости дифракции использовали зеркало Гебеля. Режим измерения: геометрия параллельного пучка, схема 2θ - θ , шаг $0,01^\circ$, время накопления 0,3 с на точку. Обработку экспериментальных кривых проводили с помощью специализированного программного обеспечения EVA (Bruker-AXS, Германия).

Пробоподготовка образца для РФА заключалась в нанесении тонкого слоя образца на поверхность кремниевой низкофоновой кюветы.

Условия съемки образцов: $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, $E = 40$ кэВ, $t = 0,3$ точка, шаг = $0,02$. Методика подготовки проб: порошки помещались в пластиковую кювету, слой порошка выравнивался по высоте кюветы, после чего производилась съёмка в указанном диапазоне углов 2θ без вращения кюветы. Время съёмки одного образца в зависимости от диапазона углов составляло от 15 до 25 минут.

Для определения состава полученных порошков была использована программа Match! с применением базы данных MatchRefDBInfo.

Далее для определения размеров частиц необходимо воспользоваться формулой Шерера (1), формулу связывающую размеры малых частиц (кристаллитов) с шириной дифракционных пиков:

$$d = K\lambda/(\beta \cdot \cos\theta) \quad (1)$$

где d — средний размер доменов (кристаллов), который может быть меньше или равным размеру зерна;

K — безразмерный коэффициент формы;

λ — длина волны рентгеновского излучения;

β — полуширина рефлекса на полувысоте (в радианах);

θ — угол дифракции (брегговский угол).

Рентгеноструктурные исследования проводили методом рентгеновской дифракции на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 с геометрией съемки по Бреггу-Брентано с использованием CoK_α излучения ($\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$) с кристаллом монохроматором на первичном рентгеновском пучке. Качественный фазовый анализ и определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы PHAN%, разработанной на кафедре физического материаловедения НИТУ «МИСиС».

2.2.4. Измерение показателя активности ионов водорода (pH)

Измерение pH среды производилось с помощью прибора MetlerToledoSevenCompact. pH-метр pH-150МИ является электронным прибором, предназначенным для проведения измерения показателя активности ионов водорода, окислительно - восстановительного потенциала и температуры водных растворов. Исследуемый образец объемом 20 мл помещали в стеклянный обезжиренный спиртом химический стакан. В образец опускали электрод и проводили измерения, снимая показания прибора три раза. Затем рассчитывали средний результат и среднеквадратичное отклонение.

2.2.5. Магнитометрия

Магнитные измерения проводили с помощью установки для измерения физических свойств “QuantumDesign” PhysicalPropertyMeasurementSystem (PPMS), оборудованной вибромагнетометрической вставкой (VSM). Основными составляющими данной установки являются: сосуд Дьюара

объемом около 100 литров, куда заливается жидкий гелий, который охлаждается жидким азотом, платформа с образцом, непосредственно камера для образца, сверхмолекулярный насос для создания высокого вакуума, сверхпроводящий магнит для создания магнитного поля в измеряемой камере, измерительная катушка, управляющий блок в составе компьютера, блока контроля температуры, давления и магнитного поля. Имеется программное обеспечение, позволяющее максимально автоматизировать процесс измерения.

Магнитные свойства полученных нанопорошков измеряли на вибрационном магнитометре VSM-250 фирмы LakeShoreCryotronics (КНР) при комнатной температуре в полях напряжённостью до 1.6 МА/м (~20 кЭ).

Порошок предварительно взвешивали и засыпали в измерительную латунную капсулу в форме цилиндра с размерами: диаметр - 3 мм, высота – 4 мм. Вес порошка составлял от 30 до 60 мг. После засыпки капсулу с исследуемым порошком встряхивали для того, чтобы образец принял форму диска, чтобы уменьшить влияние размагничивающего фактора. Далее в капсулу насыпали парафиновую стружку до верха капсулы, затем разогревали на нагревательном элементе до полного расплавления парафина и температуры ~100 °С. Образец готов после остывания капсулы до комнатной температуры.

Вибромагнетометр использовался для построения кривой намагничивания и циклов гистерезиса при комнатной температуре, а так же в различных других температурных условиях, и вычисления относительных характерных магнитных параметров (намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила, произведение максимальной магнитной энергии магнитного поля и др.) Диапазон магнитных полей: от 0,5 до 20 кЭ (кА/м), с наивысшим разрешением 0,1 Э (А/м). Чувствительность магнитного момента до $5 \cdot 10^{-5}$ Гс·см³.

2.2.6. Синхронный термический анализ

Термические характеристики были исследованы на приборе синхронного термического анализа, включающий одновременно дифференциально-

сканирующую калориметрию и термогравиметрический анализ (ДСК-ТГ) (Netzch, JupiterF5).

Печь прибора работает в температурном диапазоне от 25 до 1600 °С с термопарой типа S с возможной скоростью нагрева от 0.001 до 50 К/мин. Система весов позволяет измерять образец с максимальным весом 35 грамм. Среднеквадратичный шум при комнатной температуре, статическая атмосфера, в подходящих окружающих условиях; период определения среднеквадратичного шума 10 мин составляет менее 1 мкг. Среднеквадратичный шум при комнатной температуре, статическая атмосфера, в подходящих окружающих условиях; период определения среднеквадратичного шума 10 мин составляет менее 1 мкг. Точность измерения температуры для держателя типа S составляет 1.5°С или 0.25%. Воспроизводимость измерения температуры для металлических стандартов 0,3 К. Калориметрическая чувствительность прибора от 0,4 до 15 мкВ/мВт. Диапазон энтальпии прибора от 0 до 30000 Дж/г, точность измерения энтальпии ± 3 %. Диапазон удельной теплоемкости от 10 до 5000 Дж/(кг*К). Продувочный газ (камера образца) – азот (ХЧ), Защитный газ (камера весов) – азот (ХЧ).

2.2.7. Метод динамического светорассеяния

Размеры экспериментальных образцов определяли методом динамического светорассеяния на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного диапазона ZetasizerNanoZS (Malvern, Великобритания). Рассеянный свет регистрируется под углом 173° . Измерения проводили следующим образом: прозрачную кювету DTS0012 из полистирола заполняли суспензией полученных НЧ общим объемом 1 мл (с концентрацией от 0,5 до 1 М). Кювету с образцом помещали в кюветное отделение, накрывали термоизолирующей крышкой и проводили измерение посредством управления через программный интерфейс. Измерения проводились при температуре 25 °С.

Для каждого образца снимали серию из трех измерений. Для обработки результатов эксперимента брали среднее значение.

Также было проведено измерение ζ -потенциала, оно основано на измерении электрофоретической подвижности частиц в жидкости под действием приложенного электрического поля с использованием эффекта Доплера. Методика измерения ζ -потенциала: кювету DTS1060C при помощи дозатора заполняли суспензией полученных НЧ объемом 1 мл, устанавливали кювету в кюветное отделение анализатора и проводили измерение с помощью компьютерной программы. Измерения проводились при 25 °С. Для каждого образца снимали серию из трех измерений. Для обработки результатов эксперимента брали среднее значение.

2.2.8. Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe проводили при комнатной температуре на спектрометре MS-1104Em в диапазоне скоростей ± 9 мм/с геометрии пропускания, источник излучения – ^{57}Co в матрице Rh. В качестве калибровочного стандартного поглотителя использовали $\alpha\text{-Fe}$. Путём обработки мёссбауэровских спектров по программе UnivemMS, базирующейся на аппроксимации полученного экспериментальных спектра суммой аналитических функций, описывающих его отдельные компоненты [17], определяли значения эффективных магнитных полей $H_{\text{эфф}}$ на ядрах Fe^{57} , изомерные сдвиги δ_s и квадрупольные расщепления Δ элементарных спектров, а также относительную интенсивность (площадь) каждого из них. Погрешность измерения величины $H_{\text{эфф}}$ составляла $\pm 0,02$ Тл; δ_s – $\pm 0,001$ мм/с; Δ – $\pm 0,001$ мм/с, площади компонент – $\pm 0,6$ %.

2.2.9 Люминесцентная спектроскопия

Исследование люминесцентных свойств было проведено на приборе, созданном в НПО «Орион».

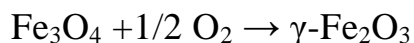
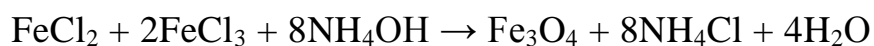
Технические характеристики прибора: лазер с длиной волны 266 нм, мощностью 1,4 мВт, на дифракционной решетке 600 штрих/мм, с шириной щели 10 мм. Был использован фильтр 295LP, детектор кремниевый.

2.3. Методики

2.3.1. Методики получения наночастиц оксидов железа

Наночастицы оксида железа размером от 30 до 110 нм были синтезированы без использования поверхностно-активных веществ в водном растворе методом старения (осаждение с последующим термостатированием). В водный раствор гидроксида натрия (NaOH) (0,02-0,152 М) – осадитель, который был очищен от кислорода воздуха путем пропускания азота N₂, был добавлен раствор нитрата натрия (NaNO₃) (0,018-0,14 М) – окислитель. Деаэрированный водный раствор сульфата железа (FeSO₄) (0,006-0,048 М) был добавлен к щелочному раствору, температура которого поддерживалась постоянной (T_{ос}) и варьировалась от 10 до 20 °С. Полученный раствор подвергался термостатированию при постоянной температуре (40 до 90 °С). Полученный магнитный порошок был отделен при помощи постоянного магнита, промыт бидистиллированной водой и высушен при комнатной температуре.

Наночастицы γ -Fe₂O₃ размером до 20 нм с узким размерным распределением получали модифицированным методом соосаждения. Получение наночастиц происходило при осаждении водных растворов солей Fe^{II} и Fe^{III} раствором NH₄OH при воздействии ультразвука (УЗ). Под действием ультразвука происходит окисление Fe₃O₄ растворенным кислородом воздуха в реакционной среде и образование γ -Fe₂O₃. Образование наночастиц γ -Fe₂O₃ происходило по следующей химической реакции:



Были приготовлены водные растворы солей FeCl₂ и FeCl₃ концентрацией 0.125 М. Полученные растворы были смешаны в мольном соотношении 1:2. Готовый раствор был отфильтрован для удаления механических примесей. Процесс осаждения проводился при обработке ультразвуком, путём добавления двукратного избытка гидроксида аммония до достижения значения pH=10-11.

Ультразвуковое воздействие продолжалось в течение 15 мин. Весь процесс получения наночастиц проходил при постоянной температуре 25 °С. Полученный осадок был промыт дистиллированной водой для удаления избытка основания и возможных побочных продуктов реакции до нейтрального значения рН. После промывки осадок сушили при комнатной температуре.

Наночастицы Fe_3O_4 размером от 20 до 30 нм были получены сонохимическим методом. Метод заключается в осаждении соли железа щелочным раствором под длительным воздействием ультразвука. Под воздействием ультразвука в жидких средах происходит образование микроразрывов сплошности среды, так называемый «эффект акустической кавитации». При этом формируются микропузырьки. При их схлопывании создаются высокотемпературные области и области высокого давления. В результате этого процесса в растворе создаются оптимальные условия для формирования ядер кристаллов, а большое количество мелких пузырьков на поверхности частиц делает их устойчивее к агрегации. Также ударная волна, возникающая при акустической кавитации, приводит к сильному сдвигу и фрагментации частиц, нарушая агрегацию между частицами и контролируя размер и распределение по размерам частиц.

2.3.2. Модификация частиц Fe_3O_4 цитратом натрия ($Na_3C_6H_5O_7$)

Проводилась модификация поверхности наночастиц Fe_3O_4 цитратом натрия ($Na_3C_6H_5O_7$) для дальнейшего синтеза оболочки SiO_2 на поверхности наночастицы. Водный раствор цитрата натрия (0,5 М, 2,72 гр) и порошок НЧ Fe_3O_4 (0,2 М, 1 гр) подвергался УЗ воздействию в течении 1-2 мин, а затем помещался на 1 час в термостат при 80°C при постоянном перемешивании (1000 об/мин). Полученный порошок отделялся при помощи постоянного магнита, несколько раз промывался дистиллированной водой, после чего высушивался при комнатной температуре.

2.3.3. Методика получения наночастиц $Fe_3O_4@SiO_2$ модифицированным методом Штобера

Предварительно модифицированные цитрат ионами наночастицы Fe_3O_4 покрывались оболочкой диоксида кремния. Для этого нанопорошок Fe_3O_4 (0.045 гр) подвергался ультразвуковому воздействию в смеси бидистиллированной воды (7 мл) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) (0,6-1,2 мл) в течение нескольких минут. После к суспензии добавляли водный раствор аммиака (25 масс.%, 2 мл) и изопропилового спирта (89 мл). Полученный раствор перемешивали в течение нескольких часов, после этого осадок был отделён, промыт водой и высушен при комнатной температуре.

2.3.4. Методика получения $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2^+\text{O}_5\text{H}_{11}\text{C}_{20}$

Брали навеску флуоресцеина (0,005г) и растворяли в смеси этилового спирта (10 мл) и АПТМС (25 мкл), перемешивали на магнитной мешалке (400 об/мин) в течение 18 часов при температуре 50 °С. В полученные порошки НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ диспергированные в этаноле были добавлены смесь флуоресцеин-АПТМС (60 мкл), ТЭОС (20 мкл), АПТМС (20 мкл) и NH_4OH (1.25 мл). Полученная суспензия перемешивалась в течение 5 часов, каждый час подвергалась ультразвуковому воздействию по 20-30 секунд. Схема реакции представлена на рис. 2.5.

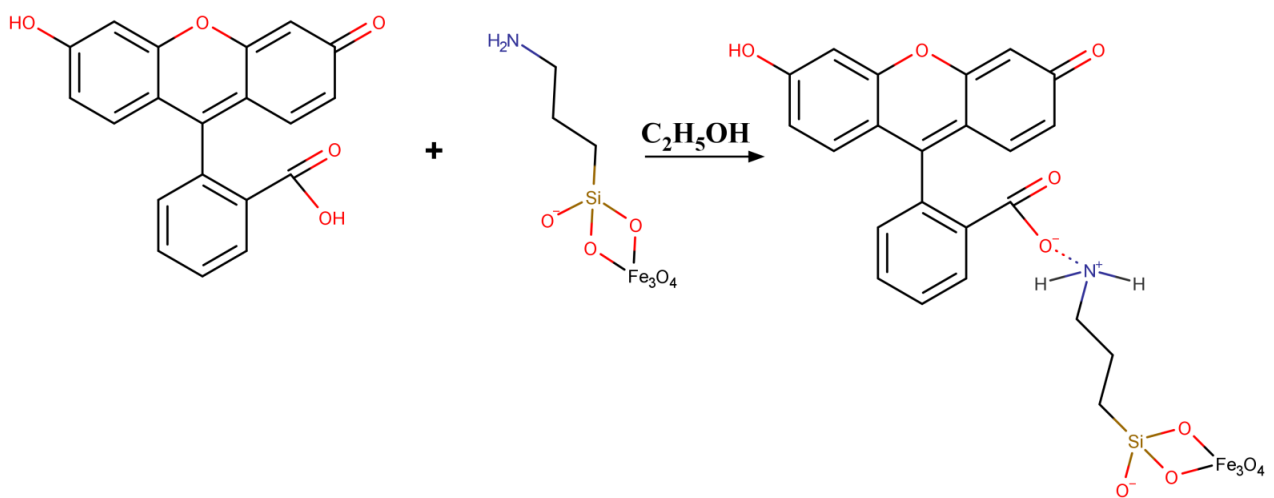


Рисунок 2.5 – Схема реакции получения $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2^+\text{O}_5\text{H}_{11}\text{C}_{20}$

2.3.5. Методика аминирования поверхности наночастиц Fe_3O_4 или $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ в водной среде 3-аминопропилтриметоксисиланом (АПТМС)

Порошок наночастиц Fe_3O_4 (60 мг) или $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (60 мг) диспергировали в дистиллированной воде (2 мл), затем добавляли АПТМС (200 мкл) и суспензию перемешивали на шейкере (300 мин^{-1}) в течении 30 минут при комнатной температуре. Полученные нанопорошки отделяли при помощи постоянного магнита, несколько раз промывали дистиллированной водой, после чего высушивали при комнатной температуре. Схема реакции представлена на рис.2.6.

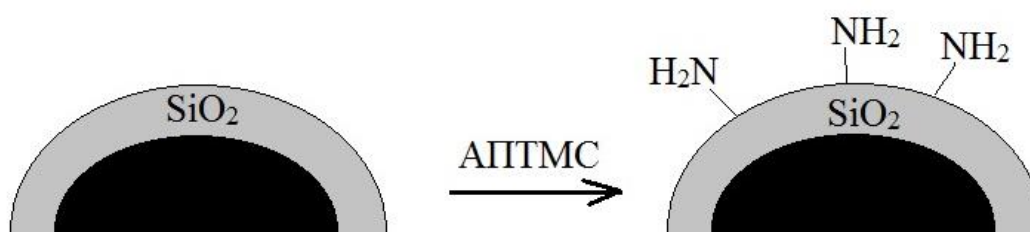


Рисунок 2.6– Схема реакции получения $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с аминированной поверхностью

2.3.6. Методика модификации наночастиц оксидов железа флуоресцеином

Брали навеску флуоресцеина (10 ммоль, 3,32 г) и растворяли в этаноле (10 мл). Добавляли по каплям концентрированную серную кислоту (2,5 мл). Перемешивали полученную систему в течение 15 часов. Затем проводили нейтрализацию Na_2CO_3 (10 г) (добавляли лед в систему). Полученная суспензия отфильтровали, промывали водой, раствором Na_2CO_3 несколько раз. Далее добавляли 1% раствор уксусной кислоты, промывали и высушивали при 110°C в течение часа. Был получен этиловый эфир флуоресцеина.

Далее смесь этилендибромида (2,5 г), Na_2CO_3 (1,5 г) и диметилформамида (ДМФ) (15 мл) смешивали с полученным этиловым эфиром флуоресцеина (2,3 г). Далее перемешивали при температуре 60°C в течение 3 часов. Многократно промывали водой и 1% раствором NaOH . Схема реакции представлена на рис. 2.7.

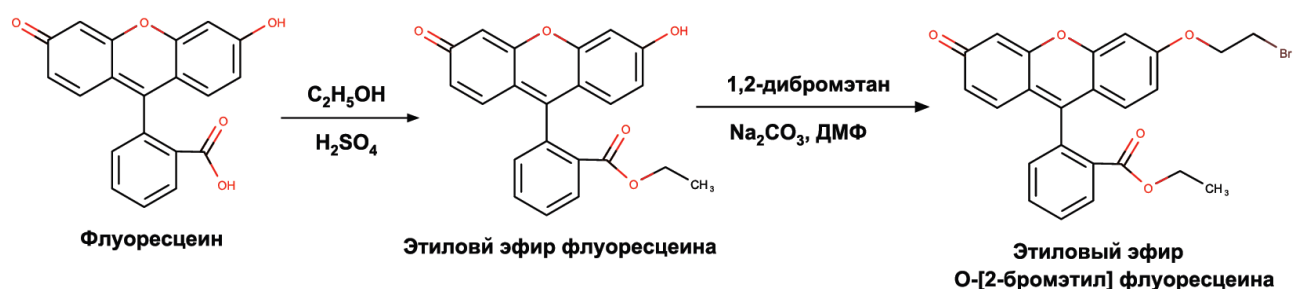


Рисунок 2.7– Схема реакции получения этилового эфира О-[2-бромэтил] флуоресцеина

Полученный флуоресцентный краситель (этиловый эфир О-[2-бромэтил] флуоресцеина) в количестве (0,153 г, 0.338 ммоль) смешивали с ацетонитрилом (6 мл) и нанопорошком $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ (1,78 г, 5.58 ммоль) при температуре 73-75 °С в течение 2 часов. Полученный осадок смешивали с 3 мл хлористого метилена, затем осушали безводным порошком Na_2CO_3 и фильтровали. Далее осадок несколько раз промывали гексаном.

Схема реакции представлена на рис. 2.8.

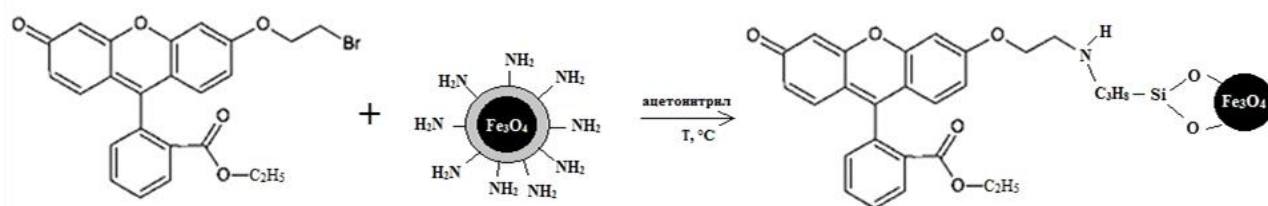


Рисунок 2.8– Схема реакции получения $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ модифицированных этиловым эфиром О-[2-бромэтил] флуоресцеина

2.3.7. Методика модификации наночастиц оксидов железа флуоресцеинизотиоционатом

Предварительно готовят смесь, содержащую 1 мг флуоресцеинизотиоционата с 5 мкл АПТМС в этиловом спирте (2 мл); смесь выдерживается 12 часов в темноте. Схема реакции представлена на рис. 2.9.

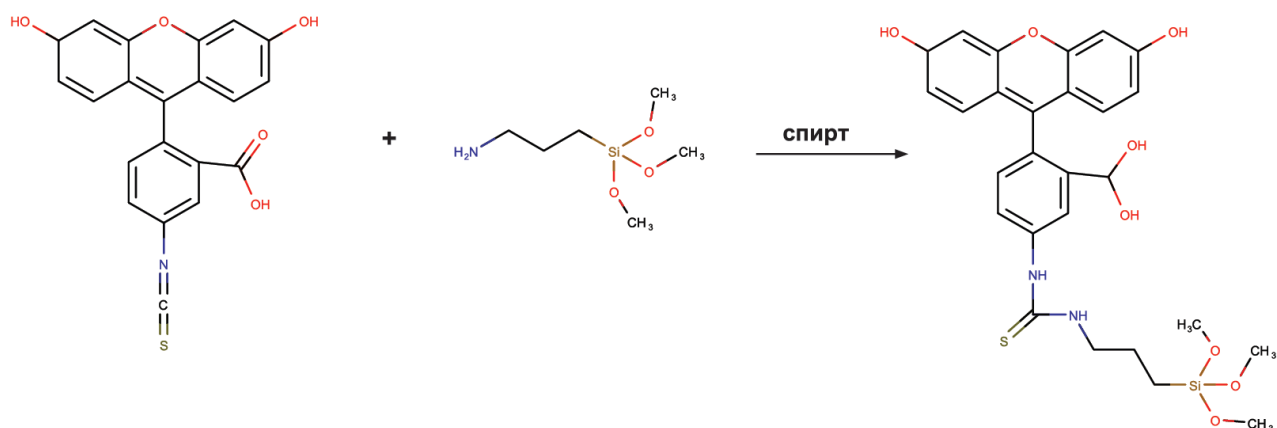


Рисунок 2.9 – Схема реакции получения соединения ФИТЦ-АПТМС

Готовили суспензию порошка наночастиц оксида железа (0,067 г) в этиловом спирте и растворе аммиака. Затем добавляли 5 мкл ТЭОС, перемешивали в течение 2 часов. Полученные частицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ были отделены при помощи постоянного магнита, несколько раз промыты дистиллированной водой, затем диспергировались в этаноле (35 мл). Далее в суспензию добавляли АПТМС-ФИТЦ (5 мкл) и ТЭОС (5 мкл), перемешивали в течение 3 часов. Полученный порошок отделяли при помощи постоянного магнита, несколько раз промывали дистиллированной водой, после чего высушивали при комнатной температуре.

2.3.8. Методика сшивки наночастиц оксидов железа с производным имидазола

Сшивка заключается в смешивании суспензии наночастиц в спиртовой среде с люминесцентным красителем. Краситель 6-(6-метокси-1,3-диоксо-1H-бензо[де]изохинолин-2(3H)-ил)-N-(3-(триметоксисилил)пропил)гек санамидом получен в 107 лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем (ЛФСМС) отдела элементоорганических соединений, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Схема реакции представлена на рис. 2.9. Он является прекурсором оболочки диоксида кремния для достраивания внешней оболочки и сшивается через силановый радикал с поверхностью наночастицы. Схема реакции представлена на рис. 2.10.

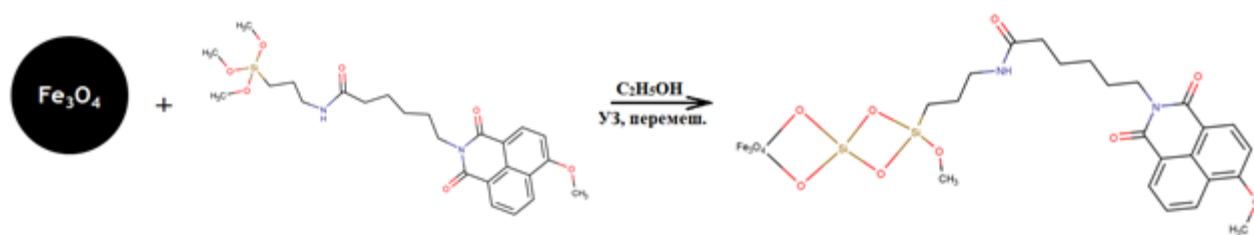


Рисунок 2.10– Схема реакции синтеза НЧ Fe_3O_4 с производным имидазола

Синтез проводился по аналогии с методикой аминирования поверхности наночастицы. Брали 0,0014 мг наночастиц Fe_3O_4 , диспергировали в растворе люминофора (0,010 г) в этиловом спирте (2 мл) и перемешивали на шейкере (300 мин^{-1}) в течение 3 часов при комнатной температуре. Полученный порошок отделяли при помощи постоянного магнита, несколько раз промывали этанолом, после чего высушивали при комнатной температуре.

В связи со сложностью очистки и подверженностью к полимеризации 6-(6-метокси-1,3-диоксо-1Н-бензо[де]изохинолин-2(3Н)-ил)-N-(3-(триметокси-силил)пропил)гексанамидом проводили синтез производного 4-метокси-1,8-нафталимида 1, содержащим хлорформильную группу в составе N-алкильного заместителя с аминированными наночастицами Fe_3O_4 . Брали 125 мг НЧ Fe_3O_4 и диспергировали в ацетонитриле, добавляли раствор люминофора с концентрацией 0,012 М, перемешивали в течение 16 часов. Полученный порошок отделяли при помощи постоянного магнита, несколько раз промывали ацетонитрилом, после чего диспергировали в ацетонитриле. Схема реакции представлена на рис. 2.11.

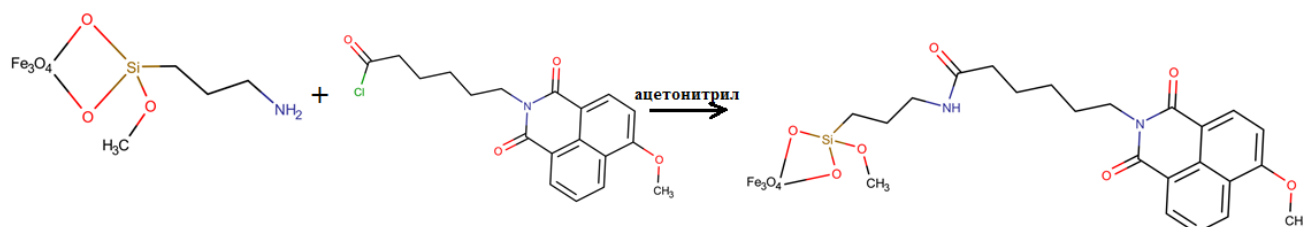


Рисунок 2.11– Схема реакции синтеза НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ с производным 4-метокси-1,8-нафталимида 1, содержащим хлорформильную группу в составе N-алкильного заместителя

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Исследование полученных нанопорошков методами электронной микроскопии

Были проведены исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

3.1.1. Исследование влияния различных параметров на формирование наночастиц оксидов железа

Для получения наночастиц заданного среднего размера с узким распределением по размерам были проведены исследования, в которых контролировались следующие условия: катион осадителя/окислителя, продолжительность термостатирования, избыточная концентрация $[\text{OH}^-]$.

Изучение влияния катиона осадителя и окислителя на размер наночастиц

Синтез был проведен при температуре осаждения 10°C и температуре старения 40°C , потому что получаются частицы с более узким размерным распределением [27]. В качестве осадителей были использованы KOH и NaOH, в качестве окислителей KNO_3 и NaNO_3 соответственно ($\text{pH}\sim 12$). По данным ПЭМ средний размер частиц Fe_3O_4 при использовании катиона K^+ размер составлял 76 ± 10 нм, а в случае использования катиона Na^+ размер составлял 80 ± 10 нм ($[\text{OH}^-]_{\text{изб}}=0,009\text{M}$).

Изучение влияния продолжительности синтеза размер и формирование наночастиц

Как известно из литературы фазовый переход из α - и β - Fe_2O_3 в Fe_3O_4 происходит при температуре более 300°C . А в работе [150] говорится, что фазовый переход происходит при более низкой температуре (90°C), что не согласуется со справочными данными. В связи с этим возникла необходимость исследования влияния продолжительности синтеза на скорость нуклеации наночастиц Fe_3O_4 при $[\text{OH}^-]_{\text{изб}}$.

Был проведен ряд экспериментов с изменением продолжительности времени старения. Использовалась одна и та же избыточная концентрация гидроксид-ионов 0,009 М. Условия проведения реакции были постоянны: температура осаждения 10°C, температура старения 40°C (pH~11). Продолжительность синтеза бралась 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 720 и 1440 минут (рис.3.1).

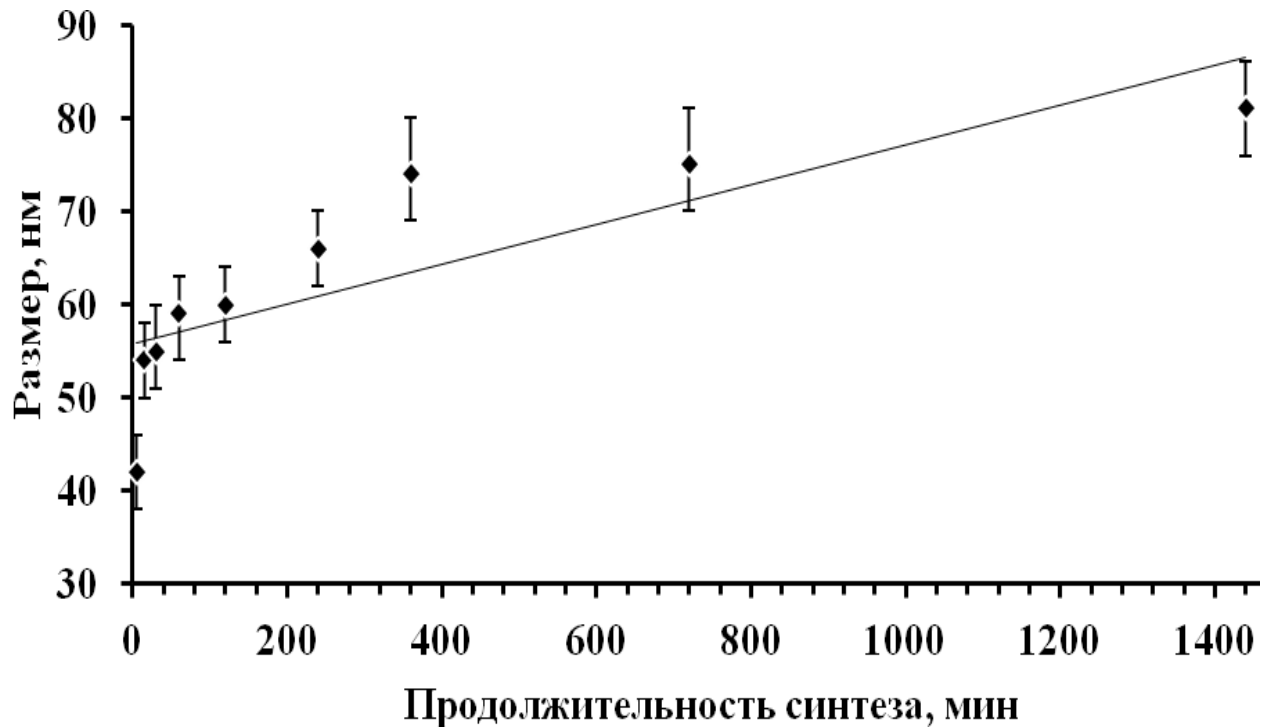


Рисунок 3.1– Зависимость диаметра наночастиц Fe_3O_4 от продолжительности синтеза ($[OH^-]_{изб}=0,009M$, $T_{ос}=10^{\circ}C$, $T_{ст}=40^{\circ}C$)

Как видно с увеличением продолжительности размер частиц постепенно увеличивается от 42 до 80 нм. Если посмотреть на микрофотографии этих частиц, можно увидеть, что и форма наночастиц также изменяется (рис.4.2).

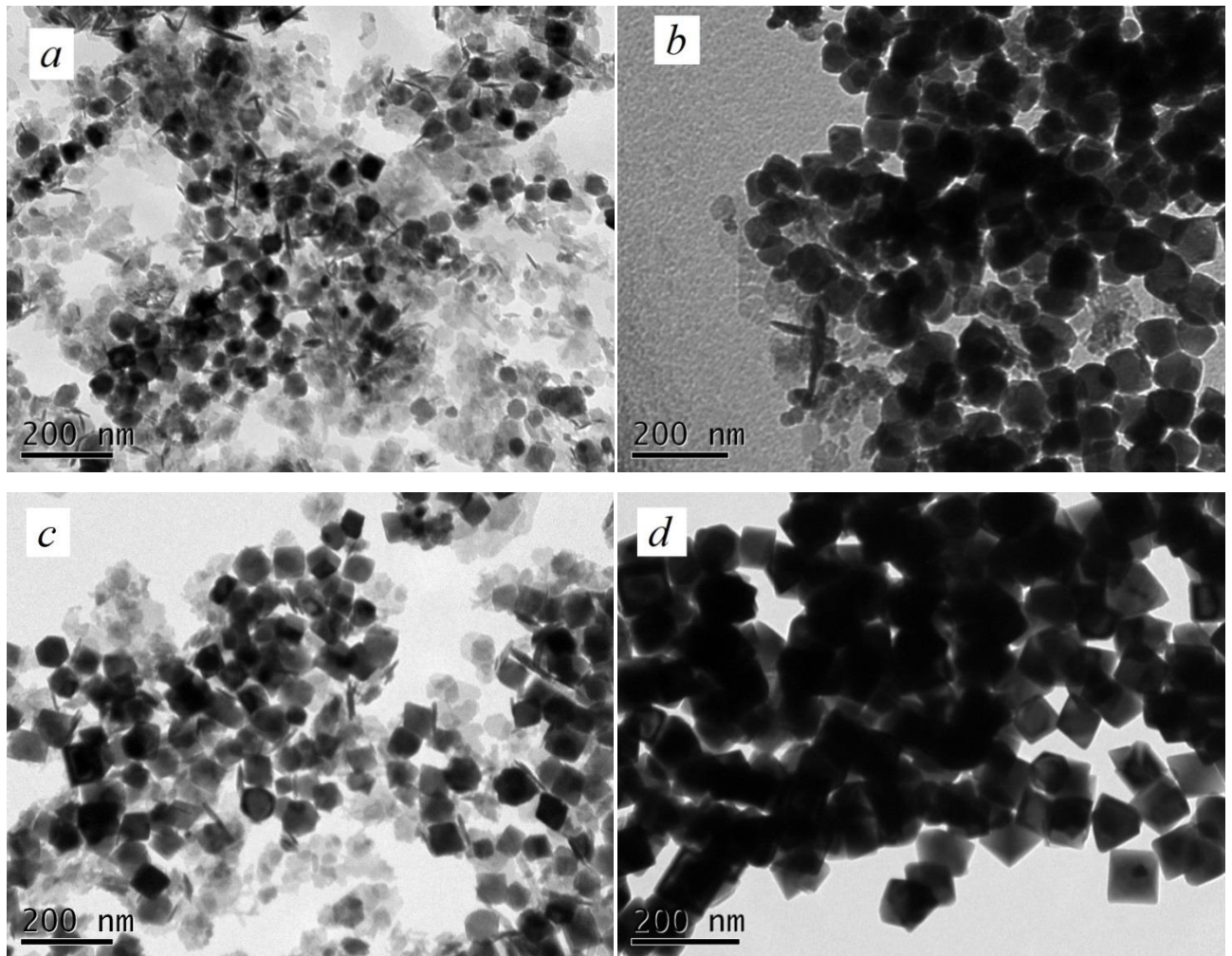


Рисунок 3.2—ПЭМ изображения частиц Fe_3O_4 с с продолжительностью синтеза, равной: а-15 мин, б-30 мин, с-120 мин, д-1440 мин

Частицы из сферических постепенно дорастают до октаэдрических, также на ПЭМ изображениях видны остатки нитрата и недоокислившихся фрагментов оксидов железа, которые со временем пропадают. Изменение формы влияет и на внешний вид осадка, цвет осадка постепенно превращается из болотно-зеленой смеси, которая не магнитится, в черный осадок, который хорошо отделяется сильным магнитом, через 15 минут после начала процесса старения.

Изучение влияния избыточной концентрации $[\text{OH}^-]$ на размер наночастиц

В соответствии с литературными данными при $T_{\text{ос}}=10^\circ\text{C}$ и $T_{\text{ст}}=40^\circ\text{C}$ при продолжительности синтеза 24 часа формируются частицы фазового состава Fe_3O_4 .

Так же по вышеизложенной методике были приготовлены растворы FeSO_4 (0,011-0,8M), а также растворы NaOH (0,013-0,32M) и NaNO_3 (0,0019-0,136M). Процесс осаждения проводился при 10°C , а процесс старения при 40°C в течение 24 часов (pH от 10 до 12,5) (рис. 3.3).

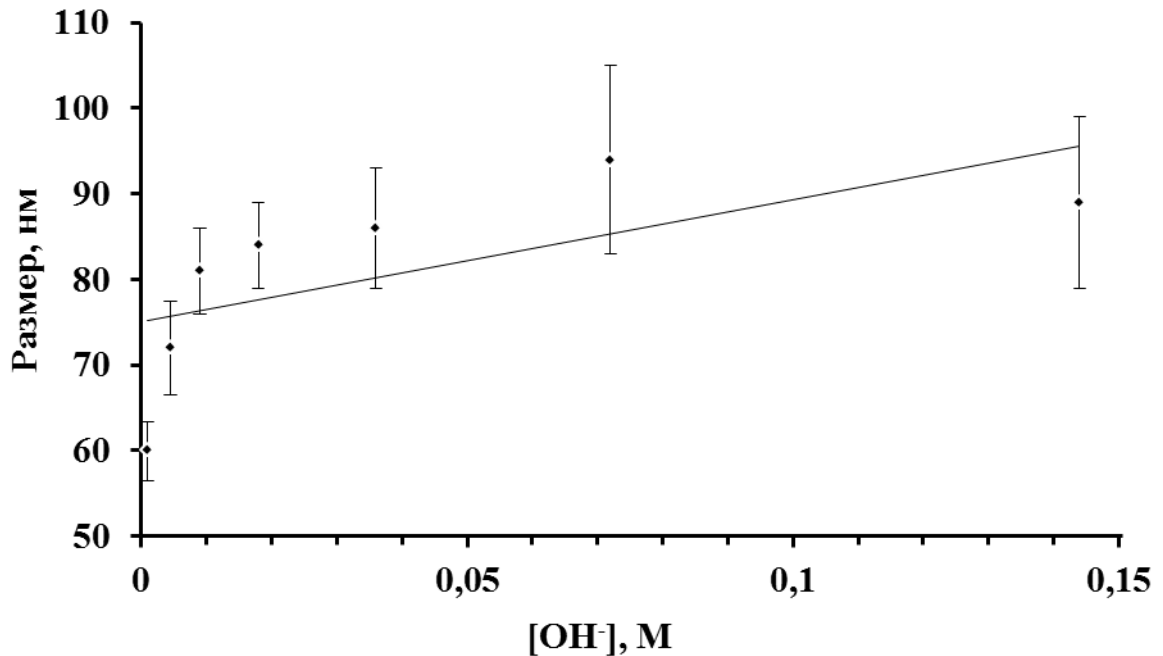
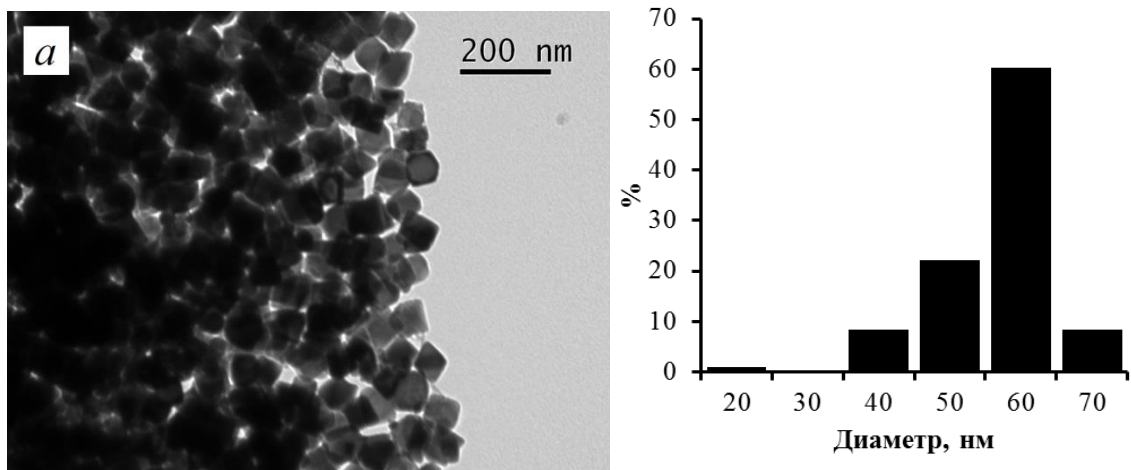


Рисунок 3.3 – Зависимость среднего размера наночастиц Fe_3O_4 от $[\text{OH}^-]_{\text{изб}}$ ($T_{\text{ос}}=10^\circ\text{C}$, $T_{\text{ст}}=40^\circ\text{C}$, 24 часа)

Полученные частицы оксида железа имели октаэдрическую форму (рис. 3.4). С увеличением избыточной концентрации гидроксид ионов размер наночастиц постепенно увеличивался от 60 до 100 нм, при этом форма сохранялась.



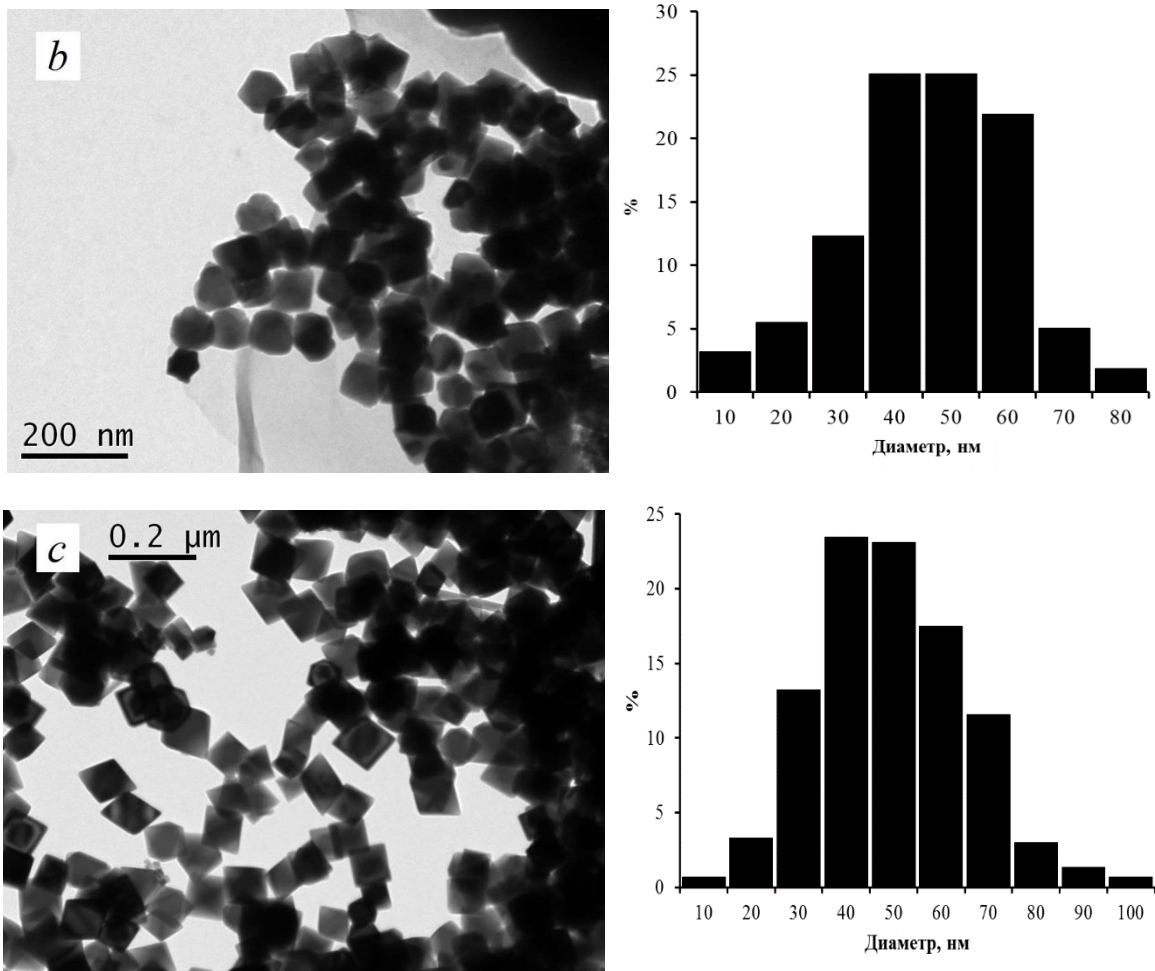


Рисунок 3.4 – ПЭМ изображения наночастиц при $[\text{OH}^-]_{\text{изб}}$ равной: а) 0,001М, б) 0,0045М, в) 0,036М

Однако, как видно из ПЭМ изображений и из рассчитанных размеров, размер наночастиц сначала увеличивался до избыточной концентрации 0,072М, а потом немного уменьшился, как было описано в работе [16]. При увеличении концентрации $[\text{OH}^-]_{\text{изб}}$ (а также концентрация исходных реагентов $[\text{OH}^-]$ и $[\text{Fe}^{2+}]$) размер частиц уменьшается из-за увеличения пересыщения раствора в момент осаждения и как результат увеличение скорости процесса.

Максимальный размер наночастиц, который можно получить, варьируя избыточную концентрацию, можно получить при $[\text{OH}^-]_{\text{изб}}=0.072$ М, $T_{\text{ст}}=40$ °С, $T_{\text{ос}}=10$ °С (рис. 3.5), составляет 110 ± 10 нм.

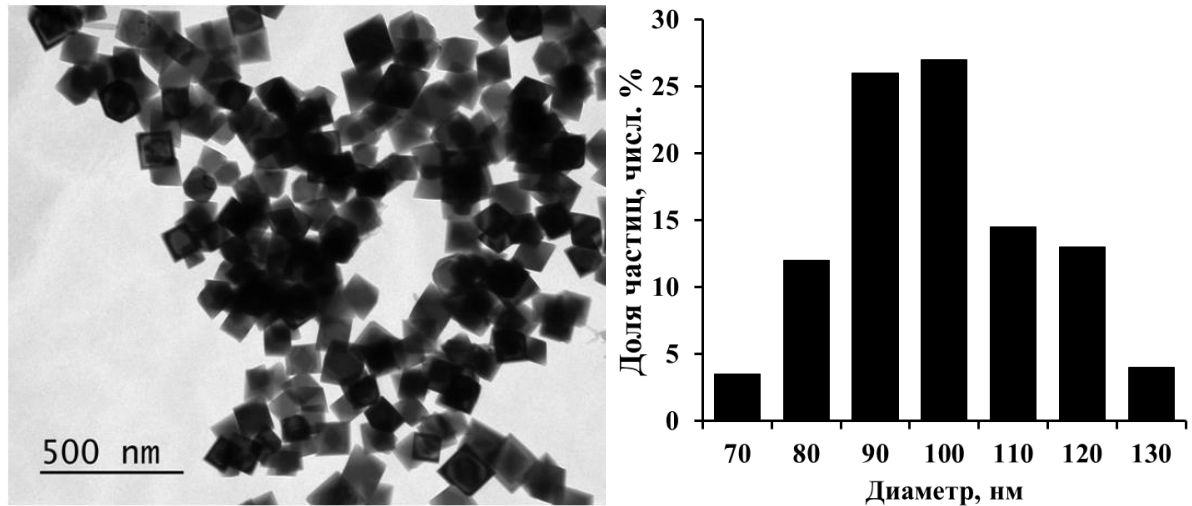


Рисунок 3.5 – ПЭМ микрофотография и гистограмма распределения по размерам образцов порошков, полученных при $[\text{OH}^-]_{\text{изб}}=0.072 \text{ M}$, $T_{\text{ст}}=40 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{ос}}=10 \text{ }^\circ\text{C}$

Изучение влияния избыточной концентрации $[\text{Fe}^{2+}]$ на размер наночастиц

Проводились исследования влияния $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}$ на размер наночастиц Fe_3O_4 при следующих условиях синтеза: $T_{\text{ос}}=10^\circ\text{C}$ и $T_{\text{ст}}=40^\circ\text{C}$ при продолжительности синтеза 24 часа. В качестве осадителя был использован NaOH , в качестве окислителя использовался NaNO_3 .

Следует отметить, что по литературным данным работы [50] с увеличением $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}$ от 0,0002 до 0,025 размер частиц изменялся от 78 до 1500 нм. Это объясняется тем, что увеличение температуры способствует изменению скорости физико-химических процессов при синтезе наночастиц например, скорости диффузии прекурсоров, зародышеобразования, роста кристаллов. Изменение температуры синтеза позволяет получать наночастицы различного размера.

В соответствии с избыточными концентрациями, использованными в работе [25] ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}$ от 0,0002 до 0,025) были проведены эксперименты при $T_{\text{ос}}=20^\circ\text{C}$, $T_{\text{ст}}=90^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. В качестве осадителя использовался KOH (0,05M) и KNO_3 (0,2M) (барботирование раствора в течение часа). При увеличении избыточной концентрации $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}$ до 0,01M размер частиц уменьшается (рис. 3.6), частицы имеют октаэдрическую форму. При

дальнейшем увеличении $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}$ до 0,025 размер частиц резко увеличивается до 1440 нм.

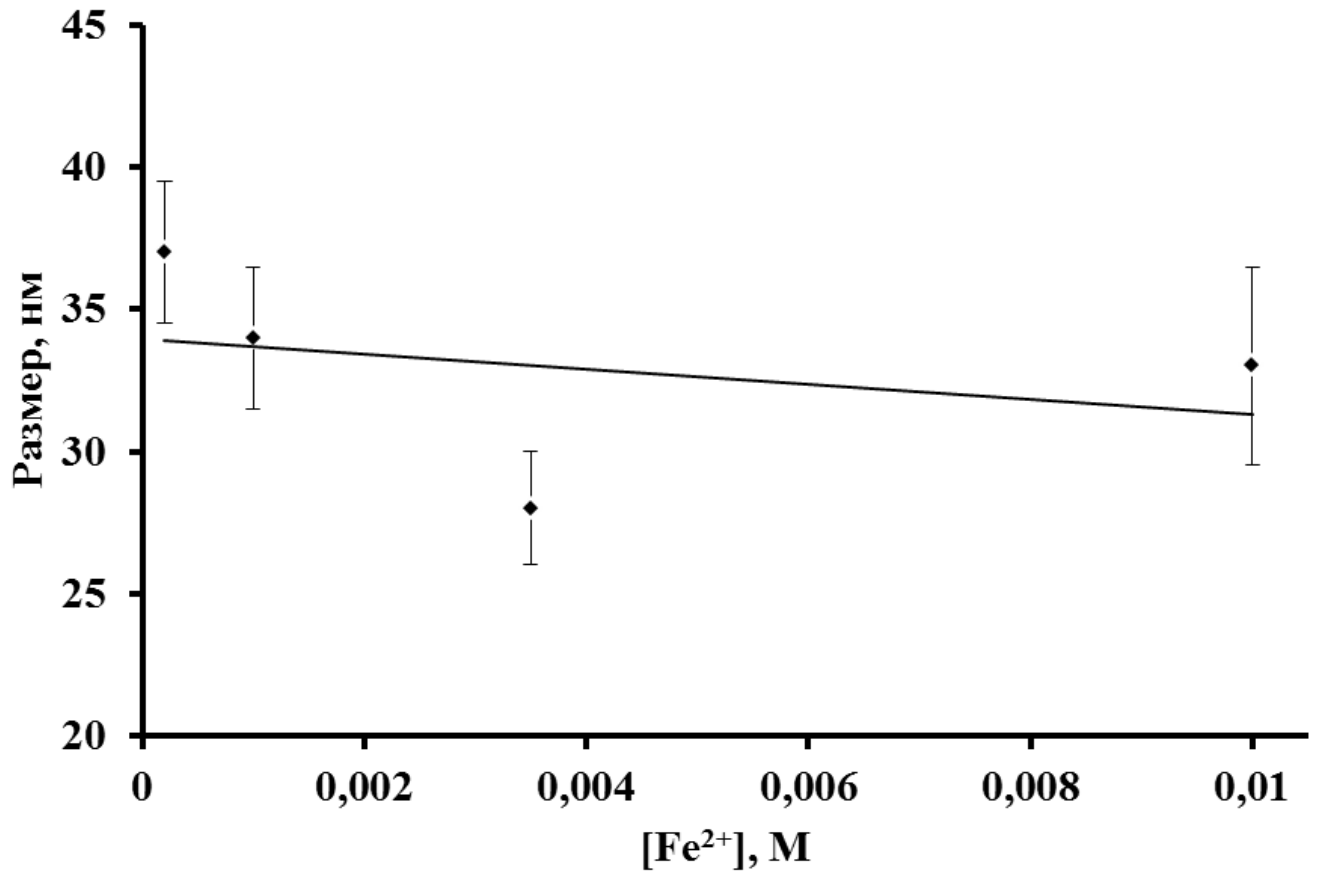
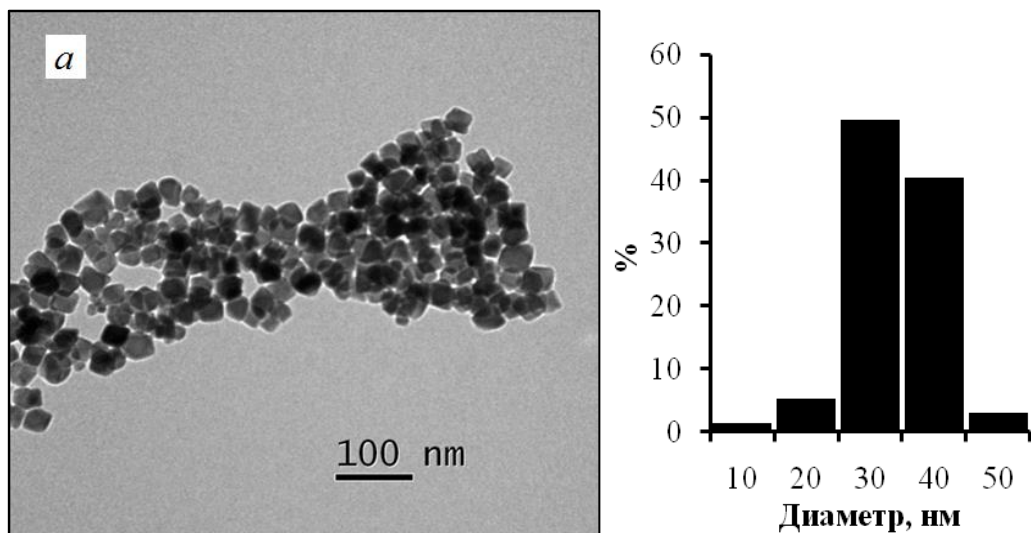


Рисунок 3.6 – Зависимость среднего размера наночастиц Fe_3O_4 от $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}$ ($T_{\text{ос}}=20^\circ\text{C}$, $T_{\text{ст}}=90^\circ\text{C}$, 4 часа)

Таким образом, были получены частицы, размером от 28 до 37 нм. По ПЭМ изображениям наночастиц видно, что они обладают октаэдрической формой и узким распределением по размерам, менее 10 % (рис. 3.7).



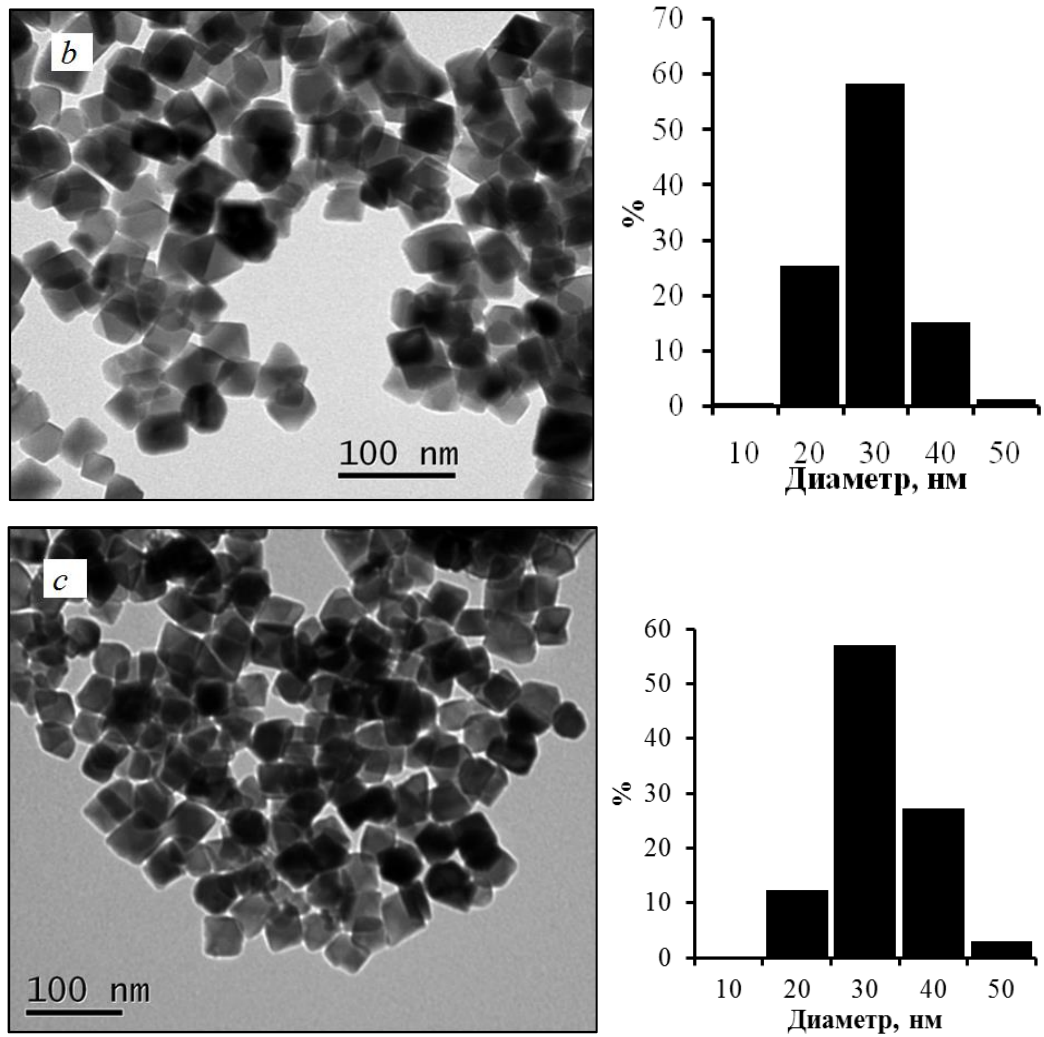


Рисунок 3.7 – ПЭМ изображения и гистограммы размерного распределения наночастиц Fe_3O_4 , полученных при $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}$: а) 0,035М, б) 0,001М и в) 0,0002М ($T_{\text{ос}}=20^\circ\text{C}$, $T_{\text{ст}}=90^\circ\text{C}$, 4 часа)

Также был проведен эксперимент при $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}=0,025\text{M}$ ($T_{\text{ос}}=10^\circ\text{C}$, $T_{\text{ст}}=40^\circ\text{C}$, продолжительность старения 24 часа) (рис. 3.8).

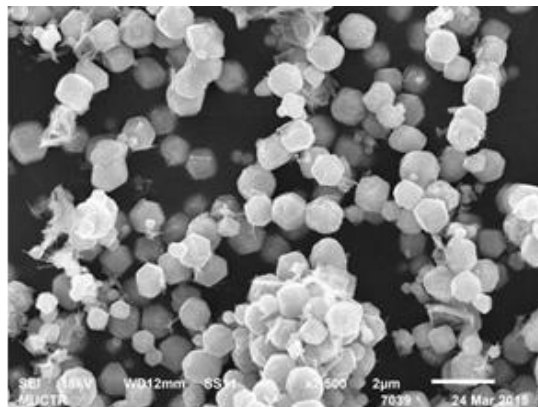


Рисунок 3.8 – SEM изображение полученных наночастиц, полученных при $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}=0,025\text{M}$ ($T_{\text{ос}}=10^\circ\text{C}$, $T_{\text{ст}}=40^\circ\text{C}$, 24 часа)

При данных условиях частицы имели размер от 500 до 1500 нм.

Изучение влияния способа осаждения

Были проведены исследования влияния способа перемешивания на размер полученных частиц. Было выявлено, что в случае проведения синтеза без перемешивания (рис.3.9) с использованием в качестве осадителя NaOH и окислителя NaNO_3 , процесс осаждения проводился при 10°C на воздухе, процесс старения проводился при 90°C в течение 4 часов, частицы имели сферическую форму и диаметр 22 ± 4 . После проведения реакции pH системы равнялся 11. Был взят $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}} = 0,001\text{M}$.

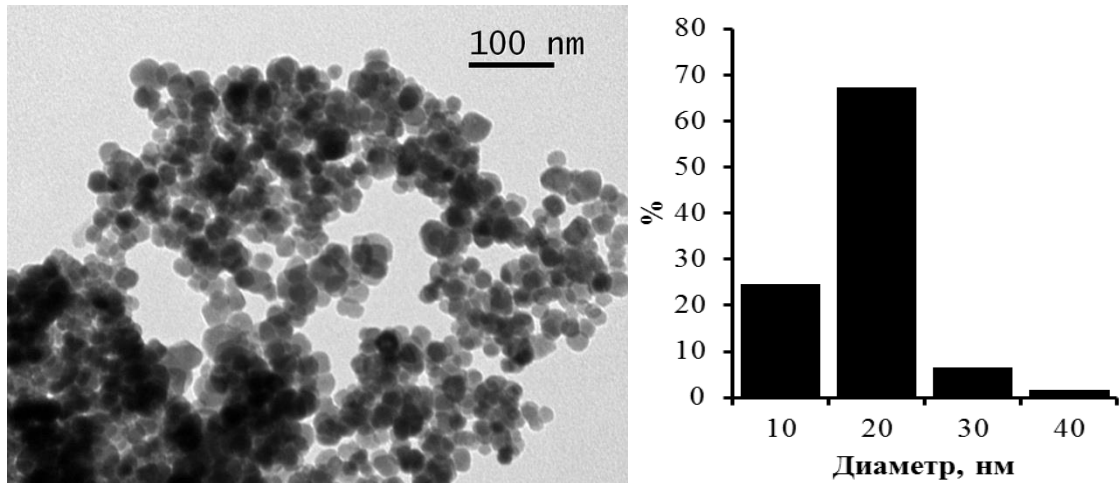


Рисунок 3.9 – ПЭМ изображение наночастиц оксида железа полученных при $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}} = 0,001\text{M}$ ($T_{\text{ос}} = 20^\circ\text{C}$, $T_{\text{ст}} = 90^\circ\text{C}$, 4 часа) на воздухе, без перемешивания

Однако при проведении синтеза с барботированием азотом при тех же условиях ($T_{\text{ос}} = 10^\circ\text{C}$, $T_{\text{ст}} = 90^\circ\text{C}$, 4 часа) и $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}} = 0,001\text{M}$ получаются частицы размером 34 ± 5 (рис. 3.10).

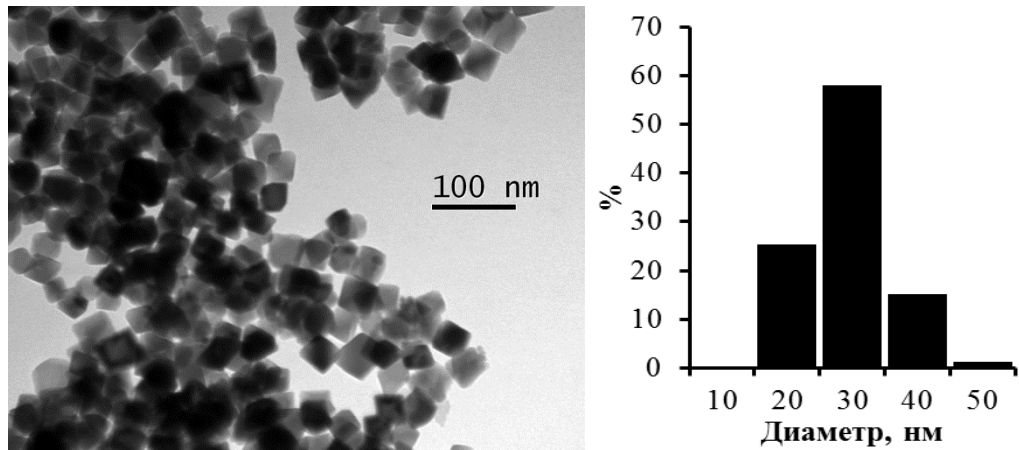


Рисунок 3.10 – ПЭМ изображение наночастиц оксида железа полученных при $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}=0,001\text{M}$ ($T_{\text{ос}}=20^\circ\text{C}$, $T_{\text{ст}}=90^\circ\text{C}$, 4 часа) с перемешиванием

Исследование наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 10 нм

ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам экспериментального образца наночастиц с размером от 8 до 12 нм представлена на рис. 3.11.

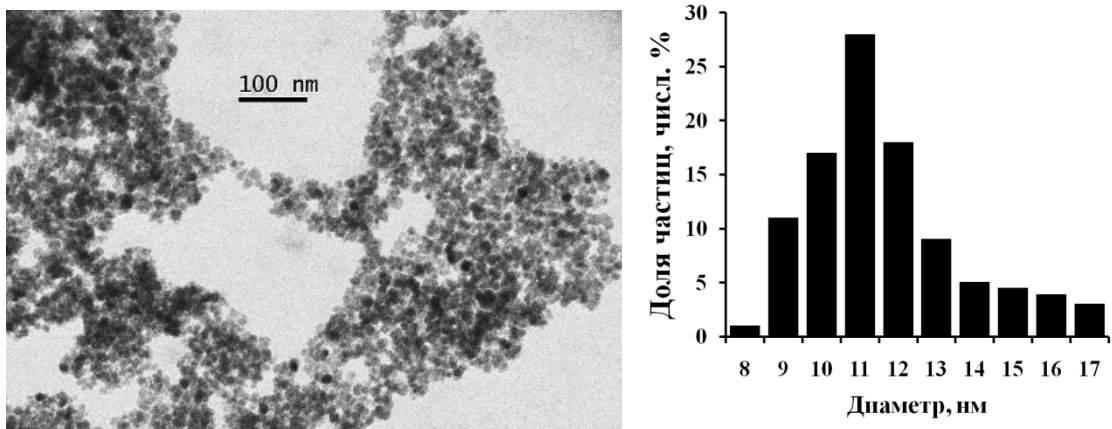


Рисунок 3.11 – ПЭМ микрофотография наночастиц, полученных методом соосаждения

3.1.2. Исследование влияния различных параметров на формирование $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, полученных модифицированным методом Штобера

При проведении серии экспериментов по увеличению количества ТЭОС было выбрано начальное добавление 0.6 мл. Далее увеличивали количество в 2 и 3 раза при этом не меняя другие параметры. Установлено, что при среднем размере ядра до 110 нм включительно увеличение количества ТЭОС в 2 раза ведет к увеличению толщины оболочки (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Зависимость толщины оболочки от размера ядра и от количества ТЭОС

		Толщина оболочки	
		V(ТЭОС) = 0,6 мл	V(ТЭОС) = 1,2 мл
Размер ядра	23	9	21
	40	24	25
	60	14	30
	80	15	35
	100	22	15

Однако при дальнейшем увеличении количества ТЭОС в системе наблюдалось уменьшение толщины оболочки: ядро размером 23 нм уменьшение толщины оболочки до 20 нм, ядро размером 80 нм – уменьшение до 17 нм, ядро размером 100 нм – уменьшение до 10 нм (рис. 3.12).

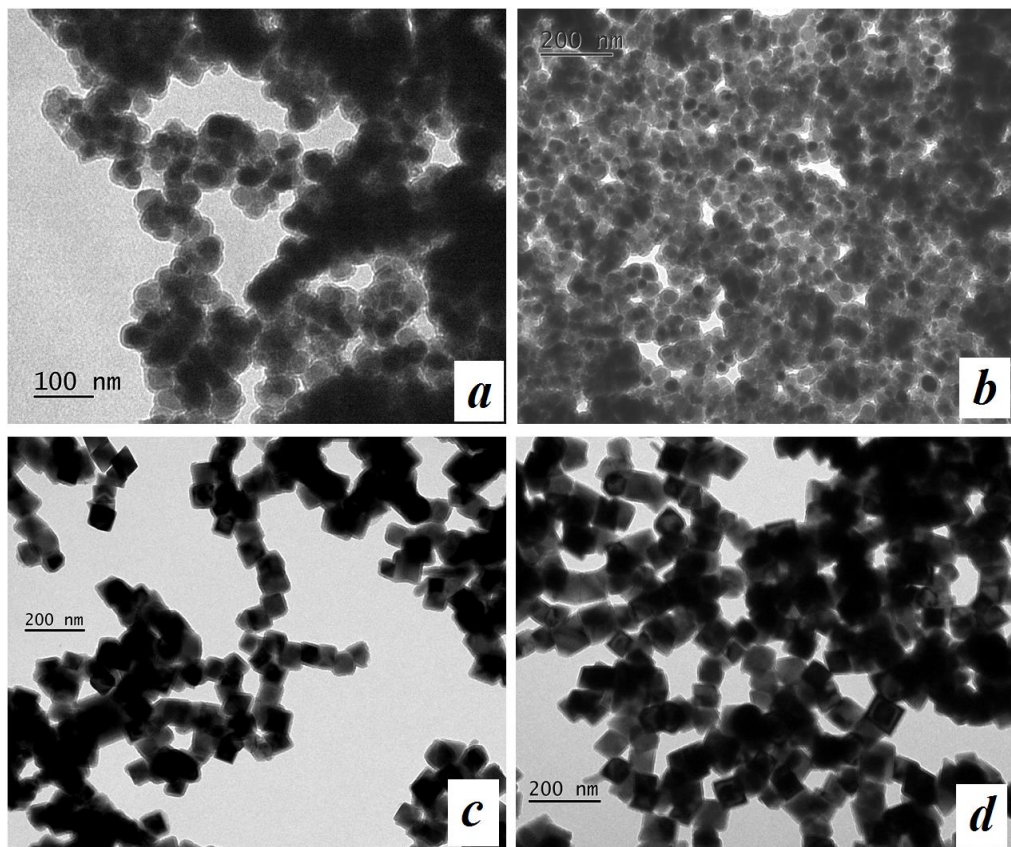


Рисунок 3.12 – ПЭМ микрофотографии образцов порошков, полученных модификацией метода Штобера, со средним размером ядра: а, б – 23 нм, с, д – 110 нм

Это объясняется тем, что существенное ускорение поликонденсации в конце индукционного периода (момент, когда образовалась первичная оболочка) обусловлено резким увеличением межфазной поверхности, на которой продолжается процесс поликонденсации. Этот процесс существенно зависит от концентрации прекурсора оксида кремния. В концентрированных системах скорость образования первичной оболочки перестает лимитировать скорость гетерогенной реакции, а кинетика поликонденсации уже на ранней стадии искажается процессом перекоденсации через гомогенную фазу. Кинетические зависимости для таких систем характеризуются уменьшением содержания наиболее «активных» олигомеров при относительно небольшой и слабо изменяющейся концентрации мономера и постоянном росте содержания высоко заполимеризованных форм. При этом при одинаковой начальной концентрации прекурсора скорость гетерофазной поликонденсации будет зависеть не только от начальной концентрации прекурсора, но и от величины текущих пересыщений.

Проведено исследование влияния продолжительности перемешивания на образование оболочки на поверхности частиц. Была проведена серия экспериментов на базе наночастиц размером 100 нм. Синтез проведен при добавлении ТЭОС в количестве 0,6 мл. Время перемешивания было взято от 2 до 24 часов.

Показано, что через 2 часа перемешивания оболочки как таковой не образуется. На рис. 3.13 видны только «следы» ТЭОС. Через 4 часа поверхность наночастицы будто размывается и образуется тонкая оболочка толщиной ~ 8 нм. Далее оболочка достраивается, постепенно увеличиваясь через 6 и 8 часов до 15 и 20 нм соответственно. Далее через 18 часов перемешивания толщина оставалась постоянной. Поскольку, как отмечалось ранее, средняя толщина оболочки после перемешивания в течение 24 часов составляла 22 нм, а среднее отклонение по выборке составляло ± 2 нм, можно сказать, что толщина оболочки после 8 часов перемешивания оставалась неизменной.

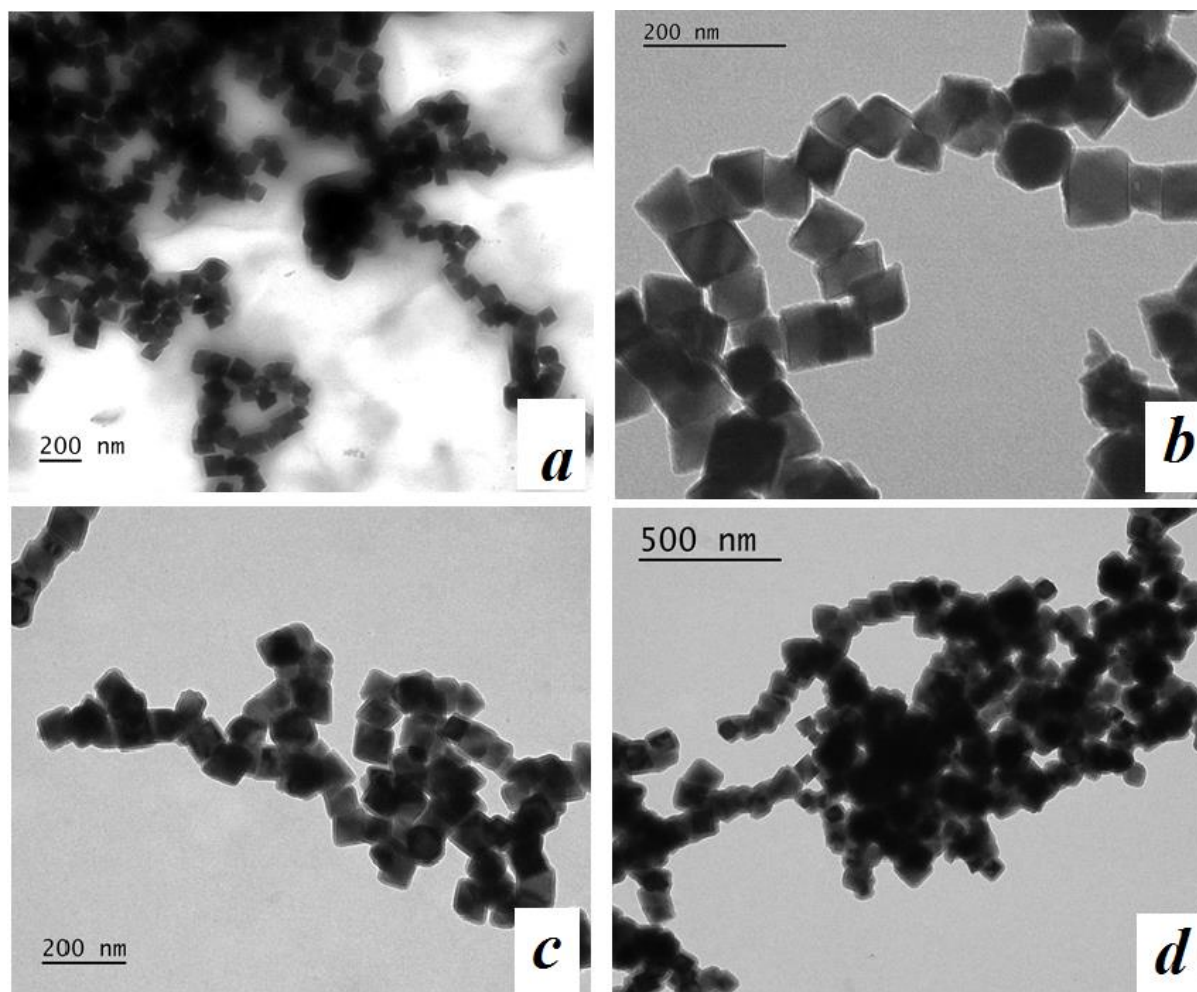


Рисунок 3.13 – ПЭМ микрофотографии образцов порошков, полученных модификацией метода Штобера, полученных через: а – 2 ч, б – 4 ч, с – 6 ч, d – 8 ч

Исследования рН среды показало, что поскольку система не была изолирована от испарения компонентов, после 6 часов синтеза рН резко падало. Это приводило к окончанию процесса гидролиза на поверхности частицы.

В процессе поликонденсации каждая группа SiOH в диффузионном потоке реагирует с этой же группой на поверхности. Скорость этих реакций определяется минимальной концентраций соответствующих реакционно-способных разновидностей, а общая скорость процесса пропорциональна сумме их концентраций. Концентрация недиссоциированных силанольных групп на поверхности частиц при рН выше 9,0 существенно сокращается, что приводит к уменьшению скорости поликонденсации. При увеличении рН термодинамическая активность мономера, участвующего в диффузионном

потоке к поверхности, возрастает, что объясняет рост скорости гетерофазной поликонденсации.

При увеличении рН диссоциация поверхностных силанольных групп сопровождается, с одной стороны, разрушением гидратных слоев, а с другой – ростом электрического потенциала поверхности, изменением гидродинамических свойств поверхностного слоя, его вязкости. Непрерывное изменение свойств поверхностных слоев с ростом рН создает трудности для диффузии одноименно заряженного с поверхностью мономера из объема раствора к активным центрам на поверхности частиц, что приводит к росту энергии активации процесса.

В изоэлектрической области межфазный слой на поверхности SiO_2 состоит из молекул воды, адсорбционно-связанных с поверхностью. В этих условиях лимитировать процесс может не только диффузия, но и предварительное образование адсорбционных комплексов за счет водородных связей между недиссоциированными силанольными группами поверхности.

Кинетика поликонденсации в послеиндукционный период в значительной степени контролируется начальными условиями, определяющими среднюю скорость гомогенного процесса и полидисперсный состав олигомерных молекул, т.е. степень отклонения раствора от метастабильности. Это проявляется в том, что при одинаковых значениях рН и текущих пересыщениях скорость процесса тем выше, чем выше исходная концентрация мономера.

Исходя из того факта, что перемешивание не ускоряет процесс в буферных системах, можно сделать вывод, что оно способствует отводу ионов гидроксила из зоны реакции и повышению рН в объеме раствора.

Так как система была не изолирована смесь спирта и аммиака улетучивалась, в результате чего рН системы через 8 часов резко снижается до нейтрального значения. В связи с этим было проведено исследование влияние поддержания рН системы >10 на протяжении всего процесса гидролиза (при механическом перемешивании).

pH поддерживалась на уровне более 10, что не привело к существенному увеличению толщины оболочки на поверхности наночастиц (до 14 нм), однако наблюдалось равномерное покрытие групп наночастиц (рис. 3.14)

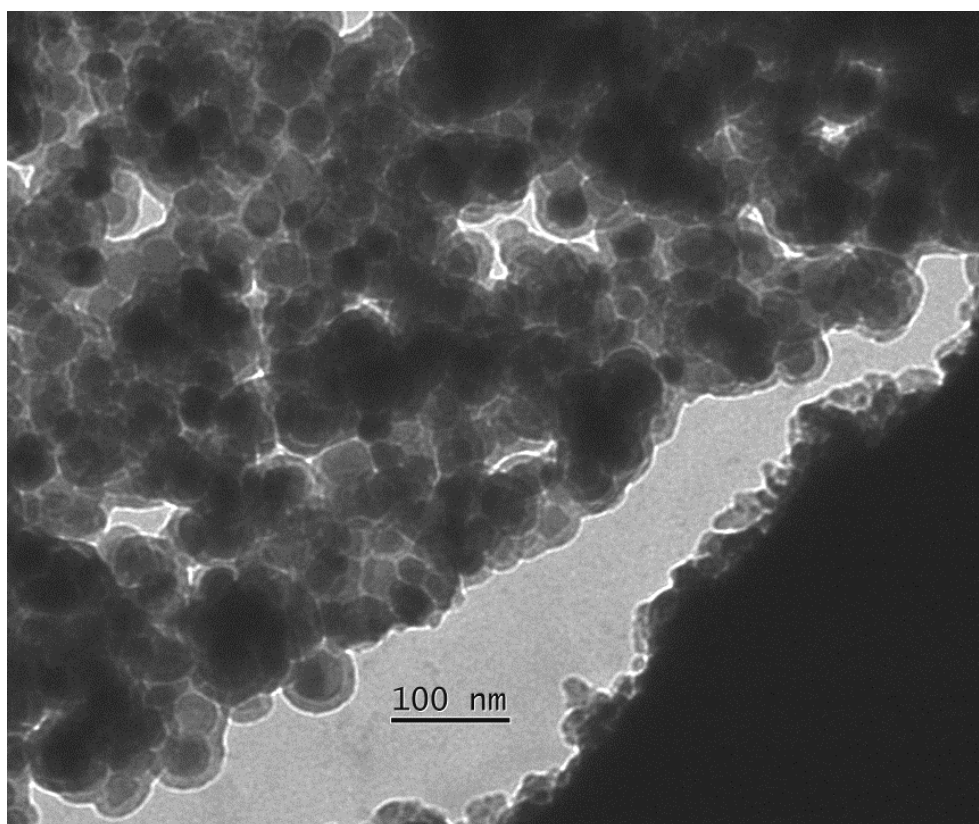


Рисунок 3.14 – ПЭМ микрофотографии образцов порошков, полученных при постоянном pH со средним размером ядра 23 нм

3.2. Рентгено-структурный анализ

Для определения фазового состава и структуры были исследованы образцы нанопорошков, полученных при различных $[\text{OH}^-]_{\text{изб}}$. На рис. 3.15 и 3.16 представлены дифрактограммы образцов нанопорошков Fe_3O_4 , полученных методом старения при температуре осаждения 10°C и старения 40°C в течение 24 часов. Как видно, экспериментальный спектр (DBI № 96-901-0940 для наночастиц размером 70 ± 10 нм и DBI №96-900-7645 для наночастиц размером 80 ± 10 нм) полностью соответствуют фазе Fe_3O_4 со структурным типом H1.1 (тип обращенной шпинели).

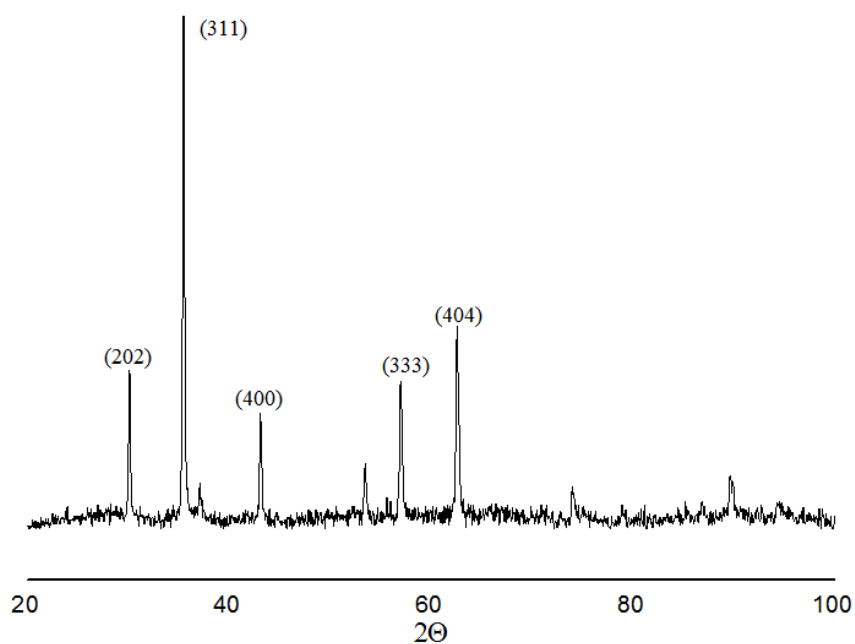


Рисунок 3.15 – Дифрактограмма нанопорошка Fe_3O_4 , размером 70 ± 10 нм полученного при температуре осаждения 10°C и старения 40°C ($[\text{OH}^-]_{\text{изб}}=0,0045\text{M}$)

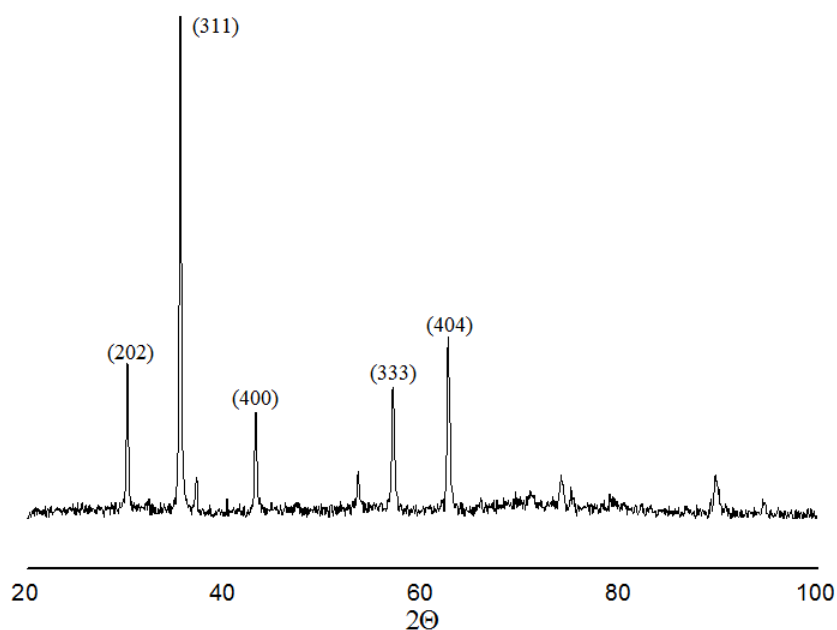


Рисунок 3.16 – Дифрактограмма нанопорошка Fe_3O_4 , размером 80 ± 10 нм полученного при температуре осаждения 10°C и старения 40°C ($[\text{OH}^-]_{\text{изб}}=0,036\text{M}$)

Для определения фазового состава и структуры были исследованы образцы нанопорошков, полученных при различных $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}$. На рис. 3.17 – 3.19 представлены дифрактограммы образцов нанопорошков Fe_3O_4 , полученных методом старения при температуре осаждения 20°C и старения

90°C в течение 4 часов. Как видно, экспериментальный спектр (DBI № 96-900-9770 для частиц размером 28 ± 4 нм, DBI №96-900-2675 для частиц размером 34 ± 5 нм и DBI №96-900-9770 для частиц размером 37 ± 5 нм) полностью соответствуют фазе Fe_3O_4 со структурным типом H1.1 (тип обращенной шпинели).

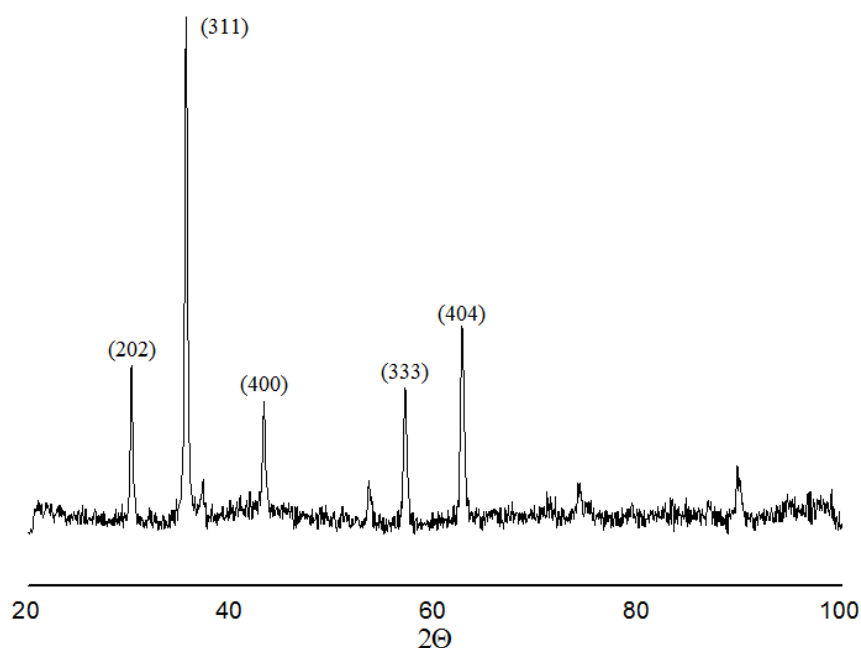


Рисунок 3.17 – Дифрактограмма нанопорошка Fe_3O_4 , размером 28 ± 4 нм, полученного при температуре осаждения 20°C и старения 90°C ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}} = 0,035\text{M}$)

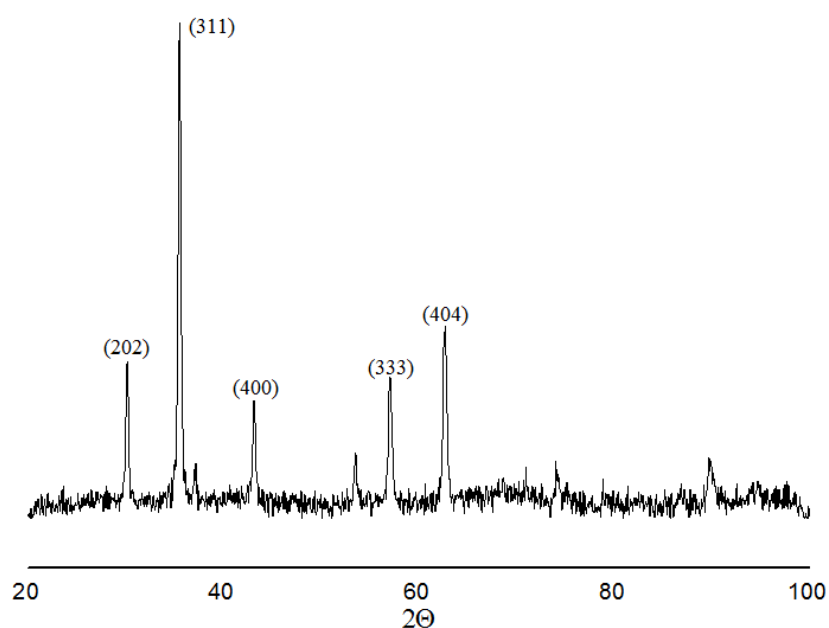


Рисунок 3.18 – Дифрактограмма нанопорошка Fe_3O_4 , размером 34 ± 5 нм, полученного при температуре осаждения 20°C и старения 90°C ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}} = 0,001\text{M}$)

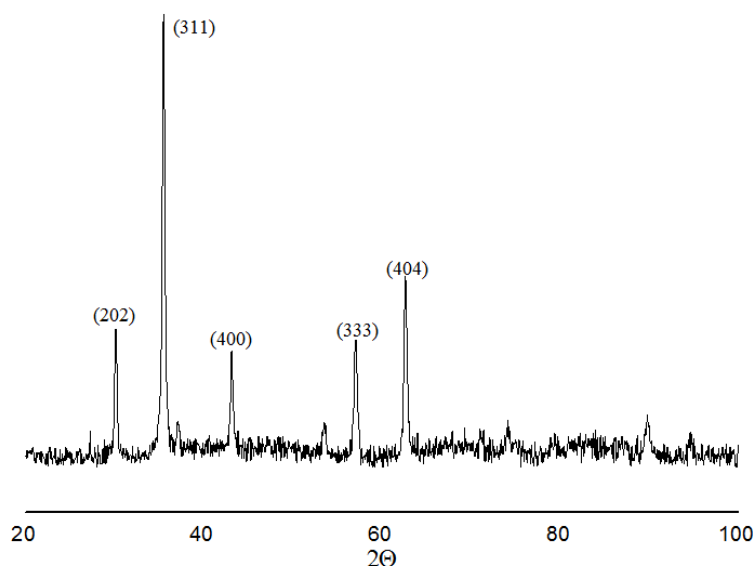


Рисунок 3.19 – Дифрактограмма нанопорошка Fe_3O_4 , размером 37 ± 5 нм, полученного при температуре осаждения 20°C и старения 90°C ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}} = 0,0002\text{M}$)

Для определения фазового состава и структуры были исследованы образцы нанопорошков, полученных при различных $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}}$. На рис. 3.20 представлены дифрактограммы образцов нанопорошков Fe_3O_4 , полученных методом старения при температуре осаждения 10°C и старения 40°C в течение 24 часов. Как видно, экспериментальный спектр (ДВИ № 96-210-1536 для частиц размером 22 ± 4 нм) полностью соответствуют фазе Fe_3O_4 со структурным типом Н1.1 (тип обращенной шпинели).

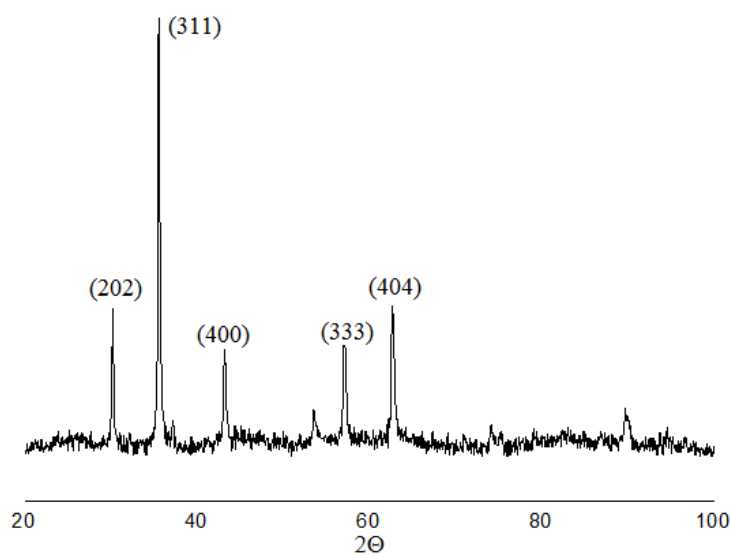


Рисунок 3.20– Дифрактограмма нанопорошка Fe_3O_4 , размером 22 ± 4 нм полученного при температуре осаждения 10°C и старения 90°C ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{изб}} = 0,001\text{M}$) при контролируемом введении

Проводили серию экспериментов, в которой варьировали промежуток времени с момента осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до момента введения окислителя NaNO_3 . Рентгенофазовый анализ показал, что при введении окислителя как сразу после осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_2$, так уже через 15 минут происходит образование кристаллической фазы Fe_3O_4 со структурным типом Н1.1 (структура шпинели) (рис. 3.21).

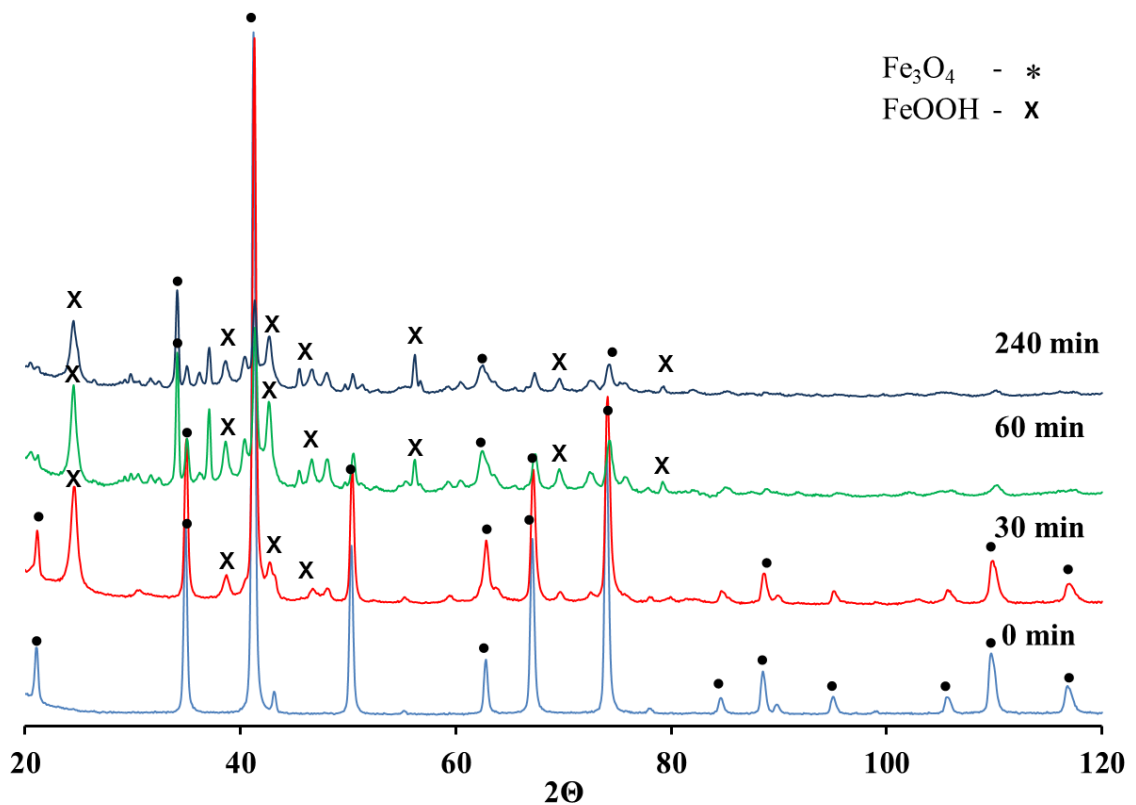


Рисунок 3.21 – РФА образцов Fe_3O_4 , полученных при введении окислителя через разные промежутки времени

При увеличении промежутка времени от 15 минут до 4 часов помимо фазы Fe_3O_4 наблюдалось формирование фазы $\gamma\text{-FeOOH}$ и увеличение объемной доли $\gamma\text{-FeOOH}$ от 64,8 до 71,3% (рис. 3.22). Характерные углы для FeOOH 24,6, 38,8 и 42,9 ° 2θ.

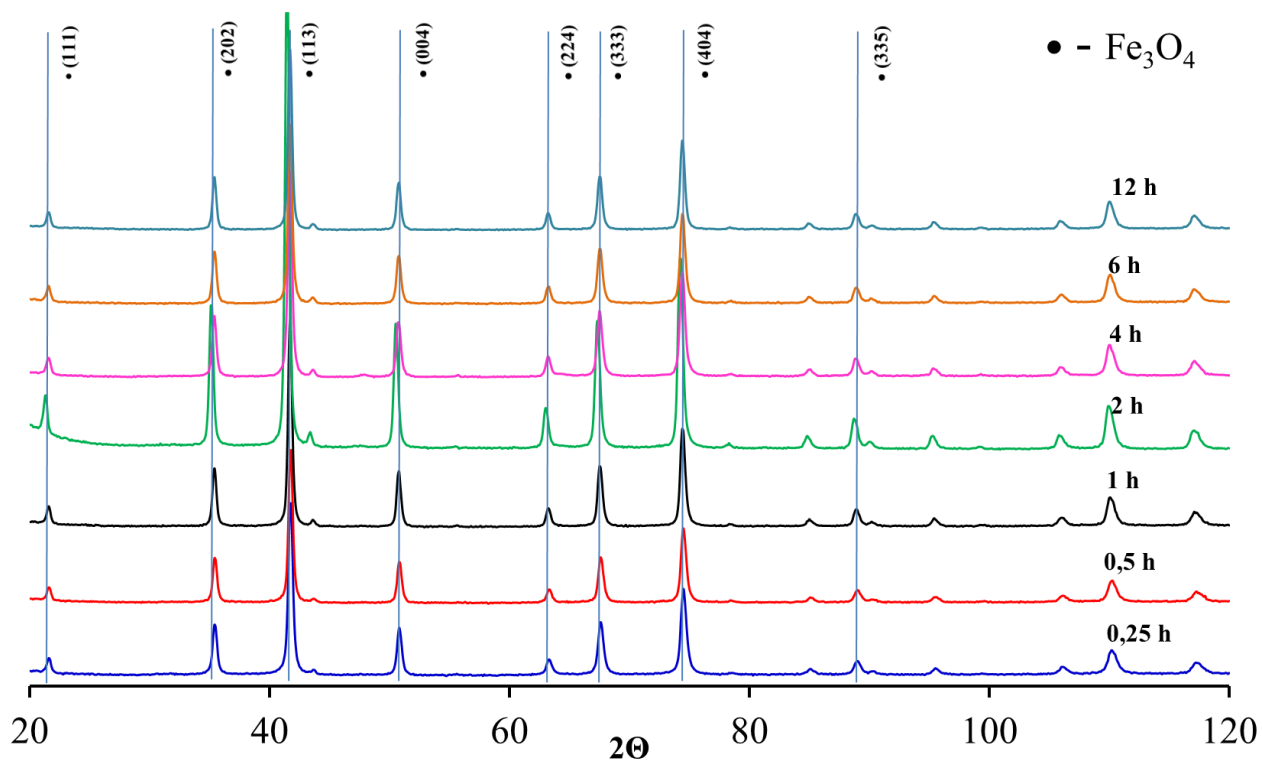


Рисунок 3.22 – Рентгенограммы нанопорошков оксида железа в зависимости от продолжительности синтеза

Результаты рентгеноструктурных исследований нанопорошков приведены в таблице 3.2, средний размер нанокристаллитов (D) величина микродеформации решетки (ϵ) были определены по экспериментальным дифрактограммам с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда (таблица 1).

Таблица 3.2 – Данные РФА и РСА анализов нанопорошков оксида железа, полученных при различном времени введения окислителя

Образцы НП Fe_3O_4 №	Время, ч	Форма НЧ (ПЭМ)	Размер частиц (ПЭМ), нм	Рентгеноструктурный анализ				
				Размер кристаллитов, нм		МКД*, %		Период решетки**, Å
				Fe_3O_4	FeOOH	Fe_3O_4	FeOOH	Fe_3O_4
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0	Октаэдры	82 ± 19	82 ± 8	-	0,03	-	8,396
2	0,25	Октаэдры	-	87 ± 9	-	0,01	-	8,407

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	0,5	Октаэдры и стержни	-	55±6	22±2	0,01	0,40	8,402
4	1	Октаэдры и стержни	76±36	37±4	22±2	0,10	0,02	8,377
5	4	Октаэдры и стержни	80±200	27±3	17±2	0,01	0,01	8,383

* Погрешность измерений 10-15%

**Погрешность измерений 0,004

Образование фазы гётита при увеличении промежутка времени до введения окислителя может быть объяснено большей кристаллизацией гидроксида железа (II), приводящей к снижению его растворимости и, вследствие этого, снижению концентрации в растворе ионов железа (II), необходимых для образования магнетита. Однако, данное явление не до конца ясно и требует дальнейшего исследования.

Рентгеноструктурные исследования нанопорошков, полученных методом старения, показали, что все образцы представляют собой однофазный Fe₃O₄ со структурным типом шпинели. На рисунке 6 представлены рентгенограммы нанопорошков. Следует отметить отсутствие в данных образцах фаз гётита (FeOOH), гематита (Fe₂O₃).

Вычисленные значения периода кристаллической решётки (таблица 3.3) хорошо близки к справочным значениям для магнетита.

Таблица 3.3 – Результаты рентгеноструктурных исследований нанопорошков в зависимости от продолжительности термостатирования

Продолжительность синтеза, час	Размер кристаллитов (РФА), нм	Размер частиц (ПЭМ), нм	Период решетки, Å
1	2	3	4
0,25	40 ± 4	54±8	8,389
0,5	47 ± 5	55±9	8,389

1	2	3	4
1	54 ± 5	59 ± 10	8,394
2	60 ± 6	60 ± 9	8,393
4	46 ± 5	66 ± 9	8,396
12	64 ± 6	75 ± 11	8,397
24	80 ± 7	81 ± 10	8,391

В таблице 3.4 представлено сравнение среднего размера кристаллитов, определённого путём полнопрофильного анализа экспериментальных дифрактограмм методом Ритвельда, и среднего размера частиц, определённого методом ПЭМ. Результаты, полученные обоими методами, находятся в хорошем согласии. Необходимо указать, что при уменьшении продолжительности старения, происходит увеличение расхождения среднего размера частиц по ПЭМ и среднего диаметра кристаллитов, что может быть объяснено наличием поверхностных дефектов у частиц малого размера.

Таблица 3.4 – Характеристики наночастиц, полученных при различных условиях

Образец	Размер НЧ (ПЭМ), нм	Размер ОКР, нм	Решетка, нм
A1	100 ± 10	80 ± 8	$0,8390 \pm 0,004$
A2	80 ± 10	73 ± 19	$0,8396 \pm 0,004$
A3	70 ± 10	67 ± 15	$0,8397 \pm 0,004$
A4	60 ± 8	60 ± 5	$0,8388 \pm 0,004$
A5	40 ± 5	37 ± 13	$0,8386 \pm 0,004$

На рис. 3.23 представлены дифрактограммы нанопорошков Fe_3O_4 , размерами 110 ± 10 , 70 ± 8 и 60 ± 5 нм, полученных при различных условиях

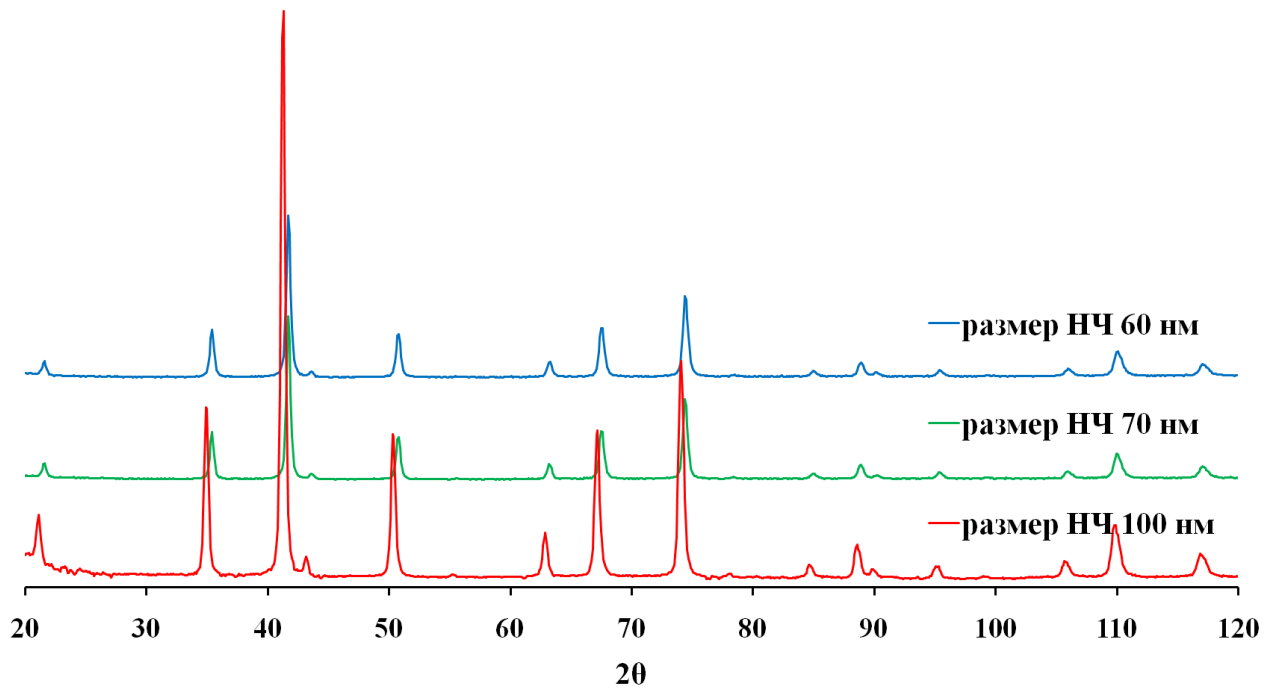


Рисунок 3.23 – Дифрактограммы нанопорошков Fe_3O_4 , размерами 110 ± 10 , 70 ± 8 и 60 ± 5 нм, полученных при различных условиях

Фазовый состав и параметры структуры наночастиц оксидов железа и гибридных наночастиц (с оболочкой из SiO_2) определяли по результатам рентгеноструктурных исследований и фазового анализа. В таблице 3.5 приведены результаты обработки соответствующих рентгеновских спектров модифицированным методом *Ритвельда*, основанным на минимизации разницы экспериментального и теоретически рассчитанного спектров [152].

Таблица 3.5 – Фазово-структурные характеристики нанопорошков по результатам рентгеноструктурных исследований

№ п/п	Обозначение образца	Фазовый состав	Средний размер ОКР, нм	Период решетки кристаллической фазы, нм	Средний размер частиц*, нм
1	2	3	4	5	6
1	M1	$\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	60 ± 5	$0,8388 \pm 0,0004$	60 ± 9
2	M1O**	$\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 + \text{Am}^{***}$	62 ± 5	$0,8396 \pm 0,0004$	–
3	M2	$\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	65 ± 7	$0,8382 \pm 0,0004$	80 ± 10
4	M2O1	$\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 + \text{Am}$	68 ± 7	$0,8393 \pm 0,0004$	–
5	M2O2	$\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 + \text{Am}$	66 ± 7	$0,8393 \pm 0,0004$	–

1	2	3	4	5	6
6	M3	$\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	80 ± 8	$0,8390 \pm 0,0004$	105 ± 12
7	M3O	$\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 + \text{Ам}$	84 ± 8	$0,8394 \pm 0,0004$	—

*По данным электронно-микроскопических исследований.
 **Буква «О» в обозначении образца указывает на наличие оболочки.
 *** Ам – аморфная фаза.

Из результатов, приведённых в таблице 2, видно, что все исследованные нанопорошки оксидов железа (образцы M1 ... M3) являются однофазными и имеют структуру типа шпинели. Гибридные нанопорошки, как и ожидалось, помимо оксидной фазы со структурой типа шпинели, содержат некоторое количество аморфной фазы, представляющей собой оболочку диоксида кремния [153, 154]. Для примера на рис. 3.24 приведены дифракционные спектры порошков M1 и M1O (покрытых и непокрытых оболочкой SiO_2 соответственно).

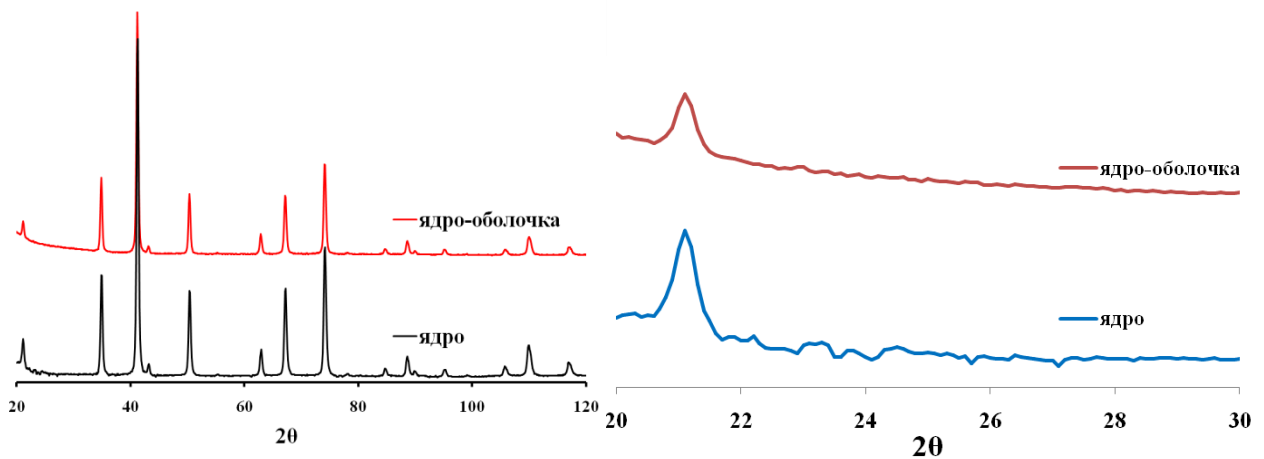


Рисунок 3.24 – Дифрактограммы образцов порошков НЧ Fe_3O_4 (ядро) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (ядро-оболочка)

Основываясь на экспериментально полученных данных о параметрах решетки (таблица 4.5) и об элементном составе (таблица 3.6) исследуемых нанопорошков оксидов железа (образцы M1 ... M3), можно предположить, что кристаллической фазой в них может быть нестехиометрический магнетит ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) или смесь фаз магнетита и маггемита [155, 156]. Однако магнетит

(Fe_3O_4 /пр. гр. $\text{Fd}3\text{m}$) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /пр. гр. $\text{R}4_332$) имеют близкие параметры решеток ($a = 0.8397$ нм и 0.8347 нм соответственно) и структуру (оба относятся к структурному типу $\text{H}1.1$), поэтому однозначно идентифицировать фазовый состав нанопорошков только на основе полнопрофильного анализа дифракционных спектров очень трудно [157].

Таблица 3.6 – Элементный анализ нанопорошков по результатам рентгенофлуоресцентного анализа

№ п/п	Обозначение образца	Fe, % масс.	Si, % масс.	Другие химические элементы*, % масс.
1	M1	98,8762	0,3859	0,7379
2	M1O	68,4095	30,7128	0,8777
3	M2	98,8922	0,3688	0,7390
4	M2O1	62,6947	35,6447	1,6606
5	M2O2	66,3572	30,6027	1,0401
6	M3	99,0314	0,2878	0,6808
7	M3O	84,7371	14,2482	1,0147
* К другим химическим элементам относятся Al, P, Ca, Mn, Ni, Zn.				

Основываясь на методике рентгеновского фазового анализа магнетит-маггемитовых смесей, предложенной в работе [158], путём пошагового рентгеновского сканирования нами был проведен детальный анализ рентгеновских профилей рефлексов (511) и (440) в диапазонах углов $2\theta = 56,0$ – $58,5$ град и $61,0$ – $64,0$ град, соответственно. Дифракционные профили линий (511) и (440), представленных на рис. 3.25, имеют схожий симметричный характер, что указывает на однофазность структуры исследованных нанопорошков (образцы M1 ... M3), учитывая же отклонение значений параметров решётки фазы от такового для магнетита, можно предположить, что нанопорошки представляют собой нестехиометрический магнетит ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$).

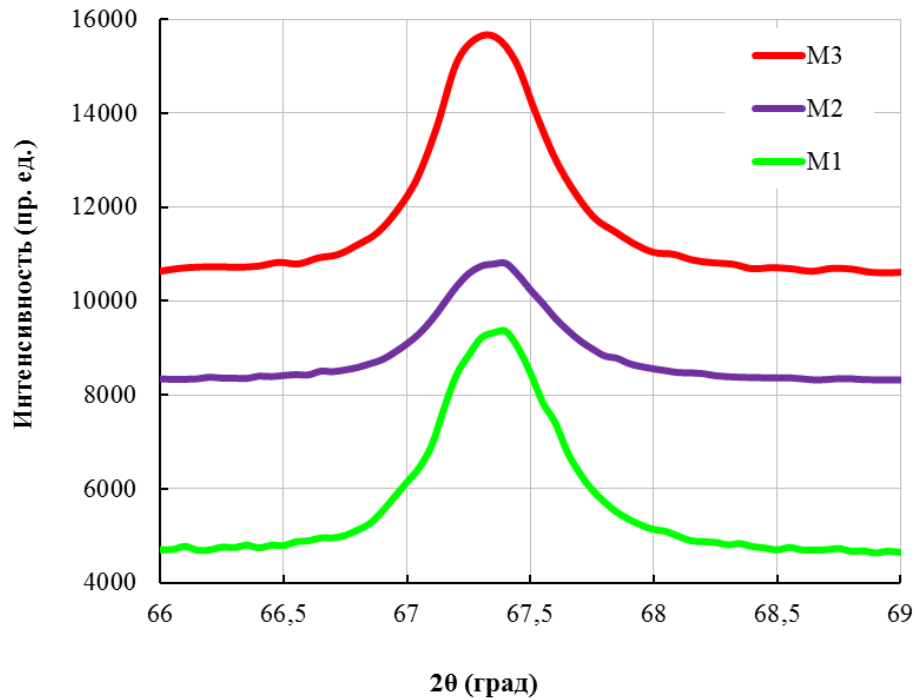


Рисунок 3.25– Дифракционные профили линий (511) нанопорошков M1 – M3.

Возрастание периода решетки исследованных нанопорошков, покрытых оболочкой из диоксида кремния (по сравнению с непокрытыми), подтверждает это предположение и свидетельствует, во-первых, о совершенствовании их кристаллической структуры и приближении состава ядра к стехиометрическому, а, во-вторых, о том, что указанные дефекты предположительно находятся в тонком поверхностном слое наночастиц оксида железа.

Наконец, как это видно из результатов, приведённых в таблице 4.5, средний размер ОКР, полученный по результатам обработки рентгеновских спектров, согласуется с результатами электронно-микроскопических исследований по определению среднего размера наночастиц, предполагая, что частицы более крупных порошков (образец M2 и, особенно, M3) уже не являются монокристаллическими (имеют блочную структуру).

3.3. Мёссбауэровская спектроскопия

В целях подтверждения предположения о том, что единственной фазой в синтезированных нанопорошках является нестехиометрический магнетит, были проведены исследования с использованием метода ядерной гамма-резонансной

(мёссбауэровской) спектроскопии на ядрах ^{57}Fe [25], как известно [159, 160], мёссбауэровские спектры магнетита и маггемита существенно отличаются друг от друга.

На рис. 3.26 приведены мёссбауэровские спектры нанопорошков М1 и М1О, полученные при комнатной температуре. Мёссбауэровские спектры других образцов имеют аналогичный вид.

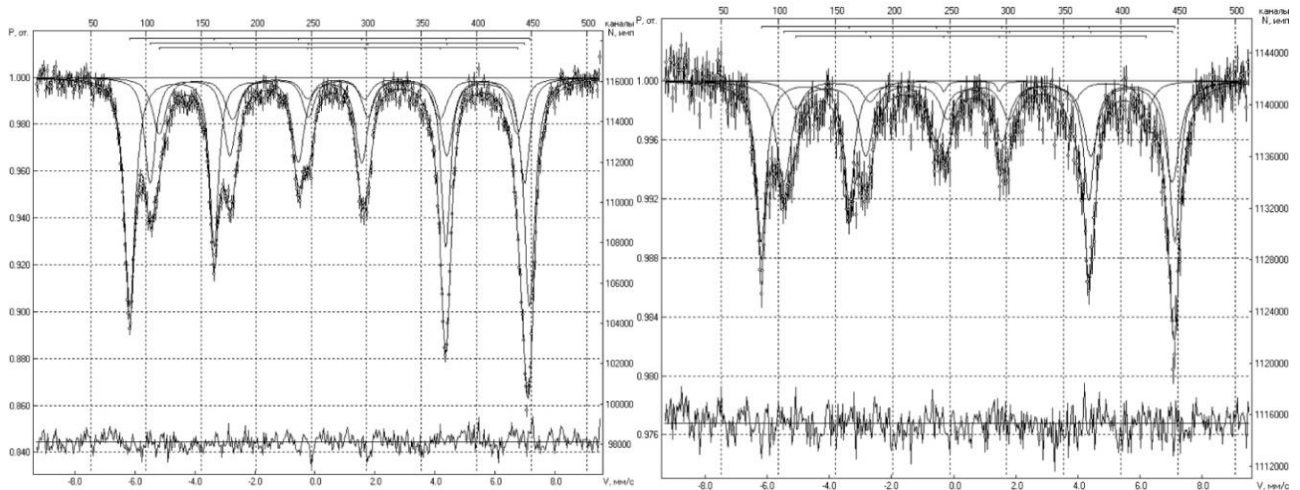


Рисунок 3.26 – Мёссбауэровские спектры гибридных нанопорошков
(а – для образца М1, б – для образца М1О)

Все экспериментально полученные мёссбауэровские спектры описываются тремя элементарными секстетами, соответствующими числу неэквивалентных атомных конфигураций в окружении атомов Fe. Значения эффективных магнитных полей $H_{эфф}$ на ядрах ^{57}Fe , изомерных сдвигов δ_s и квадрупольных расщеплений Δ элементарных спектров, а также относительные интенсивности S последних приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Параметры мёссбауэровских спектров на ядрах ^{57}Fe нанопорошков оксидов железа.

№ п/п	Обозначение образца	Секстеты	Параметры			
			δ_s , мм/с	Δ , мм/с	$H_{эфф}$, Тл	S , %
1	2	3	4	5	6	7
1	М1	Секстет 1	0,4959	-0,0112	38,84	54,4
		Секстет 2	0,7626	-0,0325	36,41	27,9
		Секстет 3	0,7468	0,0675	34,74	17,7

1	2	3	4	5	6	7
2	M1O	Секстет 1	0,4826	-0,0311	38,28	49,5
		Секстет 2	0,7921	-0,0118	35,72	40,3
		Секстет 3	0,5746	-0,0136	34,54	10,2
3	M2	Секстет 1	0,3072	-0,0082	38,93	54,9
		Секстет 2	0,6428	-0,0042	36,54	36,2
		Секстет 3	0,6048	0,0444	34,58	8,9
4	M2O1	Секстет 1	0,2744	-0,0055	38,79	37,7
		Секстет 2	0,6725	0,0417	36,48	56,5
		Секстет 3	1,1139	-1,4629	34,62	5,8
5	M2O2	Секстет 1	0,2825	0,0001	38,60	37,6
		Секстет 2	0,6429	-0,0108	36,45	57,2
		Секстет 3	0,3598	0,1506	34,77	5,2
6	M3	Секстет 1	0,4812	-0,0065	39,16	43,1
		Секстет 2	0,7786	-0,0032	36,39	51,1
		Секстет 3	0,3490	-0,294	34,87	5,8
7	M3O	Секстет 1	0,4844	0,0195	38,80	45,8
		Секстет 2	0,7765	-0,0194	36,31	45,9
		Секстет 3	1,7077	-0,3430	34,75	8,3

На основе имеющихся данных о сверхтонких параметрах массивного магнетита (тетраэдрические позиции Fe^{3+} (A): $H_{\text{эфф}} = 39,1 \pm 0,05$ Тл, $\delta_s = +0,266 \pm 0,010$ мм/с; октаэдрические позиции (Между двух- и трёхвалентными ионами железа в октаэдрических (B) позициях имеет место обмен электронами, как следствие, вместо двух элементарных секстетов с соответствующими значениями сверхтонких параметров мы имеем один, отвечающий ионам железа с условной валентностью $\text{Fe}^{2.5+}$) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (B): $H_{\text{эфф}} = 36,7 \pm 0,05$ кЭ, $\delta_s = +0,665 \pm 0,010$ мм/с) [161], а также результатов ранее выполненных исследований [157], можно утверждать, что полученные мессбауэровские спектры и их разложение характерны для нестехиометрического магнетита, в котором наличие вакансий нарушает электронный обмен между ионами в позициях В_i, соответственно, доля ионов Fe^{3+} , неучаствующих в электронном обмене из-за дефицита ионов Fe^{2+} , вносит дополнительный вклад в

элементарный мессбауэровский спектр ионов Fe^{3+} в позициях А (Мёссбауэровские исследования при температурах ниже комнатной позволяют выявить составной характер этого секстета, обусловленный неэквивалентностью атомных конфигураций ионов Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях).

Анализ приведённых в таблице 3 относительных интенсивностей элементарных спектров (S) и значений эффективных магнитных полей на ядрах $^{57}\text{Fe}(H_{\text{эфф}})$ позволяет отнести секстет 1 к состоянию ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях А, а секстет 2 – к состоянию ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрических позициях В фазы стехиометрического магнетита в объёме наночастиц. Сверхтонкие параметры секстета 3, с учетом результатов работ [157, 162, 163], позволяют предположить, что он характеризует состояние не участвующих в электронном обмене ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях решётки нестехиометрического магнетита, находящихся в поверхностном слое наночастиц. При этом различие значений S и $H_{\text{эфф}}$, наблюдающееся у соответствующих элементарных секстетов порошков М1 – М3, можно объяснить разницей дисперсности соответствующих наночастиц нелинейностью локализованных магнитных моментов ионов Fe, находящихся в поверхностных слоях.

В соответствии с методикой расчёта, предложенной в работе [164], на основании результатов определения относительных интенсивностей S элементарных мессбауэровских спектров ионов Fe, находящихся в позициях А и В в стехиометрическом и нестехиометрическом магнетите (таблица 4.6), были определены формульные коэффициенты, усреднённые составы и доля вакансий для всех исследованных нанопорошков (таблица 3.8).

Таблица 3.8– Стехиометрический состав исследованных нанопорошков

№ п/п	Обозначение образца	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{1-3x}\text{Fe}^{3+}_{1+2x}\text{V}_x]\text{O}_4$		
		Форм.коэффициент, х	Стехиометрический состав	Доля вакансий, %
1	2	3	4	5
1	М1	0,11	$\text{Fe}^{2+}_{2,22}\text{Fe}^{3+}_{0,67}\text{O}_4$	3,7

1	2	3	4	5
2	M1O	0,09	$Fe^{2+}_{2,18}Fe^{3+}_{0,73}O_4$	2,9
3	M2	0,09	$Fe^{2+}_{2,18}Fe^{3+}_{0,73}O_4$	3,1
4	M2O1	0,03	$Fe^{2+}_{2,06}Fe^{3+}_{0,91}O_4$	1,0
5	M2O2	0,04	$Fe^{2+}_{2,08}Fe^{3+}_{0,88}O_4$	1,2
6	M3	0,05	$Fe^{2+}_{2,10}Fe^{3+}_{0,85}O_4$	1,6
7	M3O	0,05	$Fe^{2+}_{2,10}Fe^{3+}_{0,85}O_4$	1,6

Как видно из результатов, приведённых в таблице 5, доля вакансий в покрытых диоксидом кремния наночастицах почти всегда меньше, чем в соответствующих исходных наночастицах. Учитывая приведённые выше результаты рентгеноструктурных исследований, можно предположить, что это связано с уменьшением толщины и, следовательно, объемной доли дефектного (нестехиометрического) поверхностного слоя вследствие уменьшения числа оборванных связей у ионов железа, находящихся в этом слое, в результате взаимодействия с атомами оболочки из SiO_2 .

«Дефектный» магнетит. На основе полученных в настоящей работе результатов электронно-микроскопических, рентгеноструктурных и мессбауэровских исследований непокрытых и покрытых (гибридных) нанопорошков был выполнен количественный анализ параметров структуры и удельной намагниченности наночастиц оксидов железа, которые рассматривали как частицы кубической формы, поверхностный слой которых толщиной h представляет собой «дефектный» магнетит (фаза вычитания $Fe_{3-x}O_4$), а ядро – стехиометрический магнетит Fe_3O_4 .

Толщину дефектного слоя у непокрытых наночастиц определяли по следующей формуле:

$$h = \frac{a \cdot w_{\text{деф}}}{k}, \quad (3.1)$$

где a – средний размер (длина стороны куба) наночастиц (нм), k – коэффициент формы (для частиц кубической формы $k = 6$), $w_{\text{деф}}$ – объемная доля дефектного поверхностного слоя, определяемая экспериментально по значению площади 3-го секстета соответствующего мессбауэровского спектра [27],

характеризующего состояние не участвующих в электронном обмене ионов Fe^{3+} , предположительно находящихся в поверхностном слое наночастиц. При этом, предполагая, что $h \ll a$, для $w_{деф}$ можно записать:

$$w_{деф} = \frac{V_{деф}}{V} \approx \frac{6a^2h}{a^3} = \frac{6h}{a}, \quad (3.2)$$

где V – средний объем наночастиц порошка, $V_{деф}$ – объем дефектного поверхностного слоя.

Зная удельную намагниченность насыщения ядра (предполагая её равной удельной намагниченности насыщения массивного магнетита) и экспериментально полученное значение удельной намагниченности нанопорошков, можно рассчитать удельную намагниченность дефектного слоя наночастиц, $\sigma_{деф}$:

$$\sigma_{деф} = \frac{\sigma(Fe_yO_4) - (100 - w_{деф}) \cdot \sigma_S(Fe_3O_4)}{w_{деф}}, \quad (3.3)$$

где $\sigma(Fe_yO_4)$ – удельная намагниченность нестехиометрического магнетита, определяемая по результатам магнитных измерений, $\sigma_S(Fe_3O_4)$ – удельная намагниченность насыщения массивного магнетита ($= 90 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ [33,34]).

Аналогичные вычисления для покрытых наночастиц требуют исключения вклада немагнитной оболочки в их массу. Для этого, используя результаты электронно-микроскопических исследований формы и размеров наночастиц и известные из литературы значения плотностей магнетита Fe_3O_4 и SiO_2 , необходимо определить объемную ($V_{Fe_yO_4}$) и массовую ($m_{Fe_yO_4}$) доли нестехиометрического магнетита в наночастицах гибридных порошков, которые рассчитывали по формулам:

$$V_{Fe_yO_4} = \frac{a_{Fe_yO_4}^3}{a_{Fe_yO_4@SiO_2}^3} \quad (3.4)$$

$$m_{Fe_yO_4} = \frac{\rho_{Fe_3O_4} \cdot V_{Fe_yO_4}}{\rho_{Fe_3O_4} \cdot V_{Fe_yO_4} + \rho_{SiO_2} \cdot V_{SiO_2}} \quad (3.5)$$

где $a_{Fe_yO_4}$ – характерный размер магнитного ядра в гибридных нанопорошках типа «ядро-оболочка», нм, а $a_{Fe_yO_4@SiO_2}$ – средний размер гибридных наночастиц

типа «ядро-оболочка», нм, $\rho_{Fe_3O_4}$ – плотность магнетита, г/см³, ρ_{SiO_2} – плотность диоксида кремния, г/см³.

После этого, используя имеющиеся экспериментальные данные, с помощью уравнений (3.1) и (3.2), можно определить объемную долю и толщину поверхностного дефектного слоя у магнитного ядра покрытых наночастиц, а затем, по формуле (3.3), рассчитать намагниченность насыщения соответствующего дефектного поверхностного слоя, $\sigma_{деф}$.

Результаты проведенных вычислений приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты оценки толщины дефектного поверхностного слоя, а также удельной намагниченности ядра и дефектного слоя непокрытых и покрытых (типа «ядро-оболочка») наночастиц.

Обозначение образца	V _{деф.} , %	h, нм	$\sigma(Fe_yO_4)$, А·м ² /кг	$\sigma_{деф}$, А·м ² /кг
M1	17,7	0,89	76,75	15,01
M1O	10,2	0,51	82,43	15,93
M2	11,5	0,77	81,45	15,59
M2O1	5,8	0,39	85,72	16,71
M2O2	5,3	0,35	86,16	16,86
M3	5,8	0,49	85,75	16,72
M3O	4,1	0,34	87,05	17,34

По результатам, приведённым в таблице 4.9, были построены зависимости удельной намагниченности (рис. 3.27) и толщины поверхностного дефектного слоя (рис. 3.28) от среднего размера и куба среднего размера «ядра» из нестехиометрического магнетита соответственно. Вид этих зависимостей указывает на увеличение удельной намагниченности и на снижение толщины дефектного поверхностного слоя частиц по мере увеличения их среднего размера. При этом хорошо видно (рис. 3.29), что после нанесения покрытия толщина дефектного слоя заметно уменьшается, возможно, как мы уже

отмечали ранее, вследствие уменьшения числа оборванных связей у ионов железа, находящихся в этом слое, в результате взаимодействия с атомами оболочки из SiO_2 , также возрастает удельная намагниченность наночастиц.

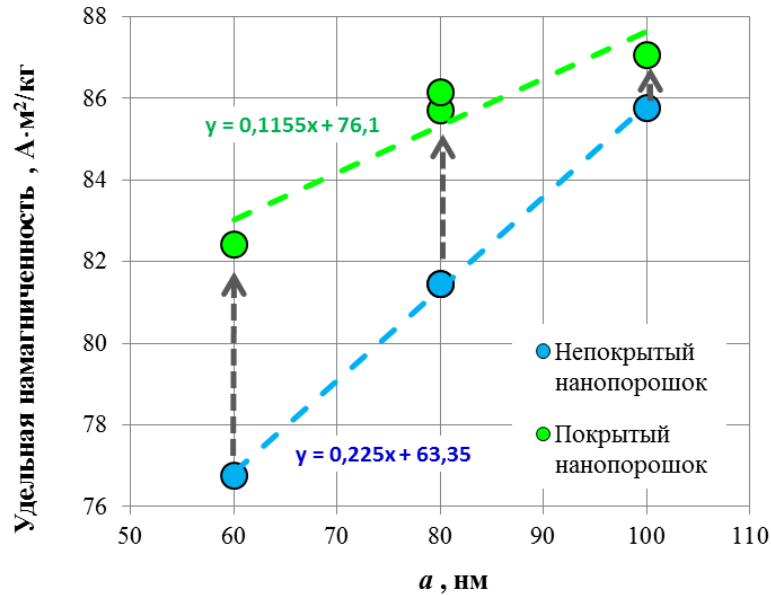


Рисунок 3.27– Зависимость удельной намагниченности непокрытых и покрытых (гибридных) наночастиц от среднего размера магнитного «ядра» из нестехиометрического магнетита

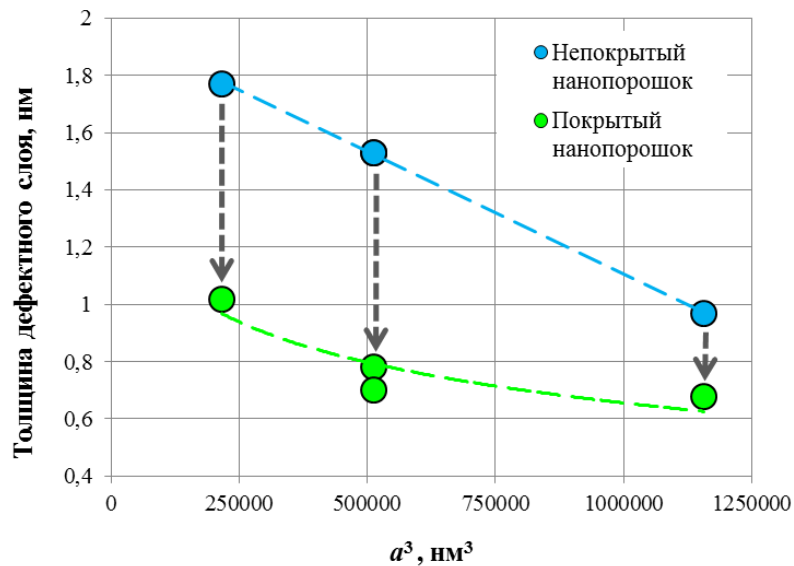


Рисунок 3.28 – Зависимость толщины дефектного поверхностного слоя непокрытых и покрытых (гибридных) наночастиц от куба среднего размера «ядра» из нестехиометрического магнетита

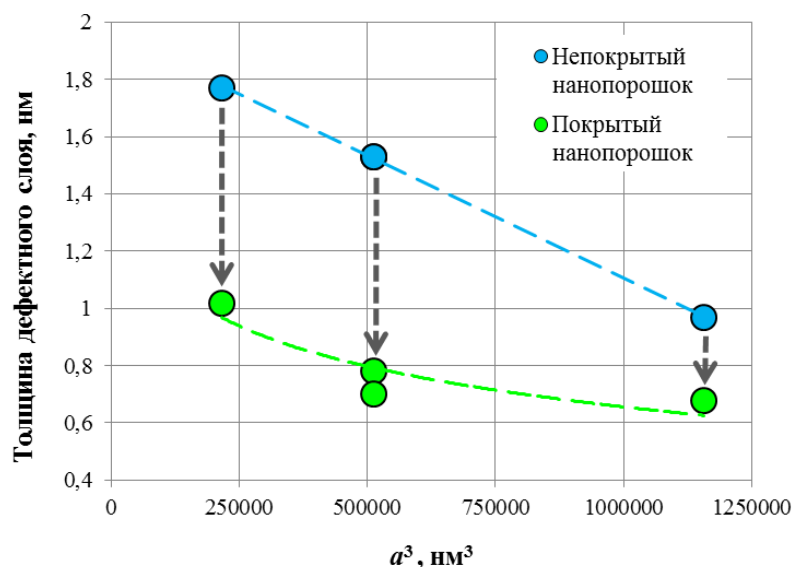


Рисунок 3.29– Зависимость толщины дефектного поверхностного слоя непокрытых и покрытых (гибридных) наночастиц от куба среднего размера «ядра» из нестехиометрического магнетита.

Путем экстраполяции полученных зависимостей (рис. 4.28) установлено, что негативный вклад дефектного поверхностного слоя в намагниченность насыщения становится минимальным для наночастиц со средним размером более 116 нм (при этом толщины дефектных слоёв у покрытых и непокрытых нанопорошков (рис. 9) становятся равными примерно при тех же размерах(более 118 нм)), что очень близко к значению 130 нм, полученному в работе [157], и определённого как «условная граница перехода от массивного состояния, к состоянию, в котором начинают проявляться наноразмерные эффекты».

3.4. ИК-Фурье спектроскопия

На рис. 3.30 представлены ИК-спектры наночастиц Fe_3O_4 , наночастиц Fe_3O_4 , модифицированных цитрат-ионами и структур $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ типа ядро-оболочка.

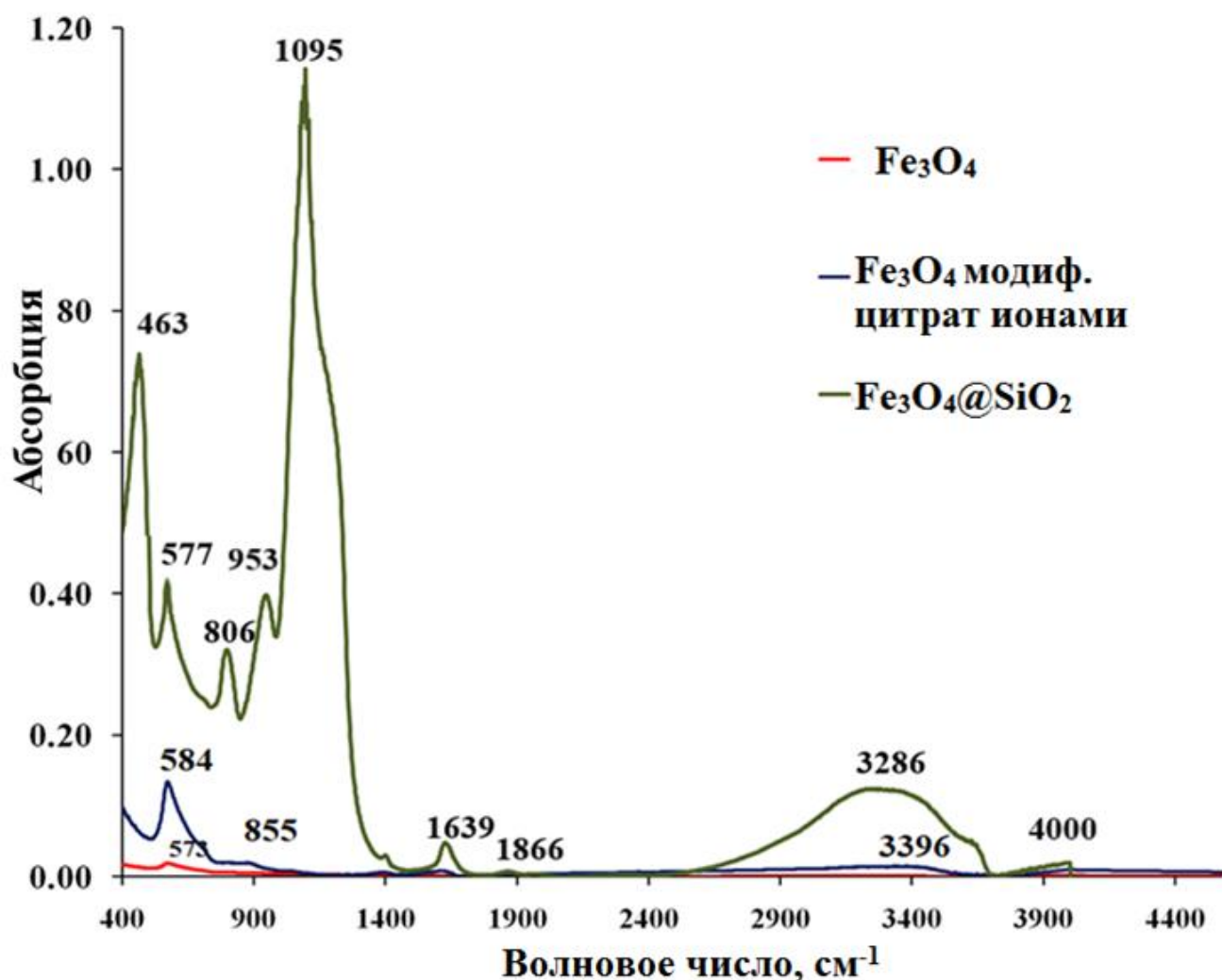


Рисунок 3.30 – ИК-спектры наночастиц Fe₃O₄, наночастиц Fe₃O₄, модифицированных цитрат-ионами и структур Fe₃O₄@SiO₂ типа ядро-оболочка

Анализ ИК-спектров показал наличие связей Fe-O (573, 584 и 577 см⁻¹) у всех образцов порошков наночастиц. Пик 855 см⁻¹ показывает наличие C-C связи небольшой интенсивности за счет сильного O-H взаимодействия. Валентные колебания O-H (3396 см⁻¹) и малоинтенсивные пики C-O и C=O (1109 и 1657 см⁻¹ соответственно) подтверждает модификацию поверхности наночастицы. На спектре наночастиц, покрытых оболочкой SiO₂ появились пики сильных валентных колебаний Si-O-Si (1095 см⁻¹) и Si-C (463 и 806 см⁻¹) и C-C (953 см⁻¹), что доказывает образование оболочки оксида кремния на поверхности наночастицы.

На рис. 3.40 представлены ИК-спектры структур Fe₃O₄@SiO₂ типа ядро-оболочка и наночастиц Fe₃O₄ с аминированной поверхностью.

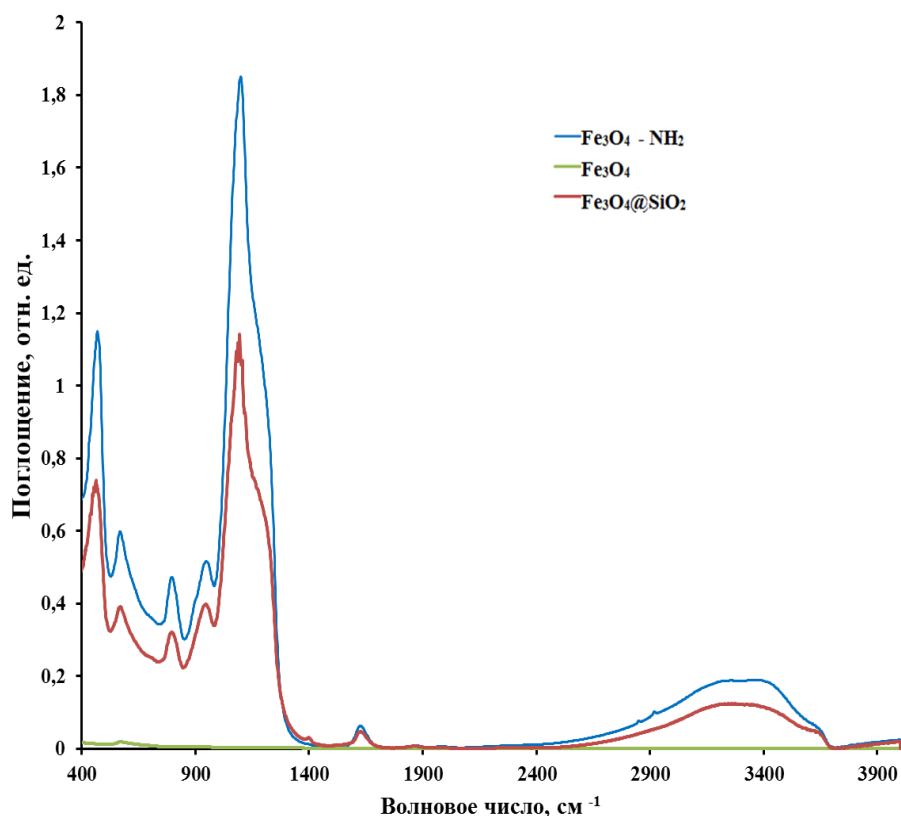


Рисунок 3.40 – ИК-спектры структур $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ типа ядро-оболочка и наночастиц Fe_3O_4 с аминированной поверхностью

Главным показателем образующейся связи по сравнению с наноструктурами $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ является появление двух пиков (2854 и 2929 см^{-1}), которые соответствуют валентным ассиметричным колебаниям $-\text{CH}_2-$ связи. Раздвоенный пик в области от 3000 до 3500 см^{-1} говорит об образовании связи $-\text{C}-\text{NH}_2$ (первичного амина). В остальном же характер спектра наночастиц с аминированной поверхностью и нанокомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ совпадают, что говорит об образовании на поверхности наночастиц тонкого слоя оболочки SiO_2 и дает нам возможность говорить об образовании нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с тонкой оболочкой.

На рис. 3.41 представлены ИК-спектры полученных НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ с поверхностью, модифицированной этиловым эфиром–О–бромэтилафлуоресцеина и полученным ранее этилового эфира–О–бромэтилафлуоресцеина

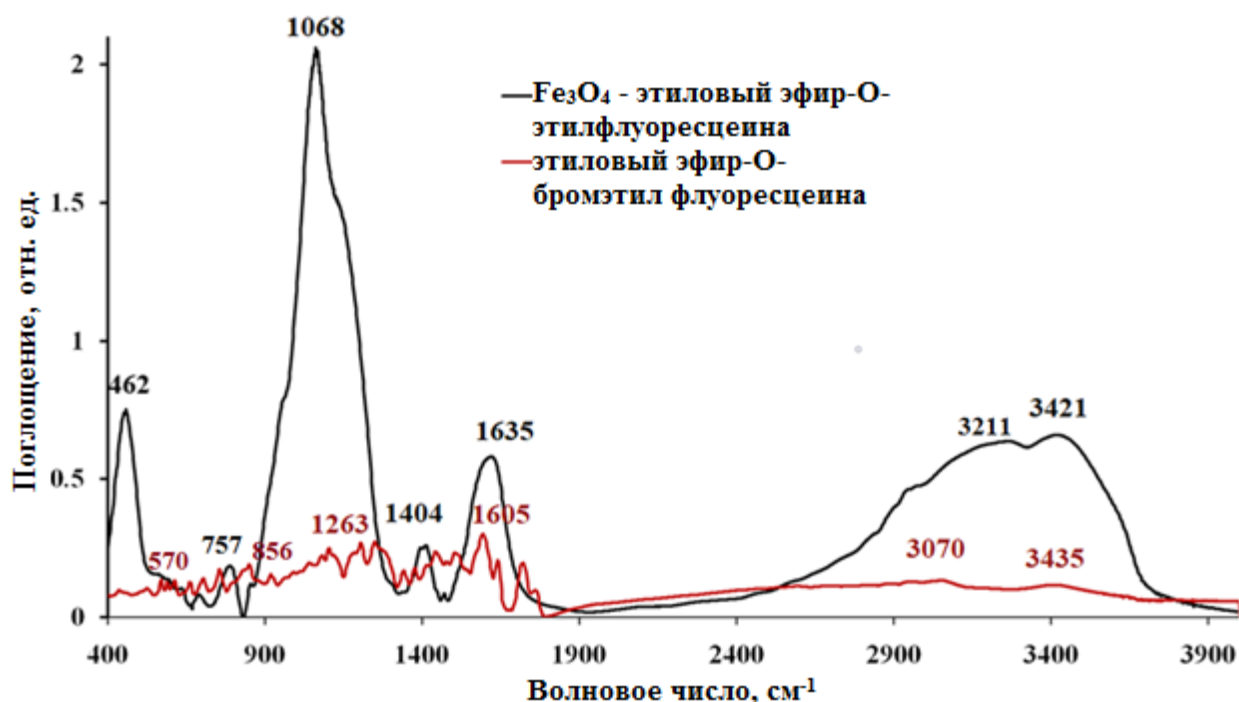


Рисунок 3.41 – ИК-спектры НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с поверхностью, модифицированной этиловым эфиром–О–бромэтилафлуоресцеина и полученным ранее этилового эфира–О–бромэтилафлуоресцеина

Смещение пика Si-O-Si от 1095 до 1068 cm^{-1} показывает, что оболочка покрывается дополнительно модификатором. Пик 1635 cm^{-1} показывает наличие заместителей в сопряженной системе ароматических колец, поскольку данный пик перекрывает пик модифицированного флуоресцеина 1605 cm^{-1} первичного амина со смещением и возрастанием интенсивности, можно предположить образование вторичного амина. Валентные симметричные колебания спектров (3211 и 3421 cm^{-1}) также указывают на наличие вторичного азота в образце. Эти данные подтверждают образование химической связи между поверхностью НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с аминированной поверхностью и люминесцентным красителем.

На рис. 3.42 представлены сравнительные ИК-спектры флуоресцеина и суспензии НЧ, синтезированных со смесью флуоресцеин-АПТМС, промытых несколько раз бидистиллированной водой.

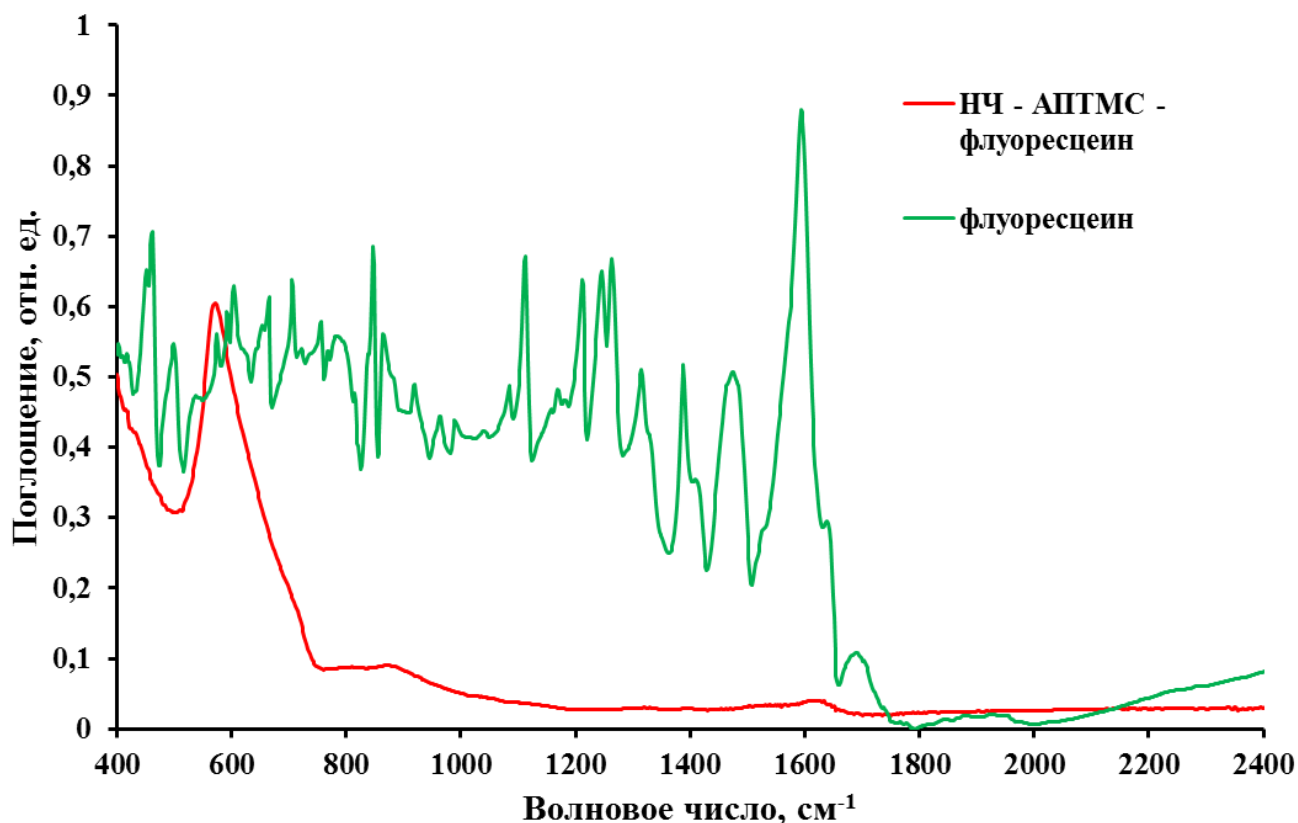


Рисунок 3.42 –ИК-спектры НП $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2^+\cdot\text{O}_5\text{H}_{11}\text{C}_{20}$ и флуоресцеина

Установлено, что комплекс $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2^+\cdot\text{O}_5\text{H}_{11}\text{C}_{20}$ вымывается при снижении pH среды (многократном промывании).

3.5. УФ-спектроскопия

На рис. 3.43 представлены УФ-спектры полученных в результате синтеза этилового эфира–О–бромэтилафлуоресцеина в двух растворителях: этиловом спирте и ацетонитриле.

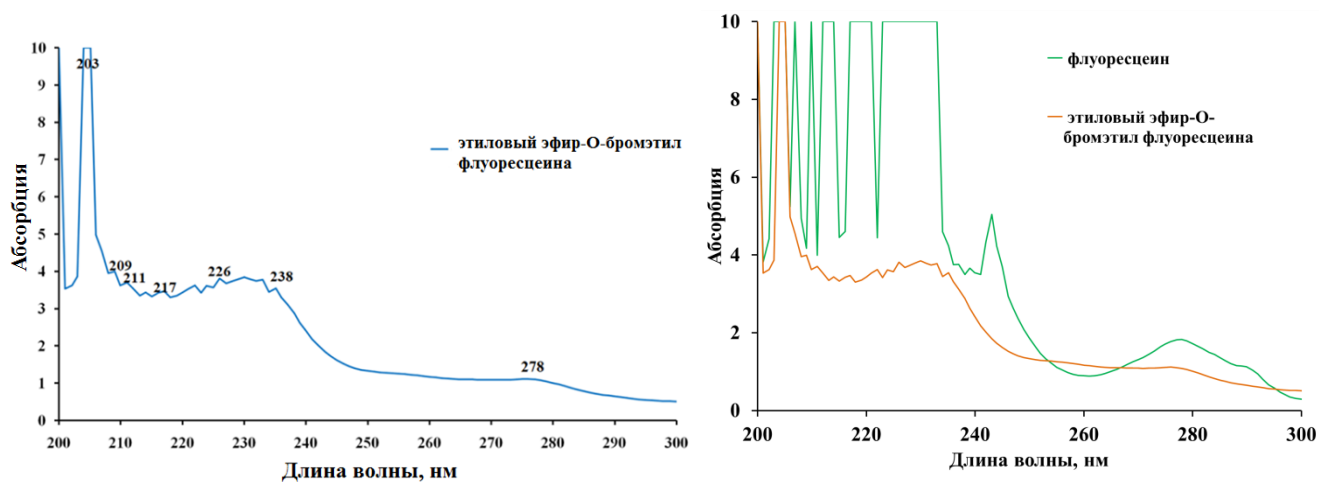


Рисунок 3.43 – УФ-спектры соединений, полученных в результате модификации флуоресцеина, растворенные: 1- в этаноле, 2- в ацетонитриле

Установлено изменение спектров, которые показывают у чистого флуоресцеина наличие большого количества сопряженных связей замещенных ароматических ядер, которые показывают один большой максимум, принадлежащий $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу двойной связи. В модифицированном же флуоресцеине проявляются пики, характерные для связей $n \rightarrow \pi^*$ перехода насыщенных карбонильных соединений (203 нм), и $\pi \rightarrow \pi^*$ запрещенного перехода (278 нм), что подтверждает образование эфира. Наличие же связи $-C-Br-$ подтверждается пиком при $\lambda = 209$ нм, что говорит о $n \rightarrow \sigma^*$ переходе. Также в модифицированном флуоресцеине можно наблюдать характерные пики связей начального соединения: 211 и 270 нм – для связи $-OH$, 310 нм – для $-C-O-C-$ связей, наличие сильного сопряженного взаимодействия диеновых связей с ароматическими кольцами (217, 262, 273 нм) [186].

На рис. 3.44 представлены сравнительные УФ-спектры флуоресцеина и суспензии НЧ, синтезированных со смесью флуоресцеин-АПТМС.

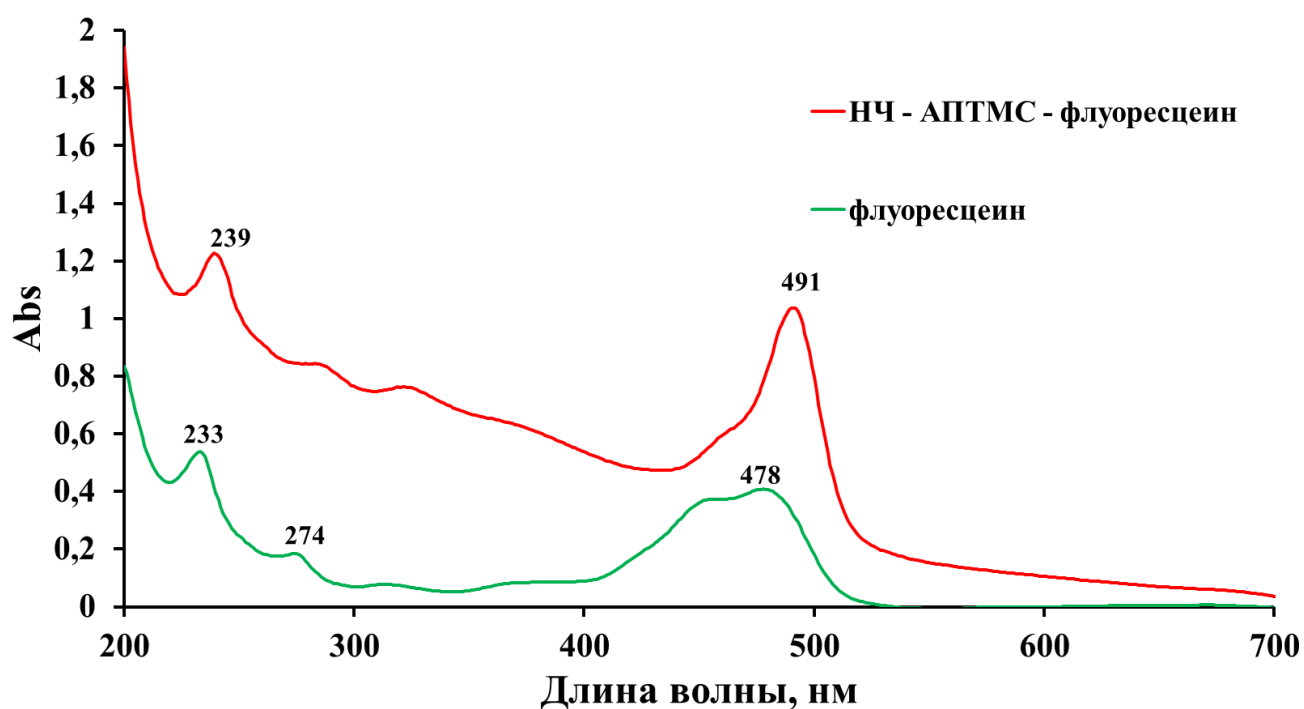


Рисунок 3.44 –УФ-спектры суспензии $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2^+ \cdot O_5H_{11}C_{20}$ и флуоресцеина

Спектры суспензии $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2^+ \cdot O_5H_{11}C_{20}$ и флуоресцеина имеют одинаковый характер, с небольшими сдвигами в длинноволновую область, что означает слабое нехимическое взаимодействие между НЧ и флуоресцеином.

Анализ сшивки наночастиц оксидов железа с 6-(6-метокси-1,3-диоксо-1Н-бензо[де]изохинолин-2(3Н)-ил)-N-(3-(триметоксисилил)пропил) гексанамидом.

На рис. 3.45 представлены УФ-спектры раствора люминофора (0.001 г на 1 мл), этилового спирта и надосадочной жидкости, оставшейся после многократного промывания НК, синтезированных с 6-(6-метокси-1,3-диоксо-1Н-бензо[де]изохинолин-2(3Н)-ил)-N-(3-(триметоксисилил)пропил)гексанамидом.

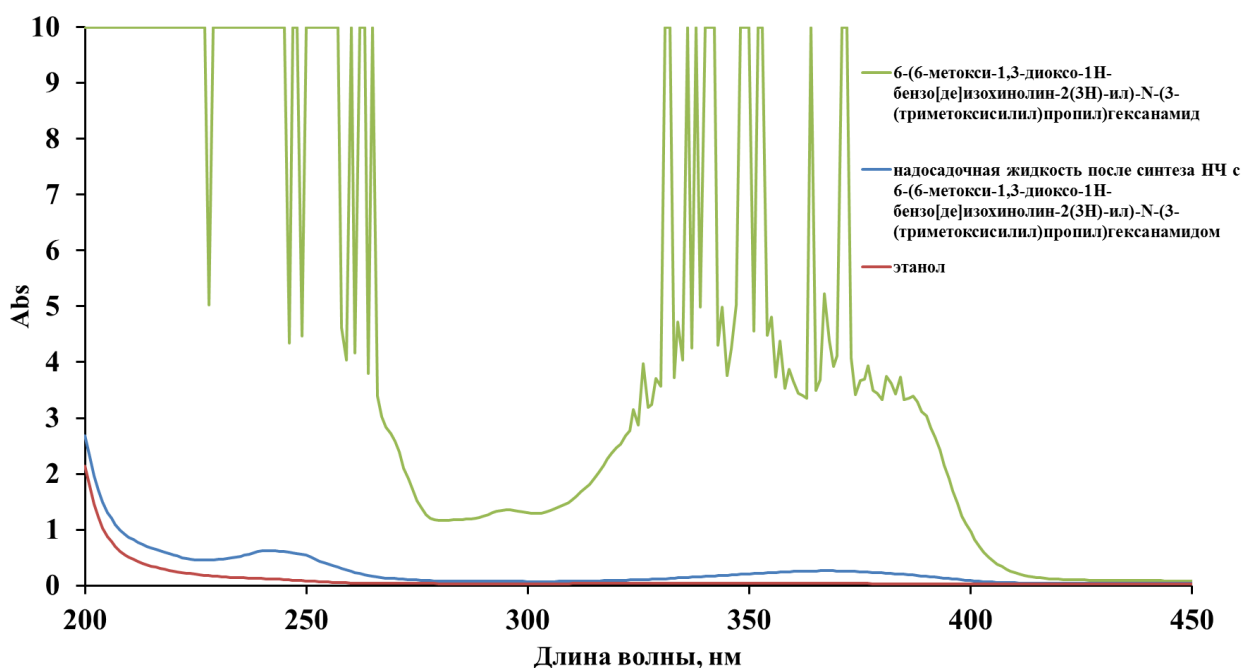


Рисунок 3.45 –УФ-спектры раствора люминофора, этилового спирта и надосадочной жидкости оставшейся после многократного промывания НК, синтезированных с 6-(6-метокси-1,3-диоксо-1Н-бензо[де]изохинолин-2(3Н)-ил)-N-(3-(триметоксисилил)пропил) гексанамидом

Установлено отсутствие в надосадочной жидкости (этаноле) люминофора 6-(6-метокси-1,3-диоксо-1Н-бензо[де]изохинолин-2(3Н)-ил)-N-(3-(триметоксисилил)пропил)гексанамида.

На рис. 3.46 представлены УФ-спектры растворителя (ацетонитрила), надосадочной жидкости сразу после синтеза наночастиц с 4-метокси-1,8-нафталимида 1, содержащим хлорформильную группу в составе N-алкильного заместителя и после многократной промывки.

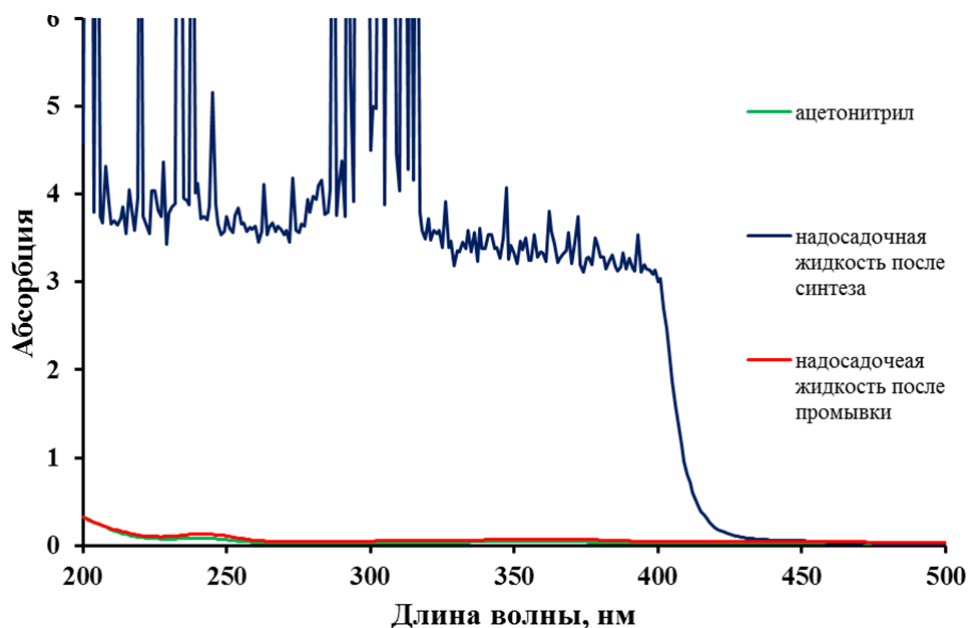


Рисунок 3.46 –УФ-спектры растворителя (ацетонитрила), надосадочной жидкости сразу после синтеза наночастиц с 4-метокси-1,8-нафталимида 1, содержащим хлорформильную группу в составе N-алкильного заместителя и после многократной промывки

Установлено отсутствие в надосадочной жидкости (ацетонитриле) люминофора производного 4-метокси-1,8-нафталимида 1, содержащего хлорформильную группу в составе N-алкильного заместителя.

3.6. Исследование полученных структур методом динамического светорассеяния

Были определены гидродинамические диаметры наночастиц Fe_3O_4 , полученных при модификации поверхности цитратом натрия в водной суспензии (рис. 3.47). Наблюдается бимодальный пик – 484 ± 67 и 128 ± 16 нм для наночастиц со средним размером по ПЭМ равном 100 нм.

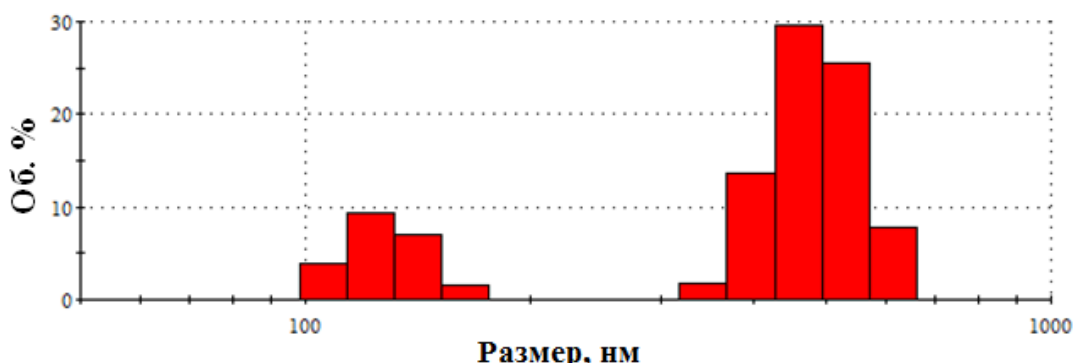


Рисунок 3.47 – Гистограмма распределения наночастиц по размерам образца, полученного модификацией Fe_3O_4 цитратом натрия

Были определены гидродинамические диаметры наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных при модификации поверхности лимонной кислотой в водной суспензии (рис. 3.48). Наблюдается бимодальный пик – 316 ± 60 и 47 ± 8 нм для наночастиц со средним размером по ПЭМ равном 10 нм.

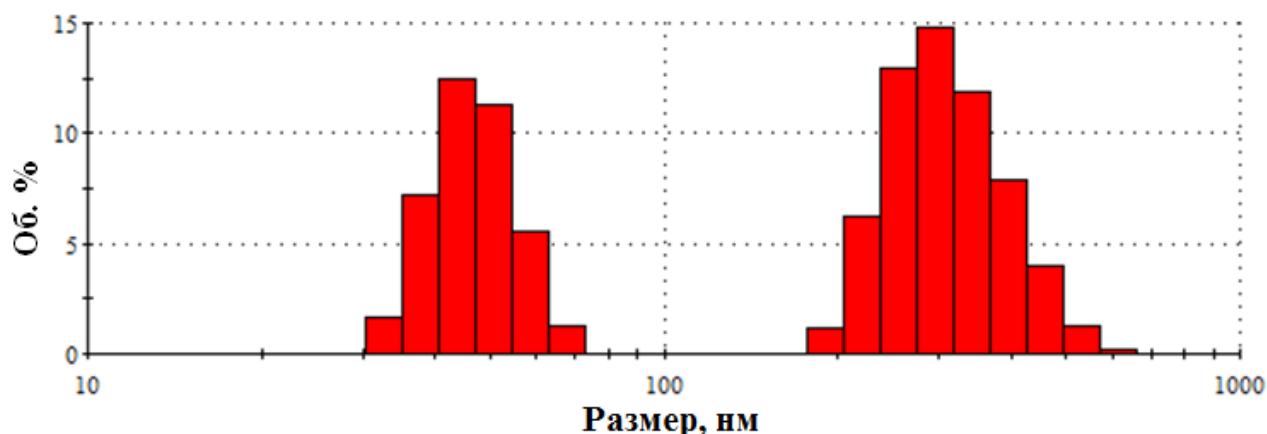


Рисунок 3.48– Гистограмма распределения наночастиц по размерам образца, полученного модификацией $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ цитратом натрия

При проведении синтеза структур $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ со средним размером ядра 110 нм и средней толщиной оболочки 22 нм определен гидродинамический диаметр в изопропиловом спирте, который равен 135 ± 27 нм при съемке относительно оксида железа (рис. 3.49).

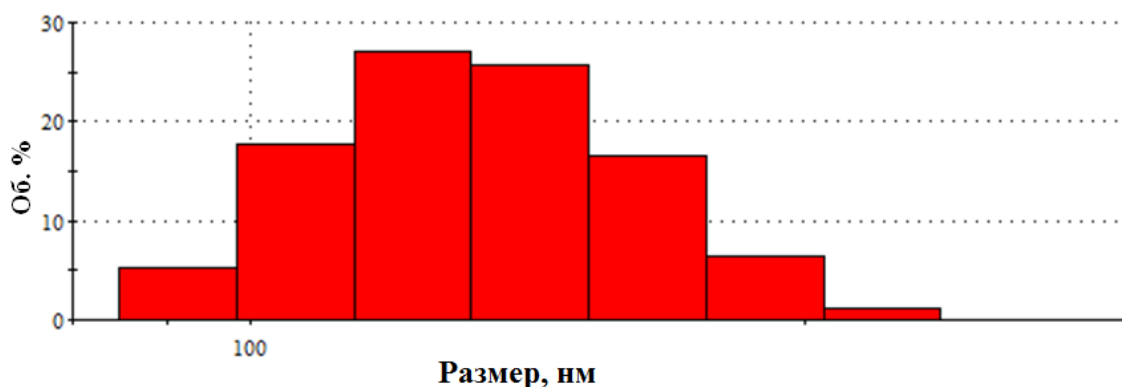


Рисунок 3.49– Гистограмма распределения наночастиц по размерам образца $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ при съемке относительно оксида железа

При съемке относительно диоксида кремния того же образца гидродинамический радиус составил 136 ± 31 нм (рис. 3.50).

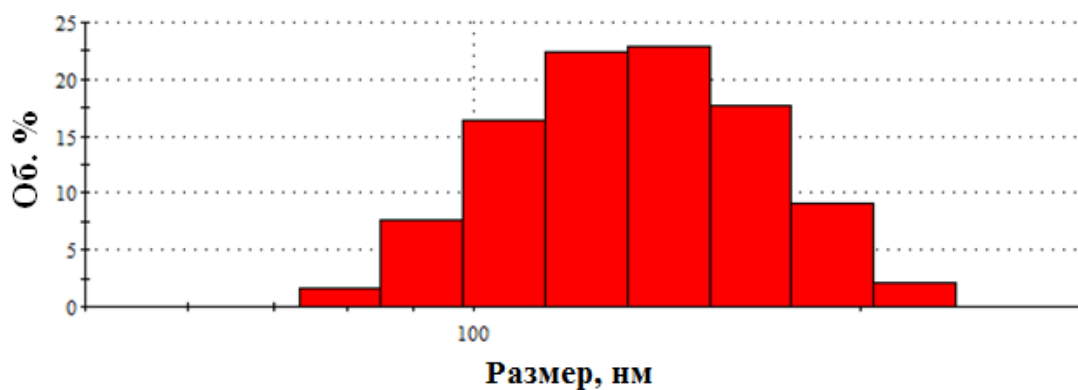


Рисунок 3.50– Гистограмма распределения наночастиц по размерам образца $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ при съемке относительно диоксида кремния

Также был проведен анализ надосадочной жидкости, содержащей немагнитящуюся фракцию – диоксид кремния в изопропиловом спирте, у которого гидродинамический радиус 146 ± 35 нм (рис. 3.51).

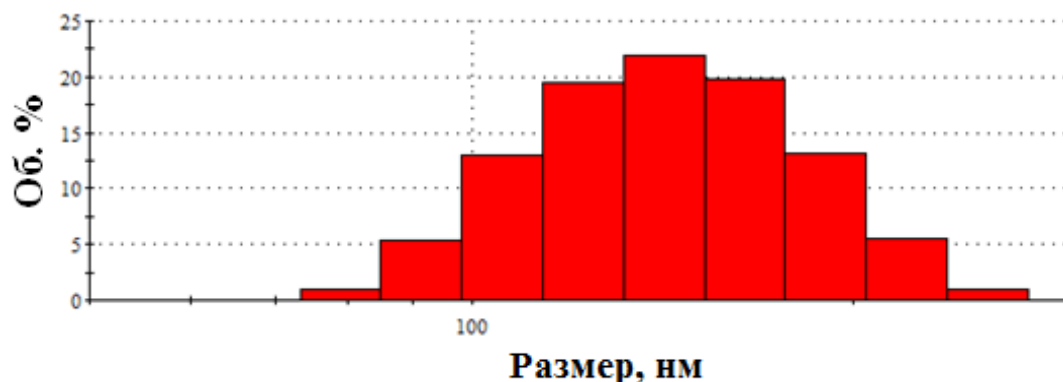


Рисунок 3.51– Гистограмма распределения наночастиц по размерам надосадочной жидкости после проведения синтеза $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Для сравнения проведен анализ суспензии, полученной методом Штобера без магнитных наночастиц, но при тех же начальных условиях в изопропиловом спирте (рис. 3.52).



Рисунок 3.52 – Гистограмма распределения наночастиц по размерам суспензии, полученной методом Штобера

Размер частиц диоксида кремния в суспензии в изопропиловом спирте составил 173 ± 32 нм. Разница в 30 нм объясняется тем, что часть прекурсора при синтезе структур $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ расходуется для образования оболочки.

Были определены гидродинамические диаметры суспензии образца $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ –АПТМС–флуоресцеин, у которых в качестве ядра использовались структуры $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ со средним диаметром ядра 110 нм и средней толщиной оболочки 22 нм (рис. 3.53).

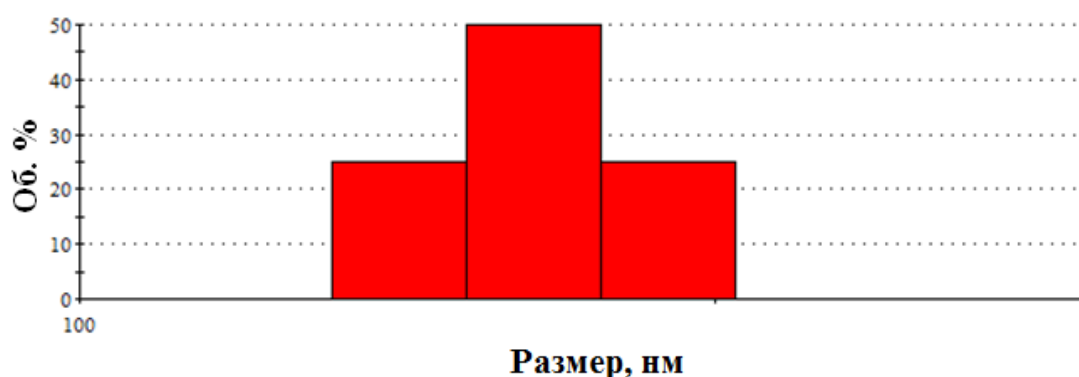


Рисунок 3.53 – Гистограмма распределения по размерам образца $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ –АПТМС–флуоресцеин

Гидродинамический радиус $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ –АПТМС–флуоресцеин в этиловом спирте составил 165 ± 17 нм.

3.7. Нахождение изоэлектрической точки

Для нахождения изоэлектрических точек образцов порошков $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ и Fe_3O_4 со средним размером ядра 110 нм и средней толщиной оболочки 22 нм были сделаны водные суспензии наночастиц и наноструктур с различными рН. Титрование проводилось водными растворами HCl и NaOH.

После проведенных измерений был построен график зависимостей ζ -потенциала от рН (рис. 3.54). В точках пересечения графиков с осью абсцисс найдены изоэлектрические точки – ИЭТ ($\zeta = 0$ мВ).

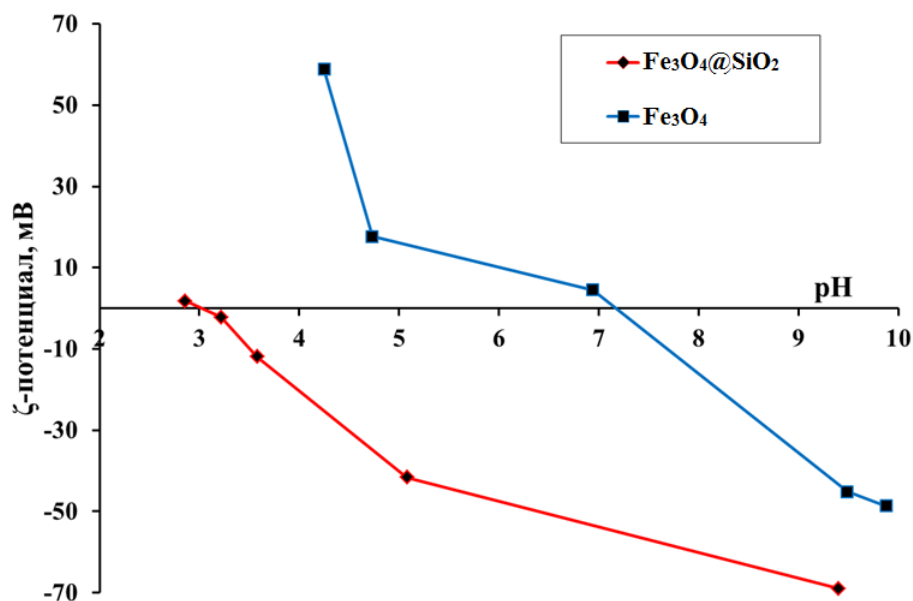


Рисунок 3.54 – График зависимостей ζ -потенциала от pH для образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ и Fe_3O_4

По результатам получены изоэлектрические точки: для образца Fe_3O_4 при pH 7.2, для образца $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ при pH 3. Сдвиг ИЭТ от слабо-щелочного до кислого говорит о том, что с в то время как на поверхности НЧ Fe_3O_4 вклад в заряд вносят OH^- группы сорбированные на поверхности в водных растворах, то на поверхности НС образуются водородные связи между $\text{Si-O}\dots\text{H-O}$, которые препятствуют образованию ДЭС на поверхности НК.

3.8. Анализ свойств полученных порошков

3.8.1. Магнитометрия

Были проведены магнитные измерения нанопорошка Fe_3O_4 со средним размером от 20 до 100 нм. Магнитные характеристики образцов представлены в таблице 3.10. Полевые зависимости намагниченности насыщения для нанопорошков Fe_3O_4 размером 22 нм и 80 нм представлены на рисунке 3.55.

Таблица 3.10 – Магнитные характеристики нанопорошков Fe_3O_4 различного размера

№ п/п	d, нм	Hс, Э	Mr, см ³ /г	Ms, см ³ /г
1	22±4	110	9	81
2	28±4	129	14	85
3	34±5	125	14	88
4	37±5	123	13	86
5	70±11	157	19	88
6	80±10	160	19	90

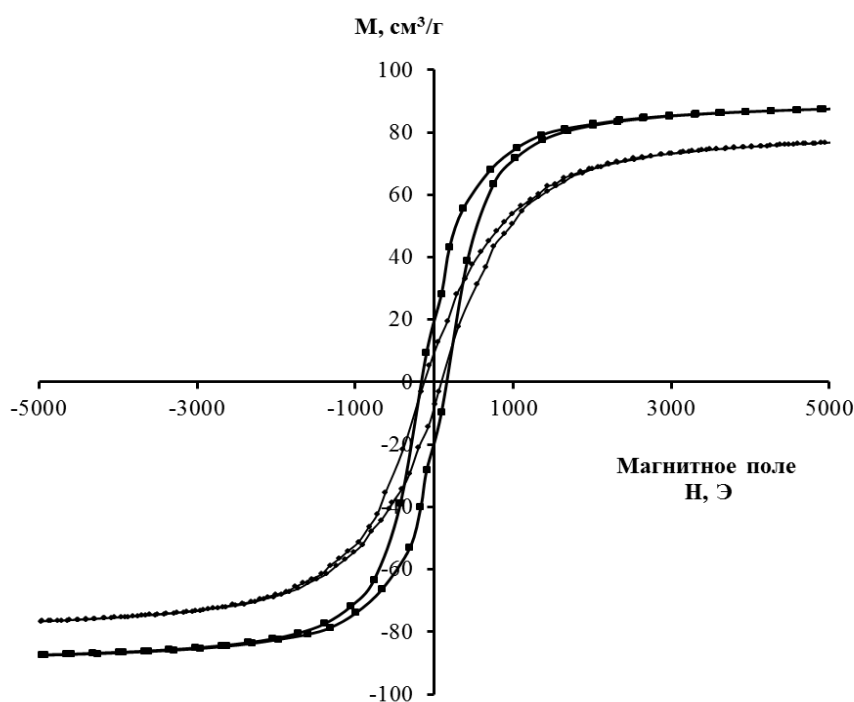


Рисунок 3.55 – Полевые зависимости намагниченности насыщения для нанопорошков Fe_3O_4 размером Δ – 22 нм, \bullet - 80 нм

В соответствии с полученными магнитными характеристиками были получены зависимости магнитных характеристик (коэрцитивной силы и намагниченности насыщения) от размера наночастиц Fe_3O_4 (рис. 3.56, 3.57)

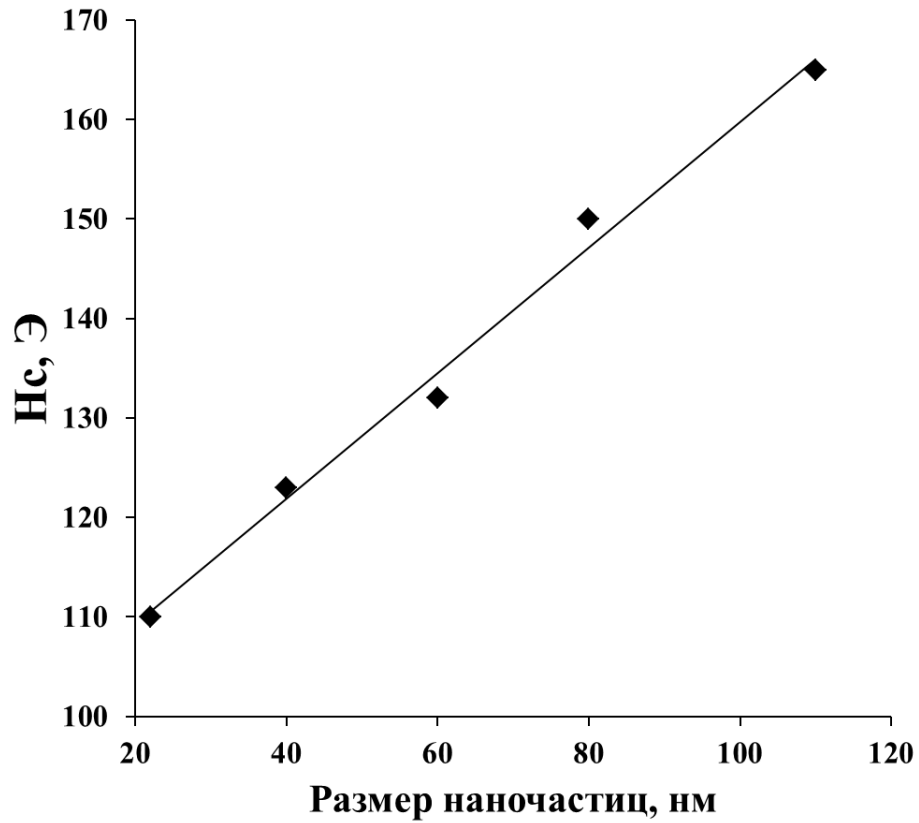


Рисунок 3.56 – Кривая зависимости коэрцитивной силы от размера наночастиц Fe_3O_4

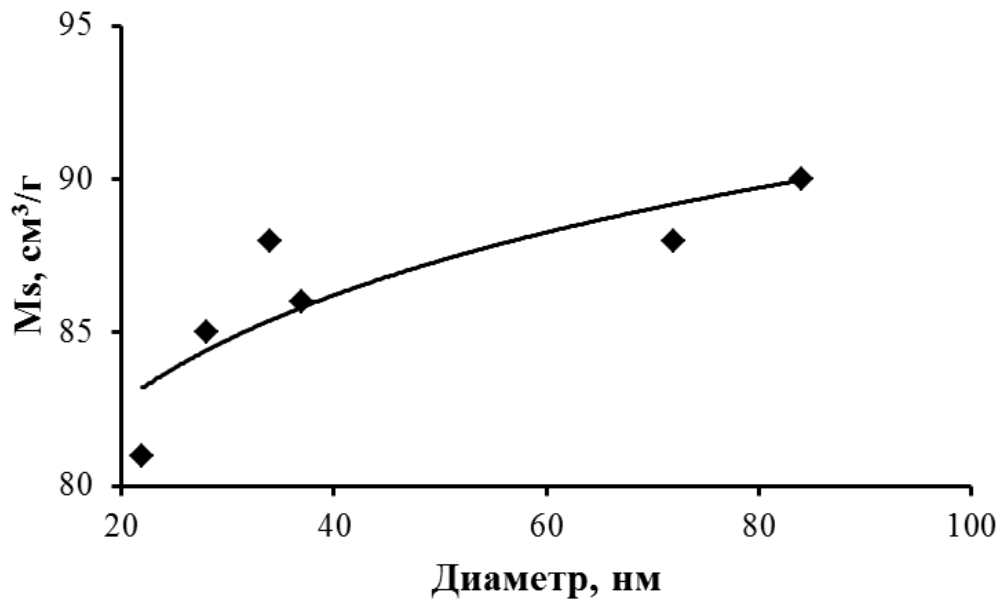


Рисунок 3.57 – Кривая зависимости намагниченности насыщения от размера наночастиц Fe_3O_4

Было выявлено, что с увеличением размера наночастиц величина магнитных характеристик растет. Показано, что увеличение размера частиц от 20 до 100 нм приводит к увеличению коэрцитивной силы от 110 до 160 Э и намагниченности насыщения от 81 до 90 см³/г

Результаты магнитных измерений всех исследованных порошков, выполненные при комнатной температуре, приведены в таблице 3.11, а соответствующие петли магнитного гистерезиса – на рис. 3.58-3.60.

Таблица 3.11 – Удельная намагниченность σ в поле 1.8 Тл, удельная остаточная намагниченность σ_r и коэрцитивная сила H_c нанопорошков оксидов железа.

Обозначение образца	σ^* , А·м ² /кг	σ_r , А·м ² /кг	H_c , Э
M1	76,8	14	132
M1O	31,2	6	201
M2	81,5	17	150
M2O1	27,1	6	232
M2O2	28,2	6	240
M3	85,8	15	165
M3O	59,6	11	180

* Удельную намагниченность покрытых SiO₂ гибридных нанопорошков типа «ядро-оболочка» рассчитывали по общей массе образца.

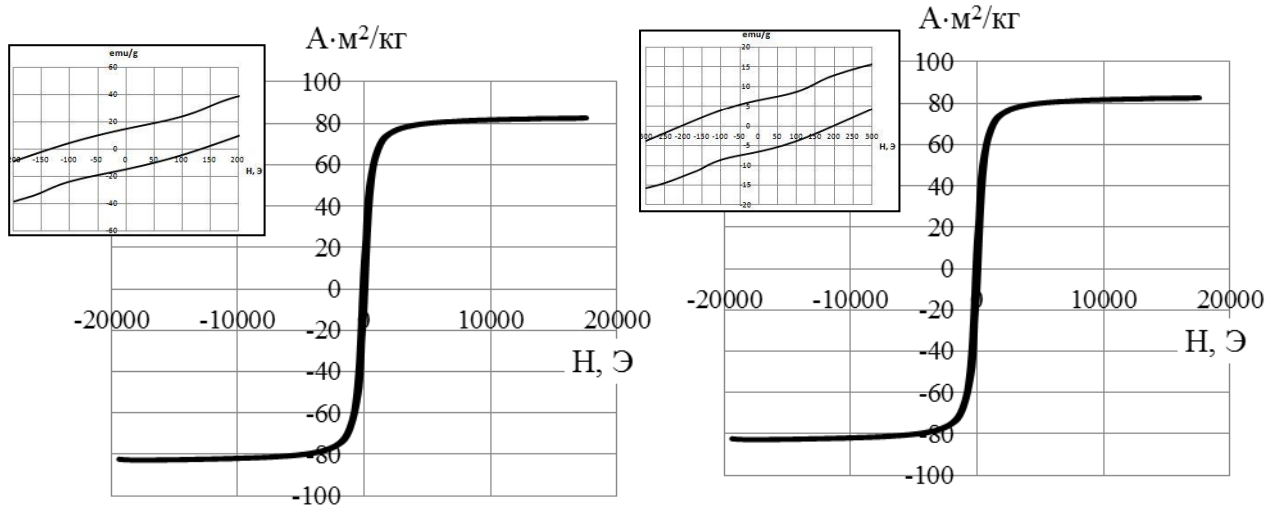


Рисунок 3.58 – Петли гистерезиса непокрытых и покрытых гибридных нанопорошков на основе оксидов железа (размер ядра 60 ± 10 нм)

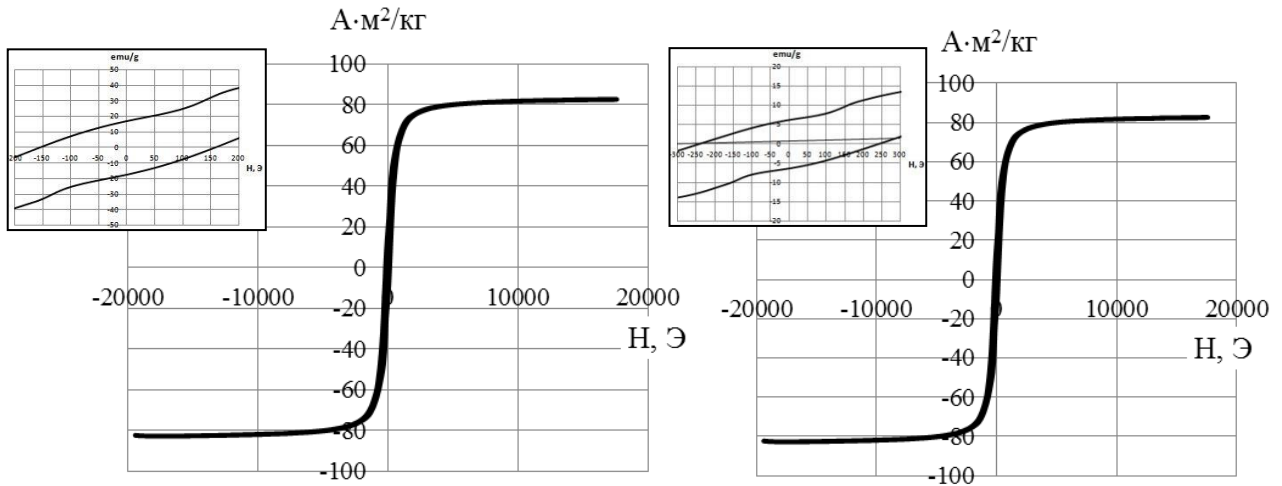


Рисунок 3.59 – Петли гистерезиса непокрытых и покрытых гибридных нанопорошков на основе оксидов железа (размер ядра 80 ± 10 нм)

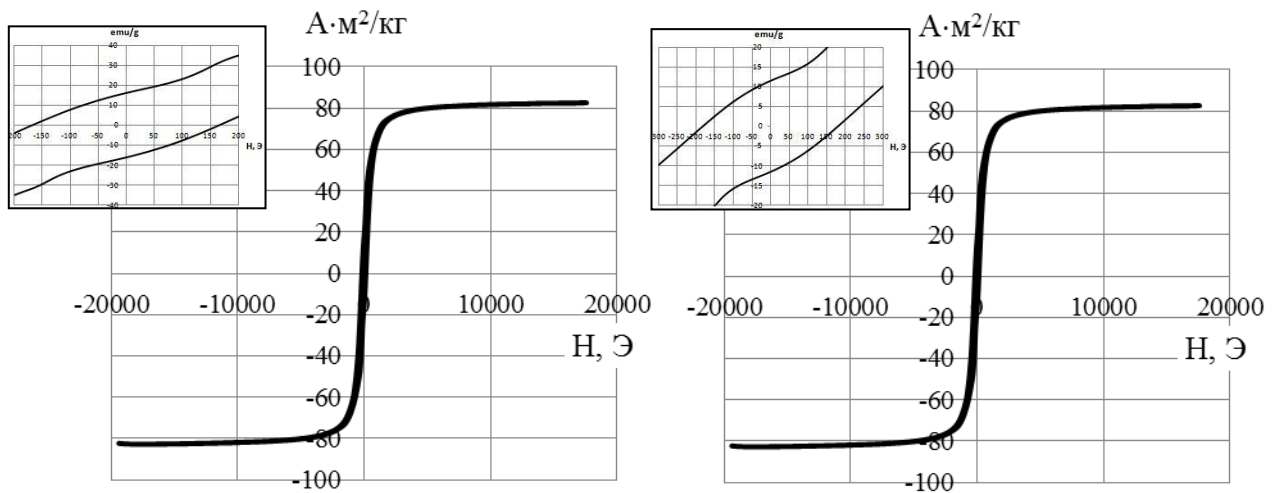


Рисунок 3.60 – Петли гистерезиса непокрытых и покрытых гибридных нанопорошков на основе оксидов железа (размер ядра 100 ± 10 нм)

Как видно, нанопорошки на основе оксидов железа (образцы М1 – М3) проявляют магнитотвёрдые свойства, о чем свидетельствует наличие у них заметной коэрцитивной силы ($H_c = 130 \dots 150$ Э). При этом их удельная намагниченность σ в поле 1.8 Тл составляет $76 \dots 86$ А·м²/кг, возрастая по мере увеличения среднего размера наночастиц, что вполне согласуется с имеющимися литературными данными для порошков аналогичных размеров [165, 166].

Анализ соответствующих гистерезисных характеристик НК (образцы М1О, М2О1, М2О2, М3О) показывает, что для них характерно, во-первых, повышение коэрцитивной силы по сравнению с непокрытыми порошками (H_c увеличивается от $130 \dots 150$ Э до $150 \dots 240$ Э), что подтверждает ранее высказанное предположение об усилении взаимодействия на границе «магнитное ядро» (нестехиометрический магнетит)–«немагнитная оболочка» (SiO_2), а, во-вторых, снижение удельной намагниченности в поле 1.8 Тл (σ уменьшается с $76 \dots 86$ А·м²/кг до $27 \dots 60$ А·м²/кг соответственно) – кажущийся эффект, обусловленный невозможностью точного определения исключения из массы образца массы немагнитной фазы SiO_2 .

3.8.2. Исследование термических свойств

На рис. 3.61 представлен график зависимостей тепловых эффектов образцов порошков наночастиц Fe_3O_4 и структур $Fe_3O_4@SiO_2$ типа ядро-оболочка.

ДСК /мВт

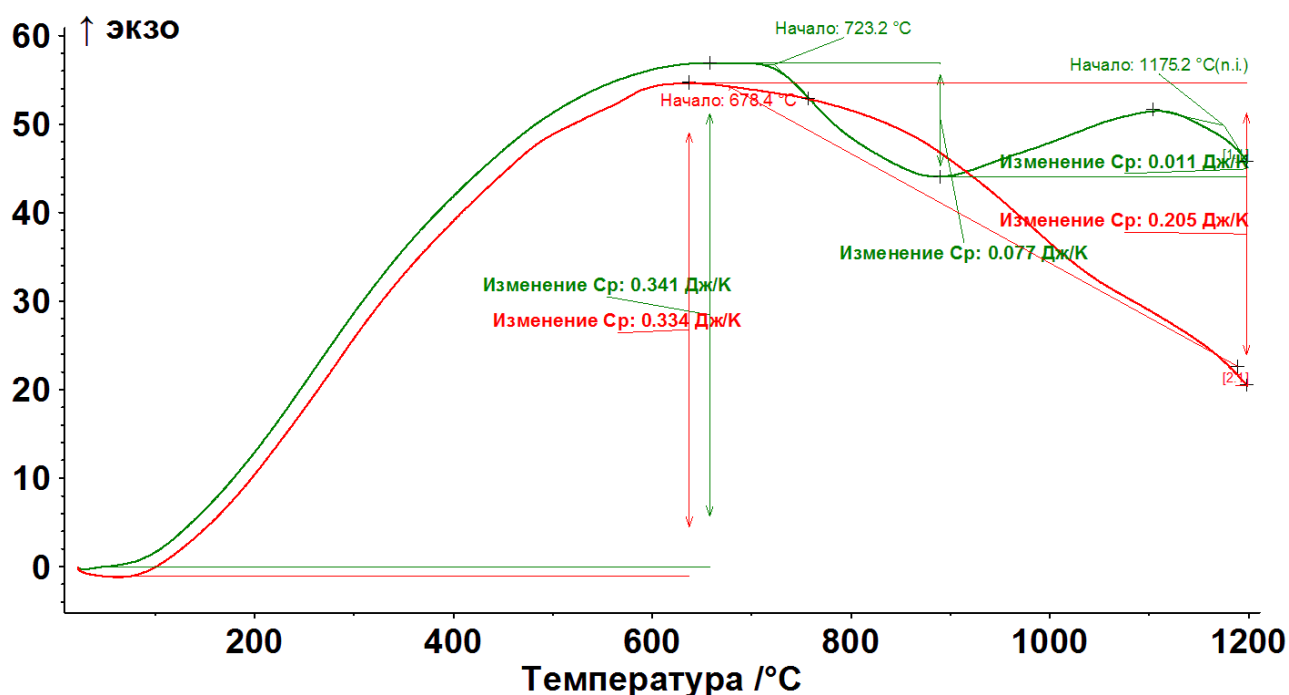


Рисунок 3.61 – Зависимость тепловых эффектов от температуры образцов порошков НЧ Fe_3O_4 [2.1] и НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ типа ядро-оболочка [1.1]

Установлено увеличение теплоемкости образца с покрытием диоксида кремния на поверхности от 0.334 до 0.341 Дж/К. Также, установлен проявляемый тепловой эффект, начинающийся при 678,4 °С, который сопровождается эндотермическим эффектом. При этом изменение массы образца порошка НЧ Fe_3O_4 при нагревании до 1200 °С меньше, чем потеря массы образца порошка НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, это объясняется тем, что вода, остающаяся на поверхности наночастиц оксида железа испаряется быстро (до 220 °С) и ее не так много, далее масса почти не меняется, а из пористой аморфной оболочки испаряется остаток водно-спиртового раствора на протяжении всего процесса нагревания (рис. 3.62).

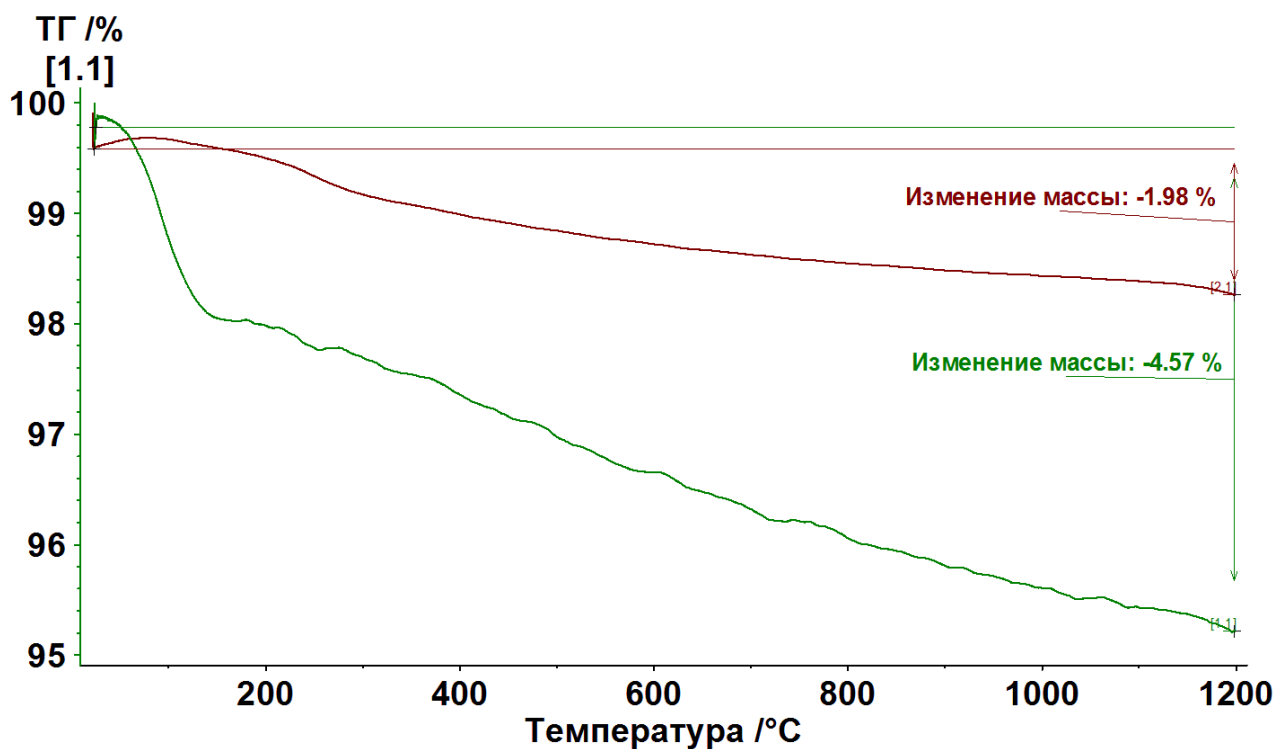


Рисунок 3.62 – Зависимость массы от температуры образцов порошков НК Fe_3O_4 [3] и НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ [1.1]

На рис. 3.63 и 3.64 представлен график зависимостей тепловых эффектов от температуры образцов порошков НК Fe_3O_4 , НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с аминированной поверхностью от температуры.

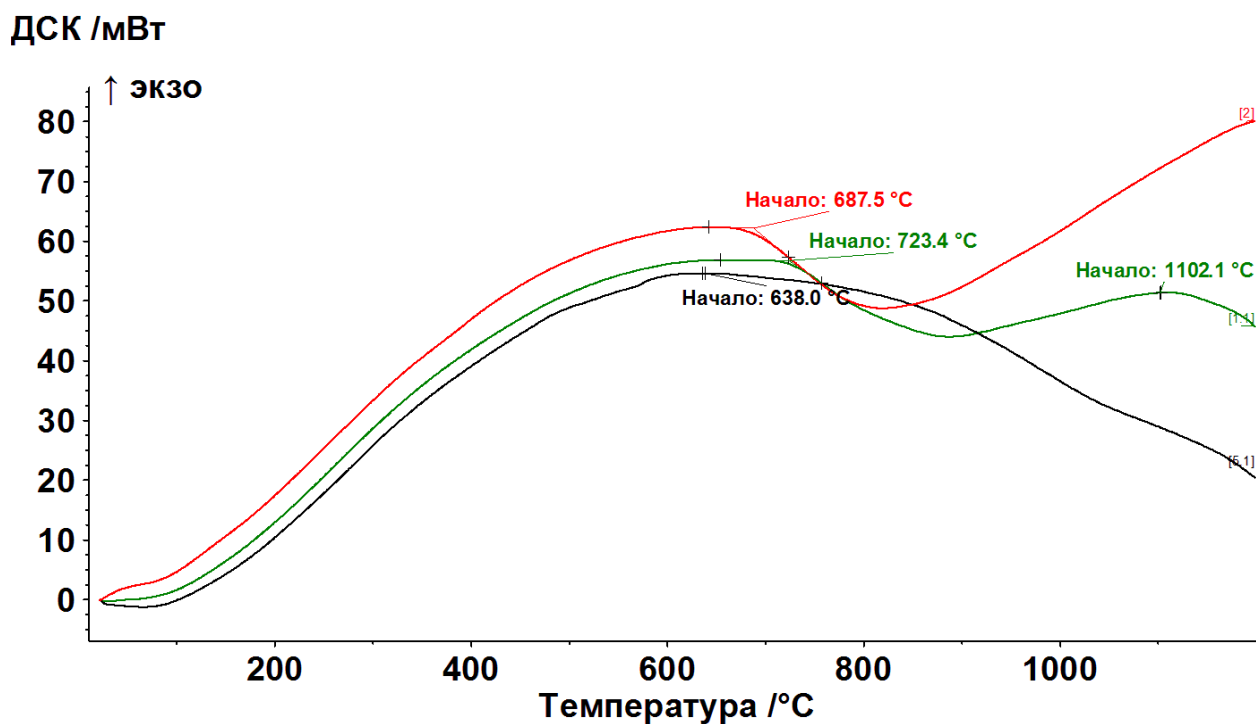


Рисунок 3.63 – Зависимость тепловых эффектов от температуры образцов порошков НК Fe_3O_4 [3], НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ [1.1] и НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с аминированной поверхностью [2]

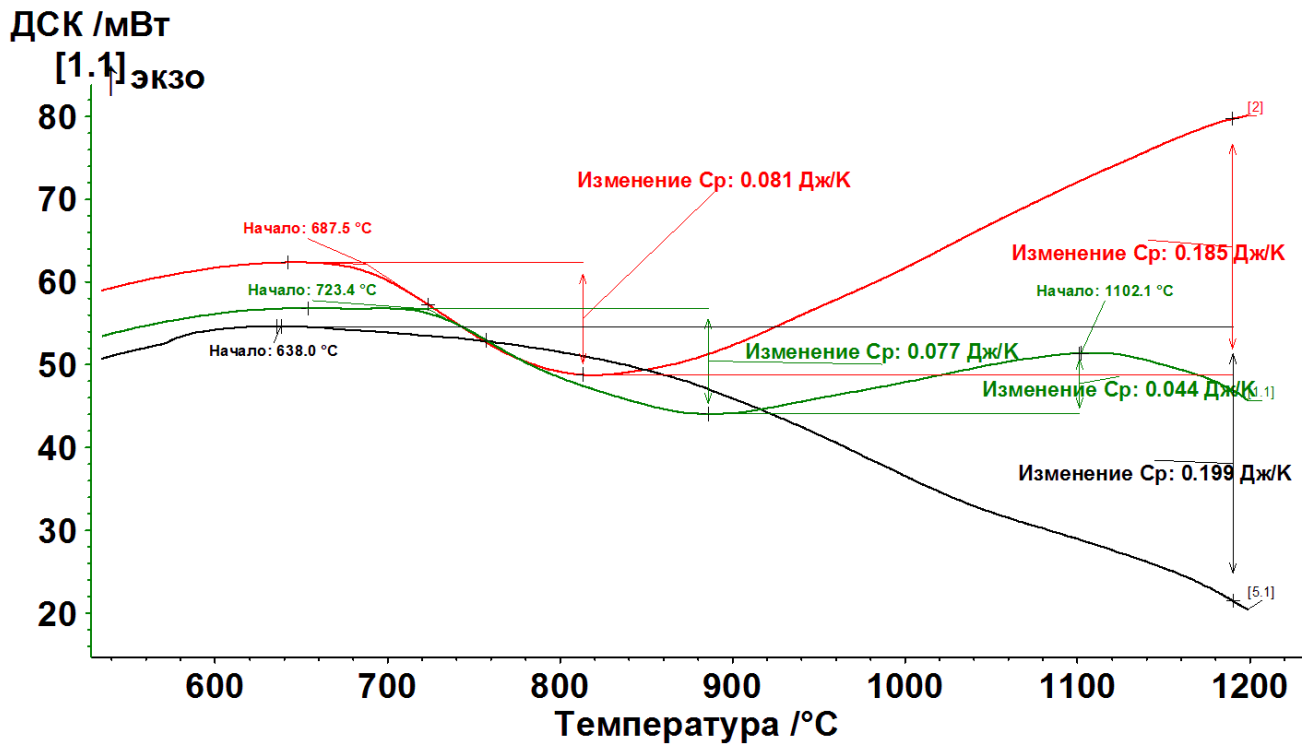


Рисунок 3.64 – Зависимость тепловых эффектов от температуры образцов порошков НЧ Fe_3O_4 [3], НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ [1.1] и НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с аминированной поверхностью [2]

Как и в предыдущем случае наблюдается процесс стеклования образцов нанопорошков, покрытых диоксидом кремния, однако для порошка НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с аминированной поверхностью процесс начинается на 2 °C ниже, чем для порошка НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и не заканчивается вплоть до 1200 °C (максимальной температуры нагрева).

На рисунках представлены график зависимостей тепловых эффектов образцов порошков флуоресцеина (рис. 3.65 и 3.66 [2.1]) и этилового эфира – О – бромэтилафлуоресцеина (рис. 3.65 и 3.66[1]).

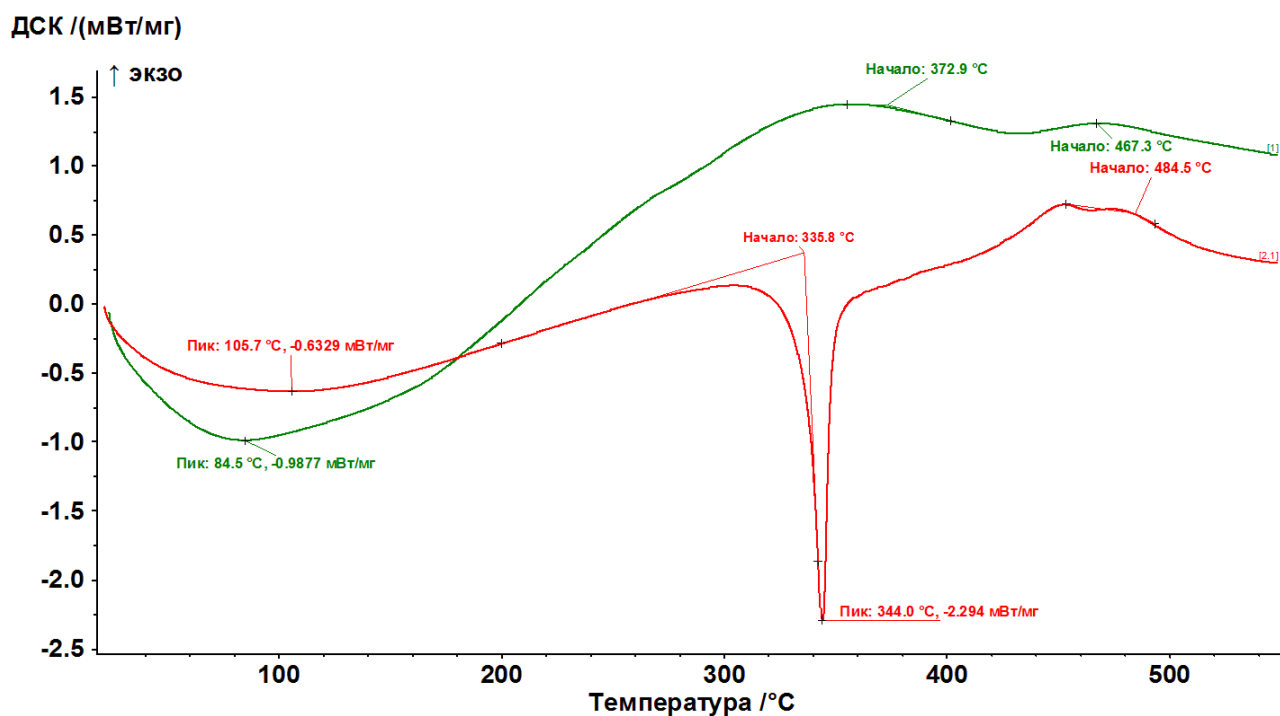


Рисунок 3.65 – Зависимость тепловых эффектов от температуры образцов порошков флуоресцеина [2.1] и этилового эфира–О–бромэтилафлуоресцеина[1]

Установлено, что чистый флуоресцеин имеет температуру плавления 337.8 °C, при этом расплавляется полностью до 344.0 °C и далее начинает сгорать при 484.5 °C. Этиловый эфир О-[2-бромэтил] флуоресцеина начинает плавиться при 372.9 °C и вплоть до 600 °C (максимума нагрева), это подтверждает и меньшая (на 14.6%) потеря массы полученного соединения по сравнению с чистым флуоресцеином.

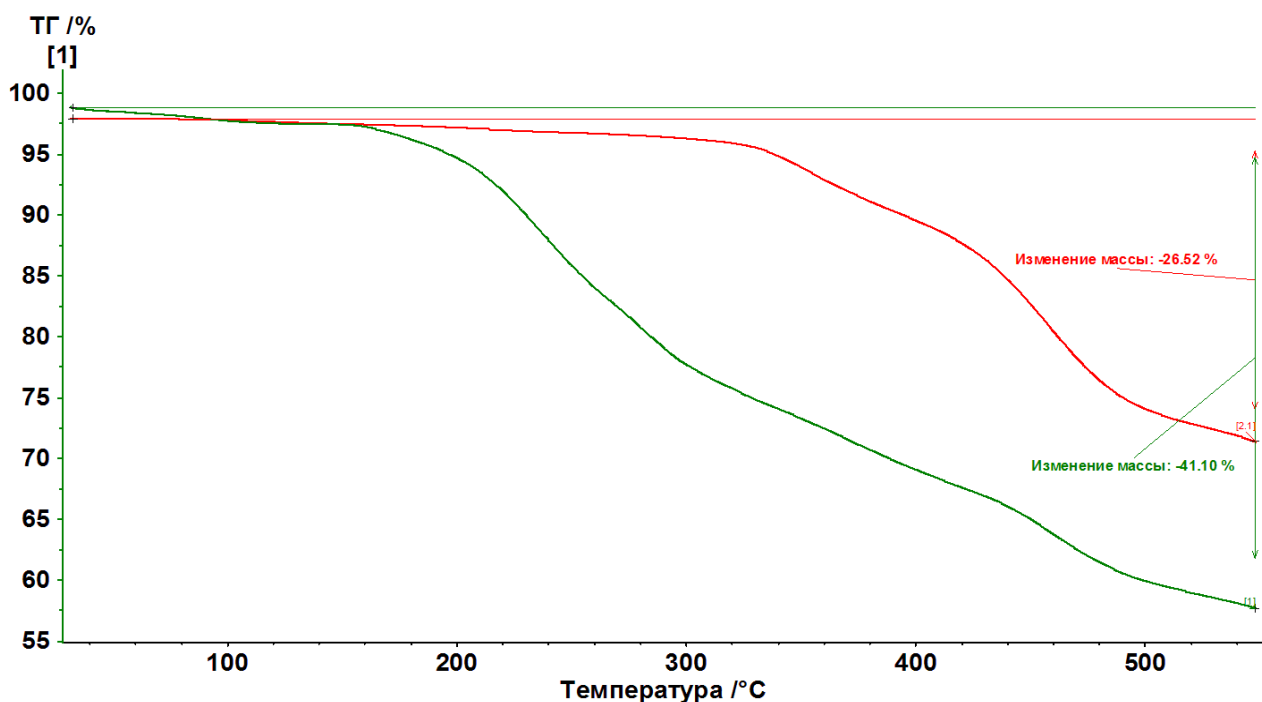


Рисунок 3.66 – Зависимость массы от температуры образцов порошков флуоресцеина [2.1] и этилового эфира–О–бромэтилафлуоресцеина[1]

3.8.3. Люминесцентная спектроскопия

Поведена визуальная проверка сшивки флуоресцентных красителей этилового эфира–О–бромэтилафлуоресцеина, флуоресцеинизотионата с поверхностью наночастиц Fe_3O_4 и структур $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. На рисунке 3.67 представлена микрофотография образца нанопорошка $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-}$ этиловый эфир–О– [этил] флуоресцеина.

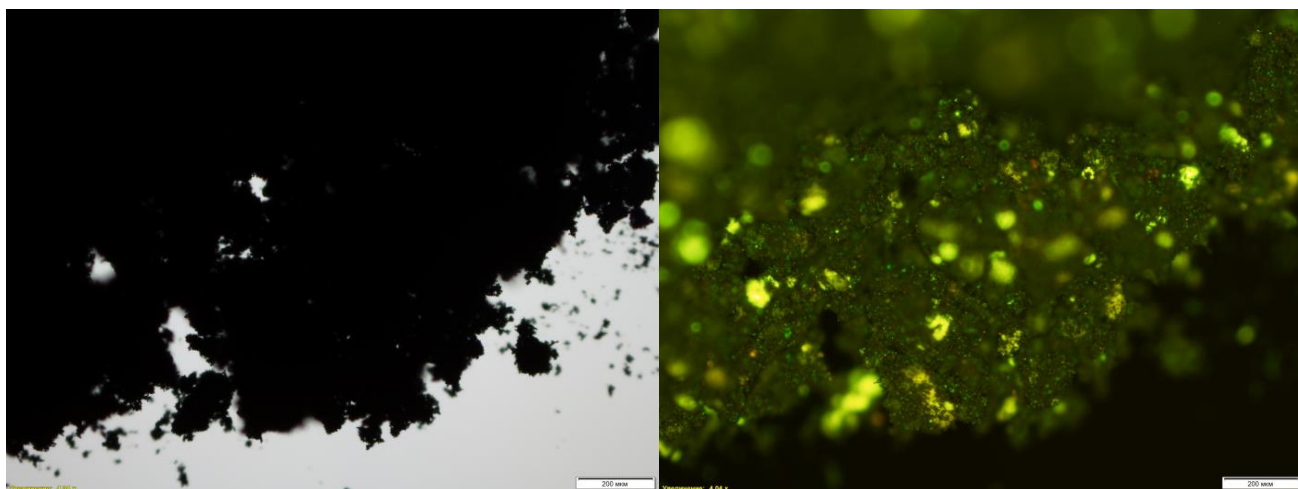


Рисунок 3.67 – Микрофотографии образца нанопорошка $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-}$ этиловый эфир–О– [этил] флуоресцеина

Были проведены исследования влияния размера ядра НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ на интенсивность люминесценции этилового эфира–О–[этил]флуоресцеина. На рис. 3.68 представлен спектр люминесценции НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с размером ядра 40 нм.

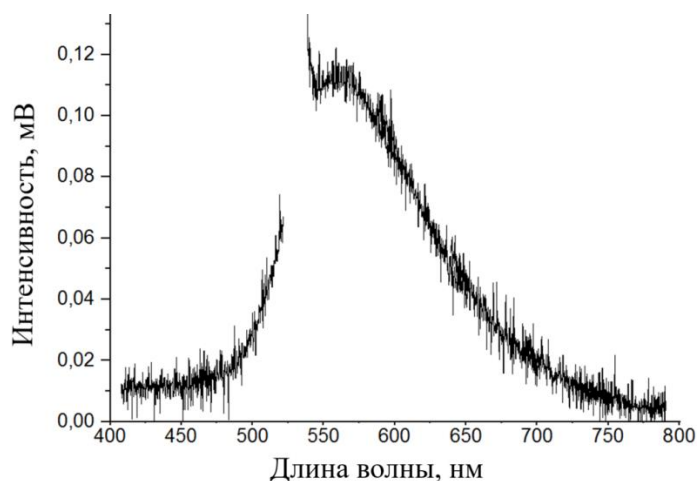


Рисунок 3.68 – Спектр люминесценции НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с размером ядра 40 нм и толщиной оболочки равной 24 нм, синтезированных с этиловым эфиром–О–[этил]флуоресцеина

На рис. 3.69 представлен спектр люминесценции НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с размером ядра 60 нм.

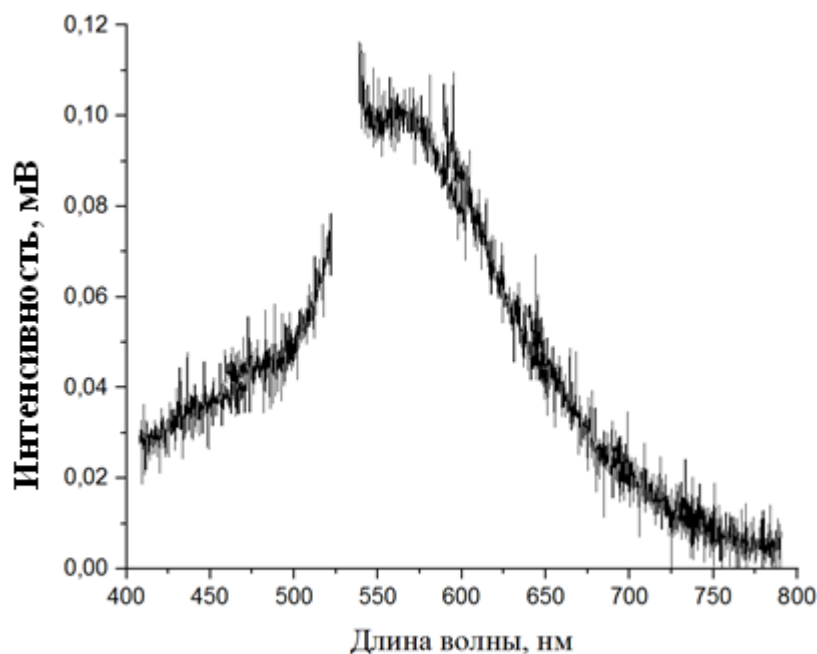


Рисунок 3.69 – Спектр люминесценции НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с размером ядра 60 нм и толщиной оболочки равной 14 нм, синтезированных с этиловым эфиром–О–[этил]флуоресцеина

На рис. 3.70 представлен спектр люминесценции НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с размером ядра 100 нм.

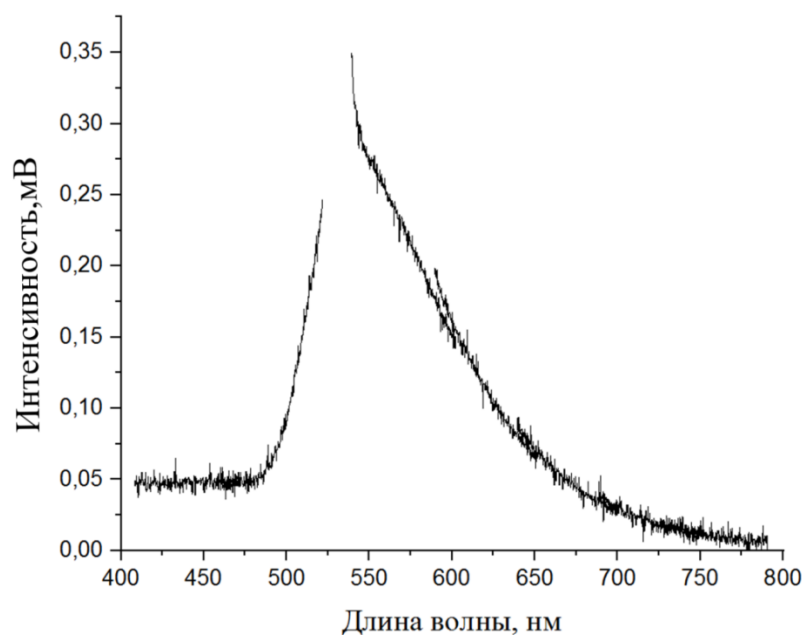


Рисунок 3.70 – Спектр люминесценции НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с размером ядра 100 нм и толщиной оболочки равной 22 нм, синтезированных с этиловым эфиром–О–[этил]флуоресцеина

Установлено, что с увеличением размера ядра НС интенсивность увеличивается приблизительно в 2 раза. При этом пик интенсивностей для всех образцов находится в области 550 нм.

Для проверки необходимости оболочки SiO_2 в качестве связующей прослойки между НЧ и люминофором были исследованы НЧ Fe_3O_4 . На рис. 3.71 представлен спектр люминесценции НЧ Fe_3O_4 с размером ядра 10 нм.

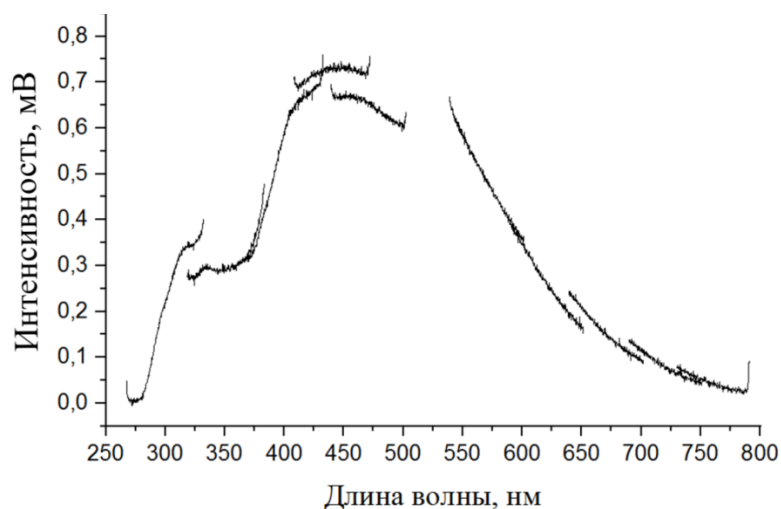


Рисунок 3.71 – Спектр люминесценции НК Fe_3O_4 с размером ядра 10 нм и тонкой оболочкой SiO_2 , синтезированных с этиловым эфиром–О–[этил]флуоресцеина

На рис. 3.72 представлен спектр люминесценции НЧ Fe_3O_4 с размером ядра 60 нм.

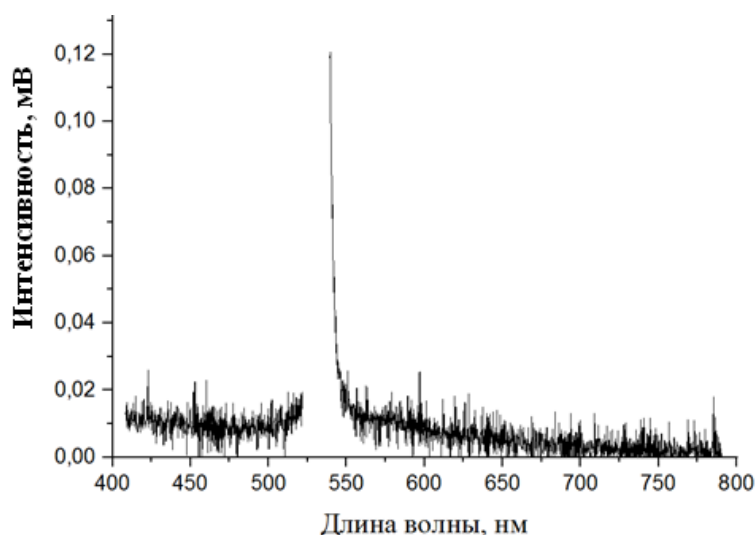


Рисунок 3.72 – Спектр люминесценции НК Fe_3O_4 с размером ядра 60 нм и тонкой оболочкой SiO_2 , синтезированных с этиловым эфиром–О–[этил]флуоресцеина

На рис. 3.73 представлен спектр люминесценции НЧ Fe_3O_4 с размером ядра 100 нм.

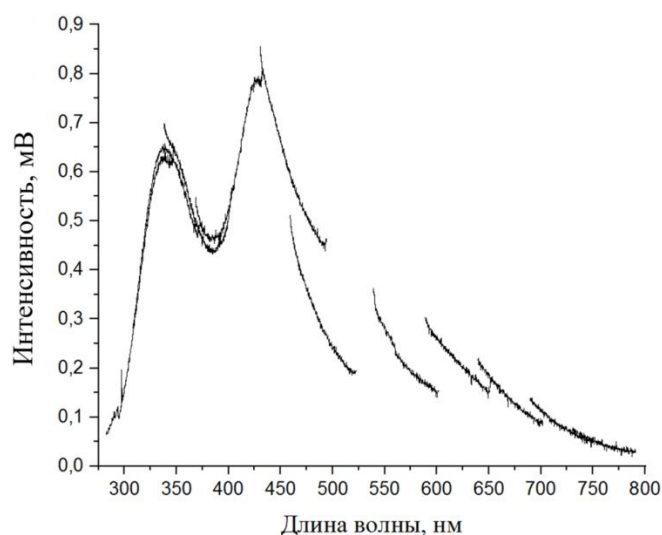


Рисунок 3.73 – Спектр люминесценции НЧ Fe_3O_4 с размером ядра 100 нм и тонкой оболочкой SiO_2 , синтезированных с этиловым эфиром–О–[этил]флуоресцеина

Исходя из полученных данных выявлено, что оболочка SiO_2 отрицательно влияет на проявляемые люминесцентные свойства композиционных НЧ в связи с тем, что интенсивность НЧ с тонкой оболочкой выше и наблюдается сдвиг в УФ область (450 и 350 нм).

Проведя реакцию с ФИТЦ, было получена люминесценция на поверхности наночастиц Fe_3O_4 со средним размером 100 нм (рис. 3.74).

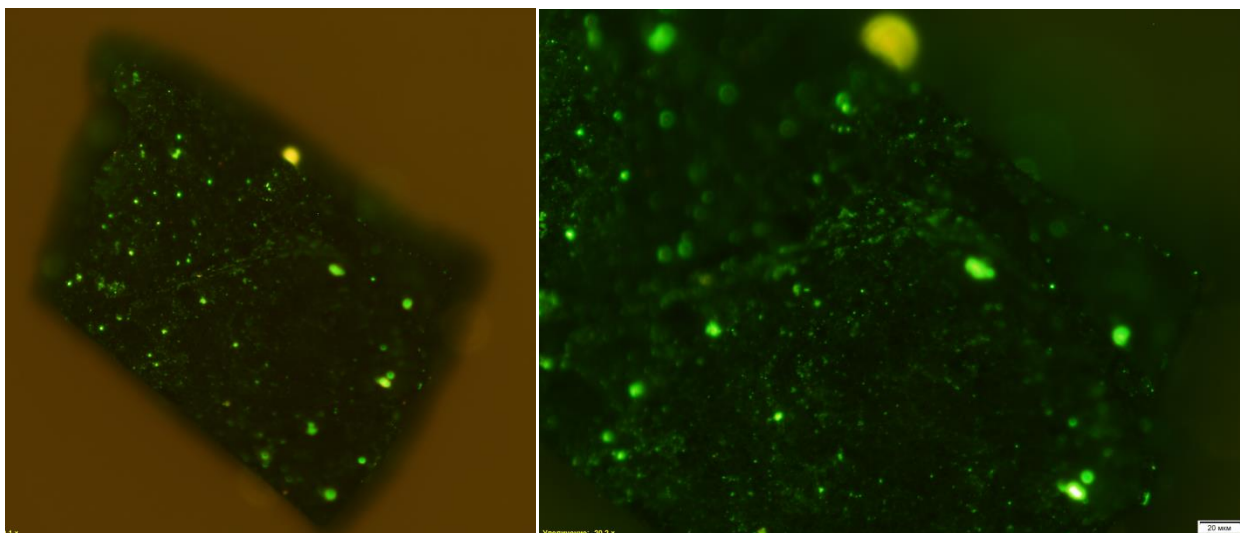


Рисунок 3.74 – Микрофотографии образца нанопорошка $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-FITC}$. Установлена сшивка и проявление люминесценции при непосредственном соединении НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с ФИТЦ.

В результате сшивки НЧ Fe_3O_4 с 6-(6-метокси-1,3-диоксо-1Н-бензо[де]изохинолин-2(3Н)-ил)-N-(3-(триметоксисилил)пропил)гексанамидом получено видимое свечение под УФ лампой. Спектр люминесценции НЧ, связанных с производным имидазола представлен на рис. 3.75.

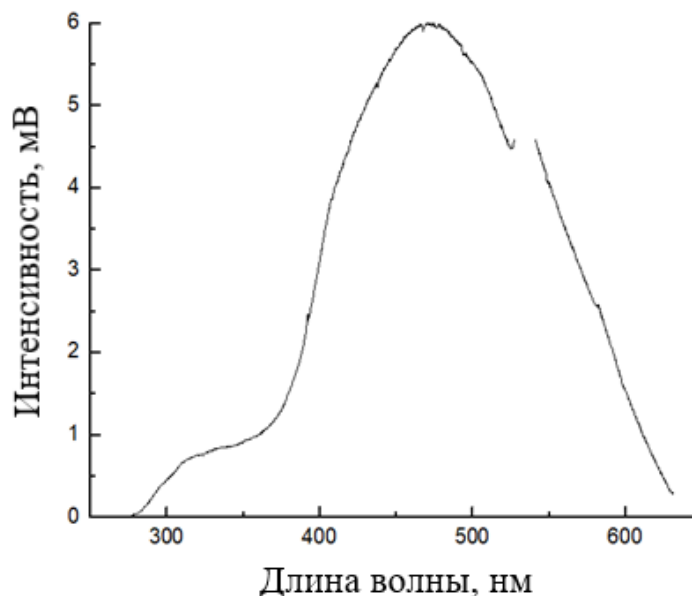


Рисунок 3.75 – Спектр люминесценции НЧ Fe_3O_4 с размером ядра 100 нм, синтезированных с 6-(6-метокси-1,3-диоксо-1Н-бензо[де]изохинолин-2(3Н)-ил)-N-(3-(триметоксисилил)пропил)гексанамидом

При сравнении НК, связанных с производным флуоресцеина НК, связанные с производным имидазола имеет интенсивность люминесценции в 6 раз выше. Максимум люминесценции проявляется при $\lambda=460$ нм.

3.8.4. Визуализирующие свойства

Для проверки соответствия полученных композиционных наночастиц визуализировать дефекты на поверхности металлических изделий был проведен стандартный тест по ГОСТ Р 56512-2015 Контроль неразрушающий. Магнитопорошковый метод. Типовые технологические процессы (ГОСТ).

Перед испытанием контрольный образец был протестирован люминесцентной магнитной суспензией «Элитест ЛС4» с размером частиц 3-5 мкм на эталонном образце класса А (рис. 3.76). Испытание проводилось в следующей последовательности: очистка и обезжиривание эталонного образца, нанесение белой грунтовочной краски, создание магнитного поля путем приложения двух магнитов с двух сторон эталонного образца, нанесение пенетранта, включение УФ-лампы, фотофиксация полученного результата, выключение УФ-лампы, удаление магнитного поля, удаление суспензии и грунтовки путем нанесения растворителя.



Рисунок 3.76 – Фотография выявленного дефекта на эталонном образце класса А люминесцентной магнитной суспензией «Элитест ЛС4»

Была приготовлена суспензия порошка композиционных наночастиц с максимальной концентрацией 25 г/л (в соответствии с ГОСТ). Среда: водная,

кинематическая вязкость $1,006 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ (температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$), что менее $36 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. На рисунке 3.77 представлены фотографии выявленного дефекта на поверхности эталонного образца класса А.



Рисунок 3.77 – Фотография выявленного дефекта на эталонном образце класса А суспензией композиционных наночастиц

Установлено выявление дефекта на поверхности эталонного образца, что подтверждает возможность применения магнитных композиционных наночастиц в качестве основы для пенетранта.

4. ВЫВОДЫ

Получены наночастицы оксида железа (Fe_3O_4) с различной дисперсностью: от 20 до 110 нм. Установлено, что:

- ✓ при увеличении продолжительности синтеза размер наночастиц увеличивается от 42 до 80 нм;
- ✓ при увеличении концентрации исходных реагентов размер наночастиц увеличивается от 80 до 110 нм;
- ✓ при увеличении температуры термостатирования от 40 до 90 °С и снижении продолжительности синтеза до 4 часов размер наночастиц уменьшается до 40 нм;
- ✓ осаждение на воздухе (без барботирования) приводит к уменьшению размера до 20 нм.

Установлены закономерности влияния размера наночастиц оксидов железа на коэрцитивную силу полученных нанопорошков. Максимум значения коэрцитивной силы 165 Э достигает при размере наночастиц равном 110 нм.

Установлены закономерности получения оболочки SiO_2 с контролируемой толщиной на поверхности наночастиц оксида железа от 9 до 35 нм при изменении количества прекурсора оболочки SiO_2 от 0.6 до 1.8 мл. Обнаружено отсутствие значительного влияния размера наночастиц на толщину оболочки при прочих равных условиях. Показано увеличение коэрцитивной силы при создании оболочки на поверхности наночастиц оксида железа от 150 Э для непокрытых до 240 Э для композиционных наночастиц.

Показана электростатическая сорбция флуоресцеина на поверхности наночастиц оксида железа, существующая при $\text{pH} \geq 9$.

Впервые предложен способ связывания наночастиц оксида железа различной дисперсности спрощенным флуоресцеина (этиловый эфир-О-бромэтилафлуоресцеина) посредством предварительного аминирования поверхности наночастиц оксида железа различной дисперсности (от 10 до 110 нм). Впервые разработан метод синтеза наночастиц оксидов железа с

производным имидазола (6-(6-метокси-1,3-диоксо-1H-бензо[де]изохино-лин-2(3H)-ил)-N-(3-(триметоксисил)про-пил)гексанамидом), который основан на сшивке через 3-аминопропилтриметоксисилан.

Установлен размерный эффект влияния на люминесцентные свойства наночастиц оксида железа:

- ✓ при увеличении размера ядра композиционных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ от 40 до 110 нм интенсивность увеличивается в 2 раза;
- ✓ при увеличении размера ядра НК от 10 до 110 нм интенсивность увеличивается на 20 %, при этом у флуоресцентных магнитных наночастиц с размером ядра 100 нм наблюдается два пика интенсивности и смещение длин волн испускания от 550 нм до 430 и 530 нм;
- ✓ при сравнении порошков нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и Fe_3O_4 с тонкой оболочкой SiO_2 установлено увеличение интенсивности люминесценции, появление двух пиков интенсивности и смещения максимума пика люминесценции от 550 до 450 нм;
- ✓ при сравнении НК, связанных с производным флуоресцеина, НК, связанные с производным имидазола имеют интенсивность люминесценции в 6 раз выше. Максимум люминесценции проявляется при $\lambda=460$ нм.

Проведены предварительные испытания композиционных наночастиц. Установлено выявление дефектов на поверхности эталонного образца класса А, что говорит о применимости полученных суспензий для магнитной дефектоскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides* // Wiley-VCH, Weinheim, 2003, ISBN 3-527-30274-3, p. 694
2. W.Lei, Y.Liu, X.Si, et al. Synthesis and magnetic properties of octahedral Fe₃O₄ via a one-pot hydrothermal route // *Physics Letters A*, 2017, Vol. 381, pp. 314-318
3. R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Iron(III) Oxides from Thermal Processes: Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mossbauer Spectroscopy Characterization, and Applications* // *Chem. Mater.*, 2002, Vol. 14, pp. 969-982
4. W. Wu, Z. Wu, T. Yu et al., Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications // *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2015, Vol. 16, 023501 (43pp)
5. D. Wiarda and G. Weyer, Internat, Mossbauer investigations of the antiferromagnetic phase in the metastable β -Fe₂O₃ // *J. Mod. Phys.*, 1993, Vol. 7, pp. 353-356
6. L. Ben-Dor, E. Fischbein, I. Felner and Z. Kalman, β -Fe₂O₃: preparation of thin films by chemical vapor deposition from organometallic chelates and their characterization // *J. Electrochem. Soc.*, 1977, Vol. 124 (3), pp. 451-457
7. J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, Giant coercive field of nanometer-sized iron oxide // *Advanced Materials*, Vol. 16(1), pp. 48-51
8. M. Kurmoo, J.-L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orleans, S. Vilminot, C. Estournes, D. Niznansky, Formation of Nanoparticles of ϵ -Fe₂O₃ from Yttrium Iron Garnet in a Silica Matrix: An Unusually Hard Magnet with a Morin-Like Transition below 150 K // *Chemistry of Materials*, 2005, Vol. 17 (5), pp. 1106-1114
9. S. Zanganeh, J.Q. Ho, M. Aieneravaie, *Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. Chapter 9 – Drug Delivery*, 2018 ISBN 978-0-08-101925-2, pp. 247-271
10. S. Venkateswarlu, B. N. Kumar, B. Prathima et al., A novel green synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanorods using Punica Granatum rind extract and its

application for removal of Pb(II) from aqueous environment // Arabian Journal of Chemistry, 2014, Available online 7 October 2014

11. C. Miao, L. Yang, Z. Wang, W. Luo, H. Li, P. Lv, Z. Yuan, Lipase immobilization on amino-silane modified superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as biocatalyst for biodiesel production // Fuel, 2018, Vol. 224, pp. 774-782

12. Z. Chen, Z. Geng, T. Tao, Z. Wang, Shape-controlled synthesis of Fe₃O₄ rhombic dodecahedrons and nanodiscs // Materials Letters, 2014, Vol. 117, pp. 10-13

13. F. Wang, X. Li, W. Li, H. Bai, Y. Gao, J. Ma, G. Xi, Dextran coated Fe₃O₄ nanoparticles as a near-infrared laser-driven photothermal agent for efficient ablation of cancer cells in vitro and in vivo // Materials Science and Engineering: C, 2018, Vol. 90, pp. 46-56

14. G. Haiying, J. Tifeng, Z. Qingrui, et al., Preparation, Characterization and Photocatalytic Property of Cubic α -Fe₂O₃ Nanoparticles // Rare Metal Materials and Engineering, 2015, Vol. 44, pp. 2688-2691

15. C. Gu, X. Song, S. Zhang, et al., Synthesis of hierarchical α -Fe₂O₃ nanotubes for high-performance lithium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds, 2017, Vol. 714, pp. 6-12

16. T. Tsuzuki, F. Schäffel, M. Muroi, P. G. McCormick, Magnetic properties of mechanochemically synthesized γ -Fe₂O₃ nanoparticles // Journal of alloys and compounds, 2011, Vol. 509 (17), pp. 5420-5425

17. P. M. Kouotou, Z. Y. Tian, Controlled synthesis of α -Fe₂O₃@Fe₃O₄ composite catalysts for exhaust gas purification // Proceedings of the Combustion Institute, 2018, 000, pp. 1-9

18. H. G. Cha, C. W. Kim, Y. H. Kim, M. H. Jung, E. S. Ji, B. K. Das, Y. S. Kang, Preparation and characterization of α -Fe₂O₃ nanorod-thin film by metal-organic chemical vapor deposition // Thin Solid Films, 2009, Vol. 517, pp. 1853-1856

19. T. Muruyama and T. Kanagawa, Electrochromic Properties of Iron Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition // J. Electrochem. Soc., 1996, Vol. 143 (5), pp. 1675-1677

20. R.M. Cornell, W. Schneider, Formation of goethite from ferrihydrite at physiological pH under the influence of cysteine // *Polyhedron*, 1989, Vol. 8 (2), pp. 149-155
21. L. Li, A. Ruotolo, C.W. Leung et al, Characterization and bio-binding ability study on size-controllable highly monodisperse magnetic nanoparticles // *Microelectronic Engineering*, 2015, Vol. 144, pp. 61–67
22. C. Barcena, A.K. Sra, J. Gao, Chapter 20, Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine // *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, 2009, pp. 591-626
23. M.R. Shariati, A. Samadi-Maybodi, A.H. Colagar, Exploration of charge carrier delocalization in the iron oxide/CdS type-II heterojunction band alignment for enhanced solar-driven photocatalytic and antibacterial applications // *Journal of Hazardous Materials*, 2018,
24. Y. Deng, L. Wang, W. Yang, et al., Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, Vol. 257, pp. 69–78
25. J. Rockenberger, E.C. Scher, A. P. Alivisatos, A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides // *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, Vol. 121, pp. 11595-11596
26. T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park et al., Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process // *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, Vol. 123, pp. 12798-12801
27. U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications // *Advanced Materials*, 2007, Vol. 19, pp. 33–60
28. J. Park, E. Lee, N.-M. Hwang et al., One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles // *Angewandte Chemie*, 2005, Vol. 117, pp. 2932 –2937
29. J. Wu, S.P. Ko, H.-L. Liu et al. Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties // *Materials Letters*, 2007, Vol. 61 (14-15), pp. 3124-3129

30. E.C. Cho, C. Glaus, J. Chen et al., Inorganic nanoparticle-based contrast agents for molecular imaging // *Trends in Molecular Medicine*, 2010, Vol. 16 (12), pp. 561-573
31. J. Wang, D. Wang, N.S. Sobal et al., Stepwise Directing of Nanocrystals to Self-Assemble at Water/Oil Interfaces // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, Vol. 45, pp. 7963 –7966
32. L. Blaney, Magnetite (Fe_3O_4): Properties, Synthesis, and Applications, 2007, Vol. 15, pp. 33-81
33. S. Laurent, D. Forge, M. Port et al., Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications // *Chemical Reviews*, 2008, Vol. 108 (6), pp. 2064-2110
34. O.M. Lemine, K. Omri, B. Zhang et al., Sol–gel synthesis of 8nm magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and their magnetic properties // *Superlattices and Microstructures*, 2012, Vol. 52 (4), pp. 793-799
35. H. Cui, Y. Liu, and W. Ren, Structure switch between $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles // *Advanced Powder Technology*, 2013, Vol. 24 (1), pp. 93-97
36. J. Xu, H. Yang, W. Fu et al., Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, Vol. 309 (2), pp. 307-311
37. R. Valenzuela, M.C. Fuentes, C. Parra et al., Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) by the co-precipitation method // *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 488 (1), pp. 227-231
38. I. Martínez-Mera, M.E. Espinosa-Pesqueira, R. Pérez-Hernández, J. Arenas-Alatorre, Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature // *Materials Letters*, 2007, Vol. 61, pp. 4447-4451
39. A.G. Muradova, M.P. Zaytseva, A.I. Sharapaev, E.V. Yurtov Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe_3O_4

nanoparticles obtained by ageing method // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2016, Vol. 509, pp. 229–234

40. M. Tada, S. Hatanaka, H. Sanbonsugi, et al., Method for synthesizing ferrite nanoparticles ~ 30 nm in diameter on neutral pH condition for biomedical applications // *Journal of Applied Physics*, 2003, Vol. 93, pp. 7566-7568

41. M. A. Vergés, R. Costo, A.G. Roca. Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain–multidomain limit // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, Vol. 41 (13), 134003

42. A. Worawong, T. Jutarosaga, W. Onreabroy, Influence of Calcination Temperature on Synthesis of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles by Sol-Gel Method // *Advanced Materials Research*, 2014, Vol. 979, 208-211

43. T. J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin et al., Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles // *Chemistry of Materials*, 2006, Vol. 18 (18), pp. 4399–4404

44. M. Abbas, M. Takahashi, C. Kim, Facile sonochemical synthesis of high-moment magnetite (Fe_3O_4) nanocube // *J. Nanopart. Res.*, 2013, Vol. 15, pp. 1354-1366

45. M. Abbas, B.P. Rao, V. Reddy, C. Kim, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core/shell nanocubes: Single-batch surfactantless synthesis, characterization and efficient catalysts for methylene blue degradation // *Ceramic Int.*, 2014, Vol. 40, pp. 11177-11186

46. A.G. Roca, D. Carmona, N. Miguel-Sancho, O. Bomatí-Miguel et al., Surface functionalization for tailoring the aggregation and magnetic behaviour of silica-coated iron oxide nanostructures // *Nanotechnology*, 2012, Vol. 23, pp. 155603

47. M. Abbas, S.R. Torati, C.S. Lee et al., $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Core/Shell Nanocubes: Novel Coating Approach with Tunable Silica Thickness and Enhancement in Stability and Biocompatibility // *J. Nanomed. Nanotechnol.*, 2014, Vol. 5 (6), pp. 1000244

48. S. Wu, A. Sun, F. Zhai et al. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation // *Mat Lett.* 2011; Vol. 65(12), pp. 1882–1884
49. A. Ali, H. Zafar, M. Zia et al., Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles // *Nanotechnology, Science and Applications*, 2016, Vol. 9, pp. 49-67
50. V.K. La Mer, R.H. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols // *J. Amer. Chem. Soc.* (1950) 72, pp. 4847-4854
51. S. F. Hasany, I. Ahmed, Rajan J, A. Rehman, Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles // *Nanoscience and Nanotechnology* 2012, 2(6), 148-158
52. T.A. El Bayoumi, V.P. Torchilin, V. Weissig. *Liposomes: Methods and Protocols, Volume 1: Pharmaceutical Nanocarriers.* (2010) New York : Humana Press, ©2010
53. U.T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N.R. Foster, Processing of iron oxide nano-particles by supercritical fluids // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, Vol. 47(3), pp. 599-614
54. K. Kojima, M. Miyazaki, F. Mizukami, K. Maeda, Selective formation of spinel iron oxide in thin films by complexing agent-assisted sol-gel processing // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1997;8(1–3), pp. 77–81
55. G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga et al. Characterization of iron oxide nanoparticles in an Fe₂O₃-SiO₂ composite prepared by a sol-gel method // *Chem Mat.* 1998;10(2), pp. 495–502
56. A. Tavakoli, M. Sohrabi, A. Kargari, A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds // *Chem Papers.* 2007;61(3), pp. 151–170
57. C.T. Wang, S.H. Ro, Nanoclaser iron oxide-silica aerogel catalysts for methanol partial oxidation // *Applied Catalysis A: General*, 2005, 285, pp. 196-204

58. M. Ma, Y. Wu, J. Zhou et al. Size dependence of specific power absorption of Fe_3O_4 particles in AC magnetic field // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, Vol. 268, pp. 33-39
59. Y. Zhang, R. Shi, H. Q. Xiong and Y. Zhai. One-dimensional magnetite chains of nanoparticles synthesis by self-assembly in magnetic field // *International Journal of Modern Physics B*, 2005, Vol. 19, pp. 2757-2762
60. Y. Zhang, Z. Ren, Y. Fu et al. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, Vol. 70, pp. 227-243
61. Y. Zhang, Z. Ren, Y. Fu et al. An investigation on the behavior of fine-grained magnetite particles as a function of size and surface modification // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, Vol. 70 (2), pp. 505-509
62. M.A. Gonzalez-Fernandez, T.E. Torres, M. Andres-Verges, et al. Magnetic nanoparticles for power absorption: Optimizing size, shape and magnetic properties // *J. Solid State Chem.*, 2009, Vol. 182, pp. 2779-2784
63. K. Nishio, M. Ikeda, N. Gokon, Preparation of size-controlled (30-100 nm) magnetite nanoparticles for biomedical applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, Vol. 310, pp. 2408-2410
64. T. Hyeon, Chemical synthesis of magnetic nanoparticles // *Chem. Commun.*, 2003, Vol. 10 (8), pp. 927-934
65. J.P. Cheng, R. Ma, D. Shi, et al. Rapid growth of magnetite nanoplates by ultrasonic irradiation at low temperature // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, Vol. 18 (5), pp. 1038-1042
66. Y. Mizukoshi, T. Shuto, N. Masahashi, S. Tanabe, Preparation of superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method: Contribution of sonochemically generated oxidants // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, Vol. 16 (4), pp. 525-531
67. G. Dodi, D. Hritcu, D. Draganescu, M.I. Popa, Iron oxide nanoparticles for magnetically assisted patterned coatings // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, Vol. 388, pp. 49-58

68. G. Dodi, D. Hritcu, D. Draganescu, et al. Hexagonal-shaped aminosilane magnetite nanoparticles: Preparation, characterization and hybrid film deposition // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, Vol. 542, pp. 21-30
69. L. Shi, Y. He, X. Wang, Y. Hu, Recyclable photo-thermal conversion and purification systems via $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ nanoparticles // *Energy Conversion and Management*, 2018, Vol. 171, 272-278
70. J. Chen, K. Huang, S. Liu, Hydrothermal preparation and characterization of octadecahedron Fe_3O_4 film // *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 484 (1-2), pp. 207-210
71. Z. Cheng, X. Chu, J. Yin, H. Zhong, J. Xu, Surfactantless synthesis of Fe_3O_4 magnetic nanobelts by a simple hydrothermal process // *Materials Letters*, 2012, Vol. 75, pp. 172-174
72. C. Ding, X. Jiang, X. Huang, et al., Controllable synthesis of Fe_3O_4 polyhedron possessing excellent high-rate electrochemical performance for lithium-ion batteries // *Materials Research Bulletin*, 2018, Vol. 97, pp. 142-149
73. Y. Pan, W. Zeng, L. Li, et al., Surfactant assisted, one-step synthesis of Fe_3O_4 nanospheres and further modified $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ with excellent lithium storage performance // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, Vol. 810, pp. 248-254
74. Z. Huang, K. Wu, Q. H. Yu, et al., Facile synthesis of size tunable Fe_3O_4 nanoparticles in bisolvent system // *Chemical Physics Letters*, 2016, Vol. 664, pp. 219-225
75. A.V. Anupama, V. Kumaran, B. Sahoo, Application of monodisperse Fe_3O_4 submicrospheres in magnetorheological fluids // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, Vol. 67, pp. 347-357
76. F. Vereda, J. de Vicente, R. Hidalgo-Álvarez, Colloidal characterization of micron-sized rod-like magnetite particles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, Vol. 319 (1-3), pp. 122-129

77. S. Lian, Z. Kang, E. Wang et al., Convenient synthesis of single crystalline magnetic Fe_3O_4 nanorods // *Solid State Communications*, 2003, Vol. 127, pp. 605-608
78. S. Lian, E. Wang, Z. Kang et al. Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods // *Solid State Communications*, 2004, Vol. 129, pp. 485-490
79. F. Wang, X.F. Qin, Y.F. Meng, et al., Hydrothermal synthesis and characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, Vol. 16, pp. 802-806
80. J. Hua, J. Gengsheng, Hydrothermal synthesis and characterization of monodisperse $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles // *Materials Letters*, 2009, Vol. 63 (30), pp.2725-2727
81. C. Wang, Z. Huang, Controlled synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures for efficient photocatalysis // *Materials Letters*, 2016, Vol. 164, pp. 194-197
82. E. Tronc, C. Chanéac, J. P. Jolivet, Structural and Magnetic Characterization of $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, Vol. 139 (1), pp.93-104
83. Y. Ding, J.R. Morber, R.L. Snyder, Z.L. Wang, Nanowire structural evolution from Fe_3O_4 to $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Advanced Functional Materials*, 2007, Vol. 17, pp. 1172-1178
84. Z. Wang, Y. Liu, X. Zeng, One-step synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by laser ablation // *Powder technology*, 2006, Vol. 161 (1), pp. 65-68
85. L. L. Wang, J. S. Jiang, Preparation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by high-energy ball milling // *Physica B: Condensed Matter*, 2007, Vol. 390 (1-2), pp. 23-27
86. M. Tadić, V. Spasojević, V. Kusigerski, et al., Formation of $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase by the heat treatment of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposite // *ScriptaMaterialia*, 2008, Vol. 58 (8), pp.703-706
87. J. Tucek, R. Zboril, A. Namai, S. Ohkoshi, epsilon- Fe_2O_3 : An Advanced Nanomaterial Exhibiting Giant Coercive Field, Millimeter-Wave Ferromagnetic

Resonance, and Magnetoelectric Coupling // Chemistry of materials, 2010, Vol. 22 (24), pp. 6483-6505

88. M. Gich, C. Frontera, A. Roig, et al., Magnetoelectric Coupling in ϵ - Fe_2O_3 Nanoparticles // Nanotechnology, 2006, Vol. 17 (3), p. 687

89. J. Liu, B. Wang, Z. Li, et al., Photo-Fenton reaction and H_2O_2 enhanced photocatalytic activity of α - Fe_2O_3 nanoparticles obtained by a simple decomposition route // Journal of Alloys and Compounds, Vol.771, 2019, pp. 398-405

90. R. Liu, L Liu, J. Liu, Massive production of nanoparticles via mist reaction // Physica E, 2009, Vol. 41, pp. 1197–1200

91. J. Liu, C.I. Pearce, L. Shi et al., Particle size effect and the mechanism of hematite reduction by the outer membrane cytochrome OmcA of *Shewanellaoneidensis* MR-1 // Geochimica et Cosmochimica Acta 2016, Vol. 193, pp. 160–175

92. C. Stauch, S. Späth, T. Ballweg et al., Nanostructured micro-raspberries from superparamagnetic iron oxide nanoparticles: Studying agglomeration degree and redispersibility of nanoparticulate powders via magnetisation measurements // Journal of Colloid and Interface Science, 2017, Vol. 505, pp. 605–614

93. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // Journal of Colloid and Interface Science, 1968, Vol. 26 (1), pp. 62–69

94. M. Darbandi, R. Thomann, T. Nann, Single Quantum Dots in Silica Spheres by Microemulsion Synthesis // Chemistry of Materials, 2005, Vol. 17 (23), pp. 5720–5725

95. Y. A. Barnakov, M.H. Yu, Z. Rosenzweig, Manipulation of the Magnetic Properties of Magnetite–Silica Nanocomposite Materials by Controlled Stober Synthesis // Langmuir, 2005, Vol. 21 (16), pp. 7524-7527

96. П.Г. Рудаковская, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Н.Л. Клячко, А.В. Кабанов, Н.В. Зык, Синтез наночастиц магнетит–золото, имеющих структуру типа ядро–оболочка // ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2. ХИМИЯ. 2015. Т. 56. № 3

97. D. Qi, Y. Deng, Y. Liu et al., Development of Core-Shell Magnetic Mesoporous SiO₂ Microspheres for the Immobilization of Trypsin for Fast Protein Digestion // *Journal of Proteomics & Bioinformatics*, 2008, Vol. 1 (7), pp. 346–358
98. R. Roto, Y. Yusran, A. Kuncaka, Magnetic Adsorbent of Fe₃O₄@SiO₂ core-Shell Nanoparticles Modified with Thiol Group for Chloroauric Ion Adsorption // *Applied Surface Science*, 2016, Vol. 377, pp. 30–36
99. M. S. Sadjadi, F. Fathi, N. Farhadyar, K. Zare, Synthesis and characterization of multifunctional silica coated magnetic nanoparticles using polyvinylpyrrolidone (PVP) as a mediator // *Journal of Nano Research*, 2011, Vol. 16, pp. 43-48.
100. S. M. Gravano, R. Dumas, K. Liu, T. E. Patten, Methods for the Surface Functionalization of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles with Initiators for Atom Transfer Radical Polymerization and the Formation of Core–Shell Inorganic–Polymer Structures // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2005, Vol. 43, pp. 3675–3688.
101. A. Farmany, S. S. Mortazavi, H. Mahdavi, Ultrasound-assisted synthesis of Fe₃O₄/SiO₂ core/shell with enhanced adsorption capacity for diazinon removal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, Vol. 416, pp. 75–80.
102. S. Wang, Q. Liu, Y. Zhang, S. Wang, Y. Li, Q. Yang, Y. Song, Preparation of a multifunctional material with superhydrophobicity, superparamagnetism, mechanical stability and acids–bases resistance by electrospinning // *Applied Surface Science*, 2013, Vol. 279, pp. 150-158.
103. C. Gruttner, K. Muller, J. Teller, F. Wiestphal, Synthesis and functionalisation of magnetic nanoparticles for hyperthermia applications // *Int. J. Hyperthermia*, Early Online: 1–13
104. C. Hui, C. Shen, J. Tian, Core-shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe₃O₄ seeds // *Nanoscale*, 2011, Vol. 3 (2), pp. 701-705

105. K. Cendrowski, P. Sikora, B. Zielinska, et al., Chemical and Thermal Stability of Core-Shelled Magnetite Nanoparticles and Solid Silica // *Applied Surface Science*, 2017, Vol. 407, pp. 391–397
106. D.P. Joshi, G. Pant, N. Arora, S. Nainwal, Effect of Solvents on Morphology, Magnetic and Dielectric Properties of (α -Fe₂O₃@SiO₂) Core-Shell Nanoparticles // *Heliyon*, 2017, Vol. 3 (2), e00253
107. J. Cheng, X. Ni, H. Zeng et al., Preparation of Fe(Core)/SiO₂(Shell) Composite Particles with Improved Oxidation-Resistance // *Materials Research Bulletin*, 2006, Vol. 41 (8), pp. 1424–1429
108. A. V. Bychkova, O. N. Sorokina, M. A. Rosenfeld, A. L. Kovarski, Multifunctional biocompatible coatings on magnetic nanoparticles // *Russian Chemical Reviews*, 2012, 81(11) , pp. 1026–1050.
109. S. Lefebure, E. Dubois, V. Cabuil, S. Neveu, R. Massart II, Monodisperse magnetic nanoparticles: Preparation and dispersion in water and oils // *J. Mater. Res.*, 1998, Vol. 13, pp. 2975.
110. Dios de A.S., Diaz-Garcia M.E. Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects // *Analytica Chimica Acta*, 2010, Vol. 666, pp. 1–22.
111. M.H.R. Fariman, N. Shahtahmasseb, M.R. Roknabad, N. Ghows, Synthesis and study of structural and magnetic properties of super paramagnetic Fe₃O₄@SiO₂ core/shell nanocomposite for biomedical applications // *Nanomed J*, 2014, Vol. 1, No. 2.
112. S. Kralj, M. Drogenik, D. Makovec, Controlled Surface Functionalization of Silica-Coated Magnetic Nanoparticles with Terminal Amino and Carboxyl Groups // *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, Vol. 13 (7), pp. 2829–2841
113. M.P. Zaytseva, A.G. Muradova, A.I. Sharapaev, E.V. Yurtov, I. S. Grebennikov, and A. G. Savchenko, Fe₃O₄/SiO₂ Core Shell Nanostructures: Preparation and Characterization // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, Vol. 63, No. 12, pp. 1684–1688

114. Q. Yao, Y. Gao, T. Gao, Y. Zhang, C. Harnode, A. Dong, Y. Liu, L. Xiao, Surface arming magnetic nanoparticles with amine N-halamines as recyclable antibacterial agents: Construction and evaluation // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, Vol. 144, pp. 319–326.

115. Chen F. H., Gao Q., Ni J. Z. The grafting and release behavior of doxorubicin from $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core–shell structure nanoparticles via an acid cleaving amide bond: the potential for magnetic targeting drug delivery// *Journal of Nanotechnology*, 2008, Vol.19, pp. 1-9.

116. J-P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Menager, J.C. Bacri, F. Gazeau, Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia // *J Am ChemSoc*, 2007, Vol. 129, pp. 2628–35.

117. H. Liu, S. Ji, H. Yang, H. Zhang, M. Tang, Ultrasonic-assisted ultra-rapid synthesis of monodisperse meso- $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ microspheres with enhanced mesoporous structure // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, Vol. 21 (2), pp. 505-512.

118. N. T.K. Thanh, L. A.W. Green, Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications // *Nano Today*, 2010, Vol. 5, pp. 213—230.

119. J. Lee, Y. Lee, J. K. Youn, et al., Simple Synthesis of Functionalized Superparamagnetic Magnetite/Silica Core/Shell Nanoparticles and their Application as Magnetically Separable High-Performance Biocatalysts, 2008, Vol.4 (1), pp. 143 – 152.

120. S.T. Selvan, T.T. Tan, J.Y. Ying, Robust, Non-Cytotoxic, Silica-Coated CdSe Quantum Dots with Efficient Photoluminescence // *Advanced Materials*, 2005, Vol. 17 (13), pp. 1620-1625

121. Doh C. Le, F.V. Mikulec, J.M. Pelaez et al., Synthesis and Magnetic Properties of Silica-Coated FePt Nanocrystals // *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, Vol. 110 (23), pp. 11160-11166

122. M. Zhang, B.L. Cushing, C.J. O'Connor, Synthesis and Characterization of Monodisperse Ultra-Thin Silica-Coated Magnetic Nanoparticles // *Nanotechnology*, 2008, Vol. 19 (8), 085601

123. A.B. Davila-Ibane, V. Salgueirino, V. Martinez-Zorzano et al., Magnetic Silica Nanoparticle Cellular Uptake and Cytotoxicity Regulated by Electrostatic Polyelectrolytes-DNA Loading at Their Surface // *ACS Nano*, 2012, Vol. 6 (1), pp. 747-759
124. A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application* // *Angewandte Chemie - International Edition*, 2007, Vol. 46 (8), pp. 1222-1244
125. H.L. Din, Y. Zhang, S. Wang et al., $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ core/Shell Nanoparticles: The Silica Coating Regulations with a Single Core for Different Core Sizes and Shell Thicknesses // *Chemistry of Materials*, 2012, Vol. 24 (23), pp. 4572-4580
126. J.I. Choi, H.T. Cho, M.K. Jee, S.K. Kang, Core-Shell Nanoparticle Controlled HATSCs Neurogenesis for Neuropathic Pain Therapy // *Biomaterials*, 2013, Vol. 34 (21), pp. 4956-4970
127. N.H. Cho, T. Cheong, J. Min et al., A Multifunctional Core-Shell Nanoparticle for Dendritic Cell-Based Cancer Immunotherapy // *Nature Nanotechnology*, 2011, Vol. 6 (10), pp. 675-682
128. J.L. Li, M. Gu, Surface Plasmonic Gold Nanorods for Enhanced Two-Photon Microscopic Imaging and Apoptosis Induction of Cancer Cells // *Biomaterials*, 2010, Vol. 31 (36), pp. 9492-9498
129. S. Luo, Y. Liu, H. Rao et al., Fluorescence and Magnetic Nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@Au$ MNPs as Peroxidase Mimetics for Glucose Detection', *Analytical Biochemistry*, 2017, Vol. 538, pp. 26-33
130. H. Unterweger, C. Janko, M. Schwarz et al., Non-Immunogenic Dextran-Coated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: A Biocompatible, Size-Tunable Contrast Agent for Magnetic Resonance Imaging // *International Journal of Nanomedicine*, 2017, Vol.12, pp. 5223–5238
131. J. B. Mamani and others, A. Costa-Fiho, D. Cornejo et al., Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles Coated with Lauric Acid // *Materials Characterization*, 2013, Vol. 81, pp. 28–36

132. M. Bloeme, W. Brullot, T.T. Luong et al., Improved Functionalization of Oleic Acid-Coated Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications // *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, Vol. 14 (9), pp. 1100
133. S.P. Schwaminger, P.F. García, G.K. Merck et al., Nature of Interactions of Amino Acids with Bare Magnetite Nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, Vol. 119 (40), pp. 23032-23041
134. D. Knopp, D. Tang, R. Niessner, Review: Bioanalytical applications of biomolecule-functionalized nanometer-sized doped silica particles // *Analytica Chimica Acta*, 2009, Vol. 647, pp. 14–30
135. J. Peng, K. Wang, W. Tan et al., Identification of live liver cancer cells in a mixed cell system using galactose-conjugated fluorescent nanoparticles // *Talanta*, 2007, Vol. 71, pp. 833–840
136. Z. Lei, S. Bi, H. Yang, Chitosan-tethered the silica particle from a layer-by-layer approach for pectinase immobilization // *Food Chemistry*, 2007, Vol. 104 (2), pp. 577-584
137. N. Zhu H. Cai, P. He, Y. Fang, Tris(2,2'-bipyridyl)cobalt(III)-doped silica nanoparticle DNA probe for the electrochemical detection of DNA hybridization // *Analytica Chimica Acta*, 2003, Vol. 481 (2), pp. 181-189,
138. D. Zhang, Y. Chen, H.-Y. Chen, X.H. Xia, Silica-nanoparticle-based interface for the enhanced immobilization and sequence-specific detection of DNA // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, Vol. 379, pp. 1025-1030
139. A. Burns, H. Ow, U. Wiesner, Fluorescent core-shell silica nanoparticles: towards "Lab on a Particle" architectures for nanobiotechnology // *Chem Soc Rev.*, 2006, Vol. 35 (11), pp. 1028-1042
140. C. Wu, J. Hong, X. Guo et al., Fluorescent core-shell silica nanoparticles as tunable precursors: towards encoding and multifunctional nano-probes // *Chem. Commun. (Camb)*, 2008, Vol. 14 (6), pp. 750-752
141. A. Burns, P. Sengupta, T. Zedayko et al., Core/Shell fluorescent silica nanoparticles for chemical sensing: towards single-particle laboratories // *Small*, 2006, Vol. 2(6), pp. 723-726

142. S.W. Bae, W. Tan J.-I. Hong, Fluorescent dye-doped silica nanoparticles: new tools for bioapplications // *Chem. Commun.*, 2012, Vol. 48, pp. 2270–2282
143. C.L. O’Connell, R. Nooney, C. McDonagh, Cyanine 5-doped silica nanoparticles as ultra-bright immunospecific labels for model circulating tumour cells in flow cytometry and microscopy // *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, Vol. 91, pp. 190-198
144. L. Wang, W.H. Tan, Multicolor FRET silica nanoparticles by single wavelength excitation // *Nano Letters* 2006 , Vol. 6 , pp. 84–88
145. J. Xu, J. Liang, J. Li and W. Yang, Multicolor dye-doped silica nanoparticles independent of FRET // *Langmuir*, 2010, Vol. 26, pp. 15722–15725
146. G. Canton, R. Ricco, F. Marinello, et al., Modified Stöber synthesis of highly luminescent dye-doped silica nanoparticles // *J. Nanopart. Res.*, 2011, Vol. 13, pp. 4349–4356
147. M.S. Shchepinov, S.C. Case-Green, E.M. Southern, Steric factors influencing hybridization of nucleic acids to oligonucleotide arrays // *Nucleic Acids Res.* 1997, Vol. 25 (6), pp. 1155-1161
148. X. Zhao, R. Tapeç-Dytioco, W. Tan, Ultrasensitive DNA detection using highly fluorescent bioconjugated nanoparticles // *Journal of the American Chemical Society*, 2003, Vol. 125 (38), pp. 11474–11475
149. H. Bonig, T. Papayannopoulou, Mobilization of hematopoietic stem/progenitor cells: general principles and molecular mechanisms // *Methods Mol. Biol.*, 2012; Vol. 904, pp. 1-14
150. T. T. Luong, S. Knoppe, M. Bloemen et al., Magnetothermal Release of Payload from Iron Oxide/Silica Drug Delivery Agents // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, Vol. 416, pp. 194–199
151. B. Pan, F. Gao, L. Ao, Investigation of interactions between dendrimer-coated magnetite nanoparticles and bovine serum albumin // *J. Magn. Mater.* , 2005, Vol. 293, pp.252

152. B. Pan, D. Cui, Y. Sheng, et al., Dendrimer-modified magnetic nanoparticles enhance efficiency of gene delivery system // *Cancer Res.*, 2007, 67, pp. 8156

153. G. Lamanna, M. Kueny-Stotz, H. Mamlouk-Chaouachi, et al., Versatile dendronized iron oxides as smart nano-objects for multimodal imaging // *Biomaterials*, 2011, Vol. 32, pp. 8562–8573

154. H.R. Shaterian, M. Aghakhanizadeh, Aminopropyl coated on magnetic Fe₃O₄ and SBA-15 nanoparticles catalyzed mild preparation of chromeno[2,3-d]pyrimidines under ambient and solvent-free conditions // *Technol.*, 2013, Vol. 3, pp. 425-428

155. L.M. de la Rosa-Romo, M.T. Oropeza-Guzmán, A. Olivas-Sarabia, G. Pina-Luis, Flavone functionalized magnetic nanoparticles: A new fluorescent sensor for Cu²⁺ ions with nanomolar detection limit // *Sensors and Actuators B*, 2016, Vol. 233, pp. 459–468

156. G. Cotin, S. Piant, D. Mertz et al., Chapter 2. Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications: Synthesis, Functionalization, and Application // *Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications*, 2018 Elsevier Ltd, pp. 43-88

157. M.E. Mertens, J. Frese, D.A. Bölükbas et al., FMN-Coated Fluorescent USPIO for Cell Labeling and Non-Invasive MR Imaging in Tissue Engineering // *Theranostics*, 2014, Vol. 4(10), pp. 1002–1013

158. J. Jayapaul, M. Hodenius, S. Arns et al., FMN-coated fluorescent iron oxide nanoparticles for RCP-mediated targeting and labeling of metabolically active cancer and endothelial cells // *Biomaterials*, 2011, Vol. 32(25), pp. 5863-5871

159. M. Sarno, C. Cirillo, P. Ciambelli, Fluorescent and Magnetic Monodisperse Fe₃O₄ Nanoparticles // *Chemical Engineering Transactions*, 2015, Vol. 43, pp. 691-696

160. S. Rouhani, S. Haghgoo, A Novel Fluorescence Nanosensor Based on 1,8-Naphthalimide-Thiophene Doped Silica Nanoparticles, and Its Application to the Determination of Methamphetamine // *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2015, Vol. 209, pp. 957-965

161. E Sun, L Josephson, and R Weissleder, “Clickable” Nanoparticles for Targeted Imaging // *Molecular Imaging: Official Journal of the Society for Molecular Imaging*, 2006, Vol. 5 (2), 7290.2006.00013

162. Метод получения меченных флуоресцеином декстранов полиальдегид декстранов, В.С. Медведев, А.В. Троицкий, Е.П. Гуляева, Н.С. Зайцева, В.А. Шкурупий, В.Н. Беляев // *Вестник новых медицинских технологий*, Т. XIX, № 1, 2012, стр. 104-106

163. S. Prigent-Richard, M. Cansell, J. Vassy at al., Fluorescent and Radiolabeling of Polysaccharides: Binding and Internalization Experiments on Vascular Cells // *Journal of Biomedical Materials Research*, 1998, Vol. 40 (2), pp. 275-281

164. S. Pirillo, L. Cornaglia, M.L. Ferreira, E.H. Rueda, Removal of Fluorescein using different iron oxides as adsorbents: Effect of pH // *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, Vol. 71, pp. 636–643

165. R.E. Bailey, A.M. Smith, S. Nie, Quantum dots in biology and medicine // *Physica E*, 2004, Vol. 25, pp. 1 – 12.

166. K. Daneshvara, B. Dogan, Application of quantum dots as a fluorescent-penetrant for weld crack detection // *Materials at high temperatures*, 2010, Vol. 27(3), pp. 179–182

167. C. Hao, G. Xu, Y. Feng et al., Fluorescence quenching study on the interaction of ferroferric oxide nanoparticles with bovine serum albumin // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, Vol. 184, pp. 191–197

168. X.-L. Du, H.-Sh. Zhang, Y.-H. Deng, H. Wang, Design and synthesis of a novel fluorescent reagent, 6-oxy-(ethylpiperazine)-9-(2-methoxycarbonyl) fluorescein, for carboxylic acids and its application in food samples using high-performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*, 2008, Vol. 1178, pp. 92–100

169. А.Ф. Уэллс, (Пер. с англ. В.А. Долгих и др.) Структурная неорганическая химия в 3 т. Т. 2 - Москва: Мир, 1987, С. 696.
170. Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова, Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. МИТОМ. 2000, № 8. С.16-19.
171. S. Wanga, J. Tang, H. Zhao, J. Wana, K. Chen. Synthesis of magnetite–silica core–shell nanoparticles via direct silicon oxidation // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, Vol. 432, pp. 43–46.
172. R. V. Ferreira, I. L. S. Pereira, L. C. D. Cavalcante, et al, Synthesis and characterization of silica-coated nanoparticles of magnetite // *Hyperfine Interact*, 2010, Vol. 195, pp. 265–274.
173. M. Ristic, T. Fujii, H. Hashimoto, et al, A novel route in the synthesis of magnetite nanoparticles // *Materials Letters*, 2013, Vol. 100, pp. 93-97.
174. B. Kalska-Szostko, D. Satula, W. Olszewski, Mossbauer spectroscopy studies of the magnetic properties of ferrite nanoparticles // *Current Applied Physics*, 2015, Vol. 15, pp. 226-231.
175. С.В. Салихов, А.Г. Савченко, И.С. Гребенников, Е.В. Юртов, Фазовый состав и структура нанопорошков оксидов железа, полученных химическими методами. Известия РАН, Серия физическая, 2015, Т.79, №9, С.1252-1259.
176. W. Kim, C.Y. Suh, S.W. Cho Roh et al, A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique // *Talanta*, 2012, Vol. 94, pp. 348–352.
177. G.M. Costa, E. Grave, P.M. Bakker, R.E. Vandenberghe, Influence of nonstoichiometry and the presence of maghemite on the Mössbauer spectrum of magnetite // *Clays and Clay Minerals*, 1995, Vol. 43(6), pp. 656-668.
178. C. Cannas, G. Concasa, F. Congiua, et al. Mössbauer investigation of γ -Fe₂O₃ nanocrystals in silica matrix prepared by the sol-gel method // *Z. Naturforsch*, 2002, Vol. 57a, pp. 154-158.

179. W. Kündig, R.S. Hargrove, Electron hopping in magnetite // *Solid State Communications*, 1969, Vol. 7 (1), pp. 223-227.

180. В.И. Николаев, А.М. Шипилин, И.Н. Захарова, Об оценке наночастиц с помощью эффекта Мессбауэра // *Физика твердого тела*, 2001, том 43, выпуск 8, С.1455-1457.

181. В.И. Николаев, В.С. Русаков, Мессбауэровские исследования ферритов. // М: Изд-во Моск. Ун-та. 1985. 224с.

182. K. Volenik., V. Seberini, J.. Neid, A Mössbauer and X-ray diffraction study of nonstoichiometry in magnetite // *Czech. J. Phys. B.*, 1975, Vol. 25, P.1063

183. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер, Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных // – Пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний 2006. – 438 с.: ил. – (Методы в химии)

184. V.T. Binh, S.T. Purcell, V. Semet, F. Feschet, Nanotips and nanomagnetism // *Appl Surf Sci*, 1998, Vol. 130–132, pp. 803–814.

185. П.П. Горбик, В.Н. Мищенко, Н.В. Абрамов, Д.Г. Усов, Ю.Н. Трощенко, Магнитные свойства наночастиц Fe_3O_4 , полученные жидко- и твердофазным синтезом // *Поверхность*, 2009, Выпуск 1(16).