

## ПОЛУЧЕНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

**Хабибуллин В. Р.**

младший научный сотрудник лаборатории магнитных и эластомерных материалов и композитов АО ГНЦ «ГНИИХТЭОС»

**Степанов Г. В.**

начальник лаборатории магнитных и эластомерных материалов и композитов АО ГНЦ «ГНИИХТЭОС»

***Аннотация:** В работе проводится получение магнитных наночастиц магнетита с размером 30-40 нм, модификация поверхности полиэлектролитами и углеродом методом гидротермальной карбонизации. Изучались магнитные свойства полученных продуктов, дзета-потенциал, размер. Было установлено, что с увеличением глюкозы (покрытие углеродом) в реакционной среде намагниченность насыщения уменьшается. В то же время отмечается хорошая стабильность дисперсии на основе МНЧ-полиэлектролит во времени*

***Ключевые слова:** магнитные наночастицы, полиэлектролиты, углерод, гидротермальная карбонизация, магнитные свойства*

## SYNTHESIS AND MODIFICATION OF MAGNETIC NANOPARTICLES OF MAGNETITE

**Khabibullin V.R.**

Junior Researcher, Laboratory of Magnetic and Elastomeric Materials and Composites, JSC State Research Center "GNIICHTEOS"

**Stepanov G.V.**

Head of the Laboratory of Magnetic and Elastomeric Materials and Composites, JSC State Research Center "GNIICHTEOS"

***Abstract:** In this work, magnetic nanoparticles of magnetite with a size of 30-40 nm are obtained, the surface is modified with polyelectrolytes and carbon by the method of hydrothermal carbonization. The magnetic properties of the obtained products, zeta potential, size were studied. It was found that an increase in glucose (carbon coverage) in the reaction medium decreases the saturation magnetization. At the same time, there is a good stability of the dispersion based on MNP-polyelectrolyte over time.*

***Key words:** magnetic nanoparticles, polyelectrolytes, carbon, hydrothermal carbonization, magnetic properties.*

Магнитные наночастицы (МНЧ) в настоящее время является популярными объектами исследований. Ведутся активные исследования применения МНЧ в медицине, электротехнике, экологии, аналитической химии, катализе [1].

Однако, при получении, наночастицы не стабильны и требуется поверхностная стабилизация. Эта проблема решается модификацией поверхности различными органическими и неорганическими веществами. Хорошими модификаторами являются ПАВы, Олеиновая и Лимонная кислоты, кремнийорганические соединения [2]. Большое внимание приковано к полиэлектролитам (ПЭ). В литературе, к настоящему времени, описаны результаты по покрытию наночастиц полиэтиленимином (ПЭИ), полиакриламидом или полиакриловой кислотой (ПАК), полистиролсульфонатом (ПСС) [3-5] Также идет развитие направления по созданию на поверхность МНЧ углеродного слоя методом гидротермальной карбонизацией.

В настоящей работе проводится получение МНЧ магнетита с размерами 30-40 нм, модификация поверхности полистиролсульфонатом (ПСС), полиэтиленимином (ПЭИ) и углеродом. Исследованы магнитные свойства полученных композитов.

Получение МНЧ  $Fe_3O_4$  проводили методом соосаждения солей железа в инертной атмосфере при температуре 60 °С. После синтеза, дисперсия промывалась несколько раз водой и спиртом. Покрытие полиэлектролитами проводилось путем смешивания дисперсии МНЧ с раствором полиэлектролита (ПСС и ПЭИ). После смесь обрабатывалась в УЗ ультразвуковой ванне (УЗ) 10 минут и перемешивалась в течение 24 часов. На заключительном этапе дисперсию промывали несколько раз водой и спиртом. Полученны образцы: « $Fe_3O_4/ПСС$ » и « $Fe_3O_4/ПЭИ$ ».

Покрытие углеродом проводилось по следующей технологии. Вкратце, В 25 мл пропиленгликоля растворяли сахарид и смешивали с МНЧ в разном соотношении. Далее смесь перемешивалась в течении 2 часов, а после обрабатывалась УЗ 20 мин. Затем приготовленную дисперсию переносили количественно в автоклав на 180 °С. Термостатирование проводилось в течение 3-18 часов. После термостатирования дисперсия остужалась и промывалась несколько раз водой и спиртом с применением центрифуги. Образец « $Fe_3O_4/C$ »

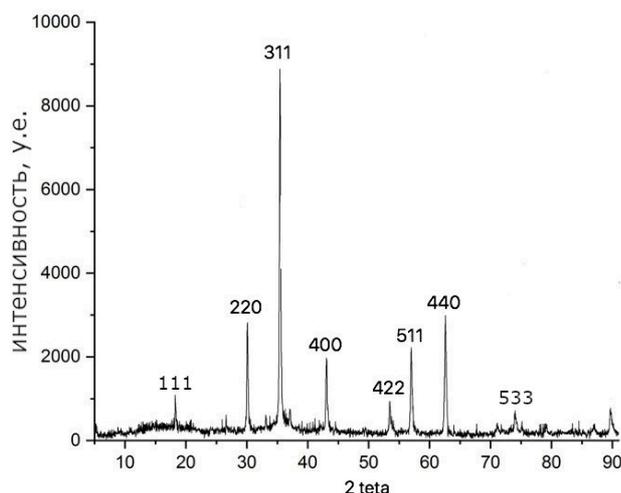


Рис 1. Рентгенограмма наночастиц магнетита

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что получаемые в ходе синтеза наночастицы являются магнетитом (рис. 1). Анализ сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) подтвердил, что полученные частицы имеют сферическую форму со средним размером 30-40 нм. Подтверждение покрытия МНЧ модификаторами проводилось методом ИК-Фурье спектроскопии.

Далее проводилось измерение дзета-потенциала и намагниченности насыщения ( $M_s$ ). В табл. 1. представлены измерения  $M_s$ , дзета-потенциала ( $\zeta$ ) и среднего

гидродинамического размера измеренного методом динамического рассеивания света (ДРС).

Таблица 1. Свойства МНЧ покрытых различными модификаторами.

Образец	Ms, emu/g	ζ, мВ
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	77,7	+5,1
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / ПСС	71,1	-52,0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / ПЭИ	70,5	+53,0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C (Глюкоза 1:1)	60,8	-22,0

Было установлено, что чистый магнетит со временем изменяет свои свойства, вследствие окислительных процессов на поверхности. Наблюдается уменьшение значения дзета-потенциала в течении трех недель и увеличение размера (d) (табл. 2).

Таблица 2. Изменение свойств водной дисперсии чистого Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> со временем

Время, день	Ms, emu/g	ζ, мВ	d, нм (ДРС)
1	77,7	-31,5	2100
7		-11,5	2930
21		-10,0	3450

Дзета-потенциал у неприкрытого магнетита составляет +5,1 мВ, в то время как у покрытых углеродом лежит в среднем -22 мВ (табл. 1), что указывает на функциональные группы органической природы (карбоксильная, карбонильная) на поверхности.

Как было установлено при увеличении соотношения МНЧ-Глюкоза Ms образцов уменьшался, что свидетельствует об увеличении толщины поверхностного слоя (рис. 2).

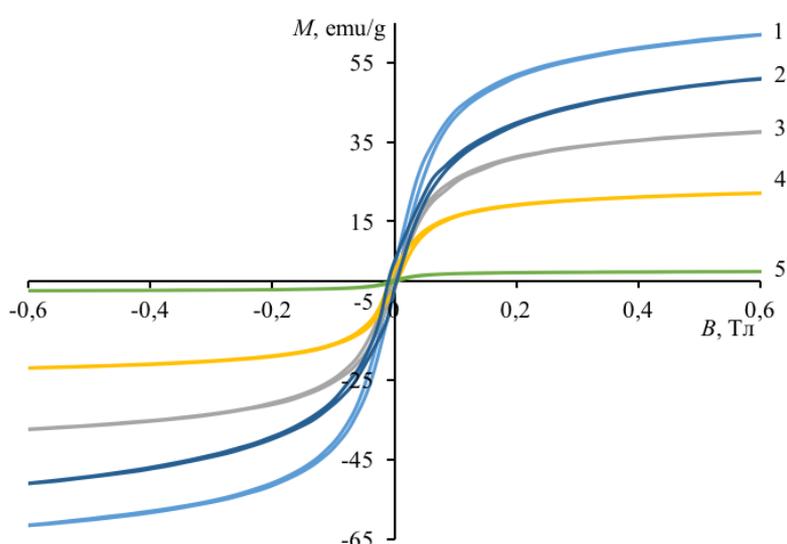


Рис 2. Кривые намагниченности: (1) – чистый МНЧ; МНЧ покрытые разным количеством глюкозы: (2) – 0,5 г, (3) – 1,0 г, (4) – 2,0 г, (5) – 5,0 г,

В течение 10 дней после покрытия углеродом у образцов наблюдается уменьшение значения дзета-потенциала. Такая активность, как мы думаем, является признаком окислительных процессов на поверхности частицы. При этом уменьшение  $\zeta$ -потенциала не привело к снижению стабильности частиц в дисперсии и увеличению агрегации между зернами, что указывает на стабильный размер частиц во времени (1 месяц).

Таким образом можно сделать следующие выводы. В работе были успешно получены и изучены наночастицы магнетита, покрытые полиэлектролитами. Методом гидротермальной карбонизации было проведено покрытие МНЧ углеродом. В ходе исследований было подтверждено, что непокрытый магнетит является нестабильным объектом. Покрытие ПЭ было подтверждено методом ИК-Фурье спектроскопией, а также изменением дзета-потенциала, и уменьшением намагниченности насыщения. В ходе исследований было установлено, что с увеличением концентрации Глюкозы в реакционной среде при покрытии по методу гидротермальной карбонизации увеличивается толщина слоя МНЧ, уменьшается Ms. Важной задачей в дальнейшем является оптимизация точных соотношений МНЧ-глюкоза для получения магнитных наполнителей **как для магнитных композитов на основе каучуков**, так и для широкого спектра пользования.

Работа поддержана РФФИ №19-53-12039

#### Список использованных источников

1. Liu S., Yu. B., Wang S., Shen Y., Cong H. Preparation, surface functionalization and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles // Adv. Colloid. Interface. Sci. - 2020.- V. 281. -102165 p.
2. Bahrami A., Delshadi R., Jafari S. M. Active delivery of antimicrobial nanoparticles into microbial cells through surface functionalization strategies // Trends in Food Science & Technology. – 2020. – V.99. – 217p.
3. Narayanasamy K. K., Cruz-Acuna M., Rinaldi C., Everett J., Dobson J., Telling N. D. Alternating current (AC) susceptibility as a particle-focused probe of coating and clustering behaviour in magnetic nanoparticle suspensions // J. Colloid. Interface. Sci. – 2018. – V.532. – 536 p.
4. Peng J., Zou F., Liu L., Tang L., Yu L., Chen W., Liu H., Tang J., Wu L. Preparation and characterization of PEG-PEI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-magnetic fluid by co-precipitation method // TNMSC – 2008. – V.18. – 393 p.
5. Lee H.-Y., Rwei S.-P., Wang L., Chen P.-H., Preparation and characterization of core-shell polyaniline-polystyrene sulfonate@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // Mater. Chem. Phys. – 2008. – V.112. – 805 p.