

МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ Fe_3O_4

Л.С. Семко, С.В. Хуторной, Н.В. Абрамов, П.П. Горбик,
Л.С. Дзюбенко, Е.И. Оранская

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина e-mail, sergiyhutornyy@gmail.com*

Проведена стабилизация частиц магнетита олеатом натрия, изготовлены магнитные жидкости и изучены их магнитные свойства. С использованием магнитных жидкостей разработана методика получения магнитоуправляемых наноконкомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ с повышенной удельной поверхностью (до $400 \text{ м}^2/\text{г}$). Исследована структура и магнитные свойства этих наноконкомпозитов. Показано, что использование олеата натрия как добавки в процессе синтеза конкомпозитов привело к значительному увеличению их поверхности по сравнению с немодифицированным магнетитом, а также с аналогичными образцами, при получении которых олеат натрия не использовался. Для конкомпозита, содержащего $0,5 \text{ г SiO}_2$ на 1 г магнетита, удельная намагниченность насыщения составляет $3,66 \text{ мкТл}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$, а $H_c = 6,2 \text{ кА/м}$.

Введение

Магнитные жидкости (МЖ) представляют собой коллоидные растворы твердых магнитных частиц в жидкости. В качестве магнитных конпонентов дисперсной фазы используются оксиды железа (магнетит (Fe_3O_4), маггемит), а также магнитные ферриты марганца, кобальта, никеля и магния. Типичными жидкостями-носителями являются углеводороды, вода, фторуглеводороды, эфиры [1, 2]. Важнейшей стадией при синтезе МЖ является стабилизация магнитных частиц в жидкости. В качестве стабилизирующего агента могут быть использованы поверхностно-активные вещества (ПАВ) или полимеры. При выборе ПАВ следует учитывать совместимость конпонентов, концентрацию магнитной фазы, размер частиц, толщину сольватной оболочки, условия эксплуатации магнитной жидкости (температуру, процессы вибрации), а также магнитные характеристики феррофазы.

МЖ используются для создания перспективных долговечных и надёжных герметизаторов, экономичных узлов трения, устройств, устойчивых к вибрации; муфт скольжения, средств очистки от загрязнений и обогащения полезных ископаемых, создания принципиально новых конструкций и технологий [2]. В последнее время МЖ нашли применение в биологии, медицине, а также для создания магнитоуправляемых наноконкомпозитов, адсорбентов, иммуносорбентов [3–5]. Известно применение магнитных жидкостей и наноконкомпозитов на основе магнетита для получения рентгеноконтрастных композиций и фармакологических веществ, управляемых магнитным полем, для транспорта лекарственных средств по кровеносным сосудам и удержанию их в заданном месте в живом организме с помощью магнитного поля, обеспечения устойчивого тромбообразования, разработке магнитных супрамолекулярных комплексов, нанороботов для лечения рака и др. [5–8].

Ранее [9, 16] нами уже проводились работы по получению и исследованию МЖ, предложено несколько способов их изготовления. При этом наряду с применением традиционной технологии, например использованием для стабилизации частиц магнетита олеата натрия, предложено ряд новых перспективных способов изготовления МЖ. Так, для стабилизации магнетита в жидкой среде использовали фосфатно-

лимоннокислый буфер ($\text{pH} = 4$), ПАВ, а также полимеры (декстран, желатину, ПВС и ПВП). Следует отметить, что способы изготовления магнитных жидкостей в органических растворителях известны, тем не менее, методики получения стабилизированных ферроколлоидов и магнитоуправляемых нанокомпозитов зависят от условий их эксплуатации, что обуславливает необходимость их специальной разработки. Перспективными нанокомпозитами для адсорбентов и иммуносорбентов являются магнетит/диоксид кремния ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) [3–8]. Однако поверхность таких материалов не пористая и удельная поверхность их обычно составляет 60–120 м²/г. Поэтому для повышения адсорбционной ёмкости композитов их поверхность следует увеличить за счёт образования пор. При этом в процессе синтеза композита целесообразно использовать добавки (растворители, поверхностно-активные вещества (ПАВ), полимеры) или темплаты, которые удаляются при его термообработке и промывке. В настоящее время опубликовано множество работ, посвящённых увеличению поверхности частиц кремнезёма [10, 11]. Тем не менее, процессы модифицирования поверхности магнетита SiO_2 в присутствии добавок изучены недостаточно. Кроме того, некорректное проведение синтеза может привести к окислению магнетита и потере его магнитных свойств. В связи с этим представляло интерес провести синтез нанокомпозитов типа $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ с использованием МЖ, включающих олеат натрия, и исследовать свойства полученных материалов. Выбор этого поверхностно-активного вещества обусловлен низкой стоимостью и известностью его для использования при стабилизации частиц магнетита при создании магнитных жидкостей.

Цель данной работы – синтез нанокристаллических частиц магнетита, получение и исследование МЖ, а также нанокомпозитов на их основе ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$).

Экспериментальная часть

Объектами исследования в данной работе является нанокристаллический магнетит, МЖ и композиты на основе магнетита типа $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Синтез магнетита с нанокристаллической структурой его частиц детально описан нами в [12, 16]. Для его получения использовали реакцию быстрого осаждения в избытке водного раствора аммиака смеси солей двух- и трёхвалентного железа в щелочной среде. Изготовление МЖ проводили путём тщательного перемешивания влажного магнетита с олеатом натрия ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$) при температуре 40 °С с последующим добавлением дистиллированной воды. Полученные магнитные жидкости использовали для изготовления композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$. В качестве прекурсора для формирования слоя SiO_2 на поверхности магнетита был выбран тетраэтоксилсилан (ТЭОС). Такой выбор обусловлен тем, что ТЭОС не даёт остаточных примесей после проведения синтеза

Синтез нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ включает несколько стадий: предварительный гидролиз ТЭОС в растворе этанола и воды, смешивание продуктов предварительного гидролиза с МЖ в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2, сушку, термообработку и промывку. При этом использовали методики золь-гель технологии [13]. Для перехода золя продуктов гидролиза в гель при диспергировании их с МЖ добавляли раствор аммиака. Для получения ксерогеля проводили сушку геля в сушильном шкафу 6–10 ч. при температуре 80 °С, а затем при 120 °С. Для осуществления окончательной полимеризации ТЕОС, удаления олеата натрия и побочных продуктов синтеза, а также для последующего процесса разрушения покрытия полимера до $(\text{SiO}_2)_x$ ($x < 7$) [13, 18] проводили термообработку полученного порошка в инертной атмосфере до 500 °С и выдерживали при этой температуре 2 ч. Использование инертной атмосферы при термообработке препятствует окислению магнетита при повышенных температурах. Содержание SiO_2 на поверхности 1 г магнетита изменяли от 0 до 0,5 г; соотношение SiO_2 : олеат натрия варьировали от 0,3 : 0,2 до 0,5 : 0,2 на 1 г Fe_3O_4 .

Процессы гидролиза ТЭОС ранее обсуждались нами в [8, 18]. Известно [13], что эти процессы протекают со значительно большей скоростью в кислой среде по сравнению с нейтральной. Однако для предотвращения взаимодействия магнетита с кислотой синтез проводили в слабо щелочной среде в присутствии ионов аммония (NH_4^+). В соответствии с разработанной нами методикой для расчёта количества продуктов синтеза весь процесс гидролиза, поликонденсации и разрушения полимера можно условно выразить двумя уравнениями:



где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$. Однако эти уравнения не отражают образования промежуточных продуктов синтеза. В действительности процессы гидролиза происходят значительно сложнее с образованием сначала $\text{HOSi(C}_2\text{H}_5)_3$, затем димеров, тетрамеров и т.д. [13]. Для формирования развитой пространственной сетки SiO_2 на поверхности магнетита для гидролиза 1 моль ТЭОС брали 5 моль H_2O .

Удельную поверхность исходного Fe_3O_4 и образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ определяли по адсорбции азота (метод БЭТ) на приборе "Kelvin-1042" (Costech International Instruments). Для оценки среднего размера частиц магнетита и его кластеров, а также для исследования структуры полученных наноматериалов использовали оптическую и электронную микроскопию. Средний размер кристаллитов магнетита определяли, используя рентгеноструктурный анализ. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении кобальтового анода ($\lambda = 0,179021$ нм) с графитовым монохроматором в отраженном пучке и геометрией съёмки по Бреггу–Брентано [14]. Для идентификации слоя SiO_2 в нанокompозите использовали ИК-Фурье спектроскопию. Исследования нанокompозитов проводили на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы Thermo Nicolet (США) в диапазоне частот (ν) $400\text{--}4000$ см^{-1} .

Для исследования магнитных свойств МЖ, порошков магнетита и нанокompозитов на его основе использовали вибрационный магнитометр. Частота и амплитуда вибрации образца задавались генератором колебаний и усилителем низкой частоты. Измерения проводились на частоте 228 Гц при комнатной температуре. Образцы МЖ и сухие размагниченные порошки магнетита и нанокompозитов помещали в цилиндрические ячейки из немагнитного материала диаметром 0,2 см и длиной 2 см. Методика измерений описана в [12, 16]. На основе экспериментальных результатов строили циклические зависимости значений удельной намагниченности насыщения (σ) образцов от напряжённости магнитного поля (H) – петли гистерезиса. Используя эти зависимости, определяли следующие магнитные характеристики порошков магнетита и нанокompозитов: намагиченность насыщения (M_s), удельную намагиченность насыщения (σ_s), остаточную удельную намагиченность (σ_r) и коэрцитивную силу (H_c).

Для изучения процессов превращения, которые происходят в структуре нанокompозитов при их термообработке, использовали метод термографии (дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ)). Кривые ДТА, потери массы (ТГ) и скорости потери массы (ДТГ) регистрировали на дериватографе Q-1500Д фирмы MOM (Будапешт) в интервале температур $20\text{--}1000$ $^\circ\text{C}$ при скорости нагревания 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Навеска веществ составляла $0,5\text{--}0,7$ г. Для характеристики процессов, происходящих при термографических исследованиях, вводили следующие обозначения: T_K – температура Кюри ($^\circ\text{C}$), m_1 , m_2 – масса образца начальная и при определённой температуре соответственно, Δm – изменение массы образца, $\Delta m = m_1 - m_2$, $\Delta m/m_1$ – относительное значение изменения массы образца (%).

Результаты и их обсуждение

С помощью указанных методов было установлено, что полученные порошки нанокристаллического магнетита имеют следующие характеристики: средний размер нанокристаллитов – 10-13 нм. Результаты по изучению их поверхности свидетельствуют о том, что при повышении содержания SiO_2 от 0 до 0,5 г (на 1 г магнетита) на поверхности нанокомпозитов, синтезированных с использованием олеата натрия, удельная поверхность увеличивается от $99 \text{ м}^2/\text{г}$ (для немодифицированного магнетита) до $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Для образцов такого же состава, но полученных без этого ПАВ, удельная поверхность составляет только $130 \text{ м}^2/\text{г}$. Наибольшее значение удельной поверхности композитов достигнуто при соотношении SiO_2 к олеату натрия 0,5:0,2. Таким образом, использование олеата натрия в МЖ в процессе синтеза композитов привело к значительному увеличению их поверхности по сравнению с немодифицированным магнетитом, а также с аналогичными образцами, при получении которых олеат натрия не использовался [8, 18]. По-видимому, после удаления олеата натрия при термообработке композиции увеличение удельной поверхности нанокомпозитов происходит за счёт повышения их пористости.

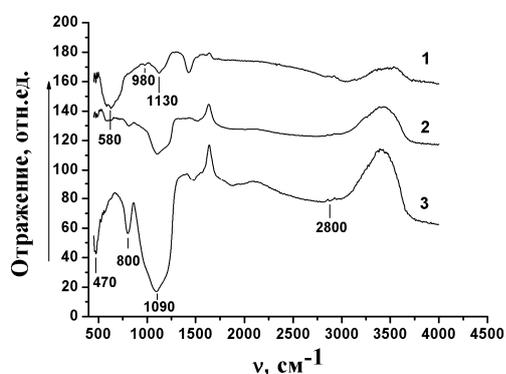


Рис. 1. ИК Фурье спектры магнетита и нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, полученного из МЖ. Содержание SiO_2 в нанокомпозите на 1 г магнетита: 1 – 0 г; 2 – 0,3 г; 3 – 0,5 г.

Наличие внешнего покрытия SiO_2 в разработанных нанокомпозитах, полученных с использованием МЖ, подтверждено методом ИК-Фурье спектроскопии. Например, при содержании оксида кремния 0,5 г на 1 г магнетита (рис. 1) наблюдаются полосы поглощения (ПП) 1090 и 800 см^{-1} , соответствующие SiO_2 . Согласно литературным данным ПП 1090 , 800 , 470 см^{-1} принадлежат связям Si-O-Si в кремнезёме, 980 см^{-1} – валентные колебания связей Si-O в группе Si-OX (X – в большинстве случаев H или Me). Кроме этих ПП присутствует также диффузная ПП в области $2800 - 3600 \text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями гидроксильных групп воды в жидкой фазе, связанной с поверхностью оксидов [17]. Более детально ИК-Фурье спектры аналогичных нанокомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ обсуждались в [8, 12, 18].

Сопоставление ПП спектров нанокомпозитов, полученных с применением олеата натрия (рис.1) и без его использования, показало, что полученные спектры практически идентичны и полос, принадлежащих продуктам термодеструкции олеата натрия не обнаружено.

Для уточнения температурного процесса термообработки при формировании нанокомпозитов при разработке технологического режима их получения целесообразно проанализировать данные термографических исследований (рис. 2). Ранее при изучении процессов превращений, происходящих в нанокристаллическом магнетите при его нагревании до температуры $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, нами было установлено [16], что нагревание и выдержка на воздухе в области температур $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к существенным

изменениям в его структуре (разрушению кристаллической решётки, окислению), а также превращению в слабый ферромагнетик α -Fe₂O₃. При этом наблюдается потеря его магнитных свойств.

На основе данных ДТА и термогравиметрического анализа, касающихся превращений, происходящих в структуре нанокомпозитов Fe₃O₄/SiO₂ (рис. 2), установлено, что на кривой ДТА чётко проявляется эндотермический эффект с минимумом при T=120°C. Этот эффект, как и для немодифицированного магнетита, соответствует потере физически адсорбированной воды [8, 16, 18]. При дальнейшем повышении температуры существенных изменений на кривых ДТА и ДТГ не наблюдается в связи с тем, что процессы гидролиза и конденсации ТЭОС в образцах нанокомпозитов закончиваются до проведения этих исследований. При нагревания образца в печи дериватографа от 20 до 1000°C значение потери массы ($\Delta m/m_1$) составляет лишь 4,40 %. Значительная часть массы теряется при нагревании от начальной температуры до 180°C ($\Delta m/m_1 = 3,16\%$). При повышении температуры (T > 200°C) происходит дегидроксилирование поверхности нанокомпозитов. Но при нагревании от 180 до 1000 °C теряется только 1,24% от общего значения начальной массы. Низкие значения потери массы дают возможность предположить, что для образцов процессы гидролиза ТЭОС, поликонденсации и разрушения полимерного покрытия (SiO₂)_x заканчиваются до температуры термообработки (400°C) и на поверхности нанокомпозита не остаётся существенных примесей.

При формировании нанокомпозитов с использованием МЖ необходимо было повысить температуру термообработки до 450°C для удаления олеата натрия из композиции. Перед проведением термографических исследований образец после термообработки был промыт водой и ацетоном и высушен при 120°C. Как видно из (рис. 2 б) выдержка при этой температуре в течении 2 часов в инертной атмосфере недостаточна для полного удаления продуктов термодеструкции олеата натрия. Так, начиная с температуры 30°C происходит потеря массы нанокомпозита. Нагревание в печи дериватографа от 30 до 290°C приводит к небольшому значению относительной потери массы (до 1,55%). В области температур от 290 до 480°C наблюдается значительный экзотермический эффект, связанный с окислительными процессами и термодеструкцией олеата натрия. Максимальное значение экзотермического эффекта и максимальная скорость потери массы образца происходит при T = 419 °C, при этом этот эффект сопровождается ощутимой потерей массы ($\Delta m/m_1 = 4,32\%$). Дальнейшее повышение температуры от 480 до 1000°C приводит к незначительным потерям ($\Delta m/m_1 = 0,19\%$), в то время как относительное значение общей потери массы при нагревании от 30 до 1000°C составляет 6,09 %.

В связи с тем, что термообработка и выдержка образца при температуре 450 °C не привела к полному удалению олеата натрия этот образец был подвергнут дополнительно нагреванию до T = 500 °C и выдержан при этой температуре 2 часа. Анализ термограмм (рис. 2 в) свидетельствует об отсутствии экзотермических эффектов на кривой ДТА и областей резкого снижения массы образца (кривая ТГ). Относительное значение общей потери массы в исследуемом интервале температур (от 23 до 1000 °C) составляет 1,50 %. При этом значительная доля этой величины приходится на область низких температур, и, наиболее вероятно, связана с удалением воды в процессе нагревания образца.

Следует отметить, что после окончания основных процессов термодеструкции олеата натрия на кривых ДТА (рис. 2 б, в) при температурах, превышающих 500 °C, наблюдается несколько перегибов. По литературным данным в интервале температур 550 – 600°C может находиться точка Кюри (переход второго рода), выше которой магнетит теряет ферромагнитные свойства [15]. Однако этот переход (T_к) на термограммах чётко не проявляется.

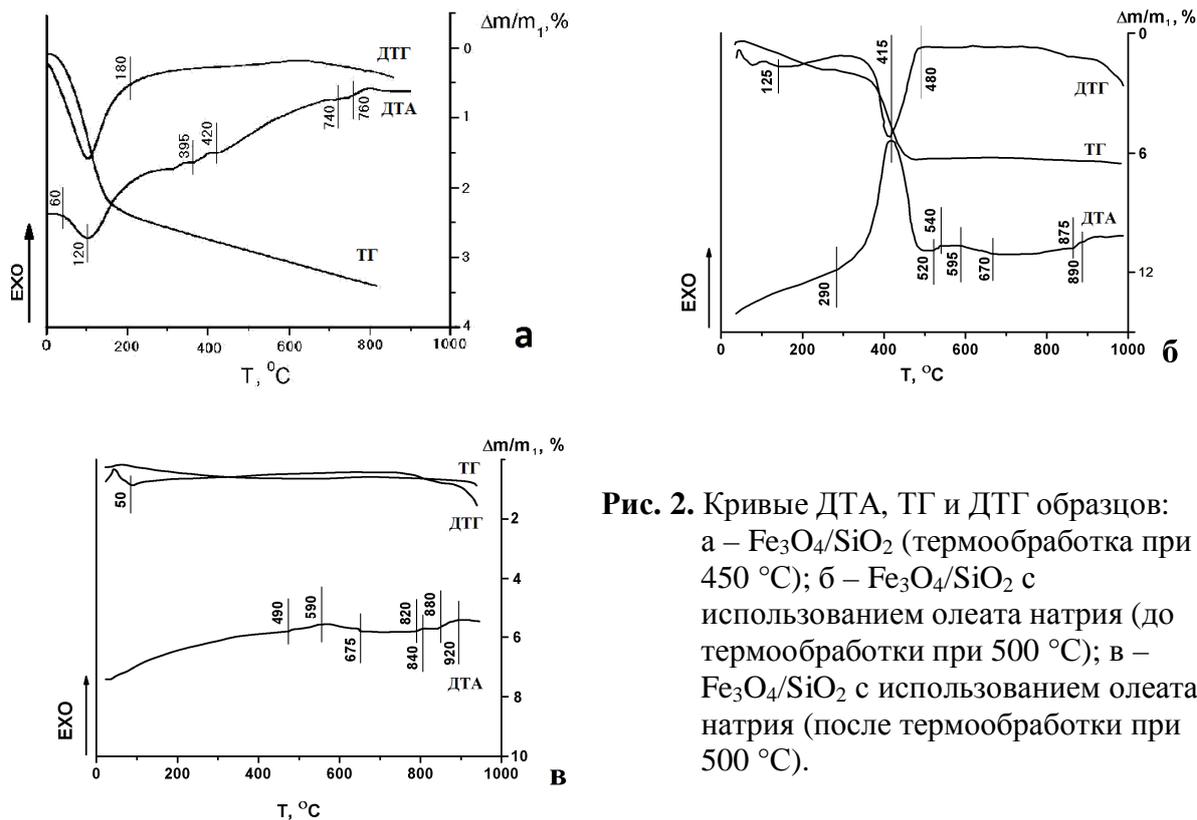


Рис. 2. Кривые ДТА, ТГ и ДТГ образцов: а – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (термообработка при $450\text{ }^\circ\text{C}$); б – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ с использованием олеата натрия (до термообработки при $500\text{ }^\circ\text{C}$); в – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ с использованием олеата натрия (после термообработки при $500\text{ }^\circ\text{C}$).

Представляло интерес выяснить, влияет ли термообработка нанокompозитов на структуру магнетита в их ядре. Для этого использовали данные рентгенофазового анализа и результаты исследования магнитных характеристик полученных композитов. Ранее с помощью данных рентгенофазового анализа было установлено, что при термообработке $400\text{--}470\text{ }^\circ\text{C}$ даже в атмосфере аргона происходит разложение магнетита и образование немагнитной фракции $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15, 16].

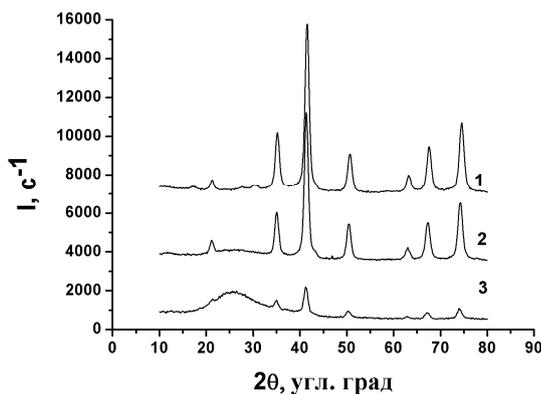


Рис. 3. Дифрактограммы магнетита и образцов нанокompозитов, полученных из МЖ. Содержание SiO_2 в нанокompозите на 1 г магнетита: 1 – 0 г; 2 – 0,3 г; 3 – 0,5 г.

В отличие от немодифицированного магнетита в порошках нанокompозитов, содержащих SiO_2 в количестве 0,3 – 0,5 г на 1 г магнетита, полученных как с использованием олеата натрия так и без него, выдержанных при температуре $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$, фракция $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не наблюдалась (рис. 3). Так, на дифрактограммах нетермообработанного магнетита и нанокompозитов, выдержанных при $500\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2), наблюдаются пики (при $2\theta = 25,0; 35,1; 41,2; 50,3; 62,9; 67,1; 47,0$ с межплоскостными

расстояниями 0,414; 0,297; 0,254; 0,211; 0,172; 0,162; 0,149 нм), которые отвечают кристаллической фазе магнетита Fe_3O_4 (JCPDS № 19-629) с кубической сингонией. Таким образом, рентгеноструктурный анализ всех полученных образцов показал, что в процессе синтеза МЖ и нанокомпозитов изменений в структуре магнетита не происходит. Средний размер кристаллитов магнетита, рассчитанных по формуле Шеррера, составляет 10 – 13 нм. Следует отметить, что на полученных дифрактограммах рефлексов, характерных для кристаллической решётки SiO_2 , не было выявлено. О присутствии оксида кремния в исследуемых образцах свидетельствует уменьшение интенсивности рефлексов Fe_3O_4 . Наиболее существенно это проявляется для образца с наибольшим содержанием SiO_2 (рис. 2, дифрактограмма 3). Вид дифрактограммы свидетельствует о присутствии в нанокомпозите кремнезёма в аморфном состоянии. Однако пиков соответствующих упорядоченной структуре слоя SiO_2 не наблюдается, что говорит об образовании аморфной фазы, не имеющей мезопористой структуры.

Полученные результаты позволяют сделать предположение, что для вышеупомянутых образцов покрытие модификатора является сплошным. Расчёты показали, что минимальная толщина слоя, который полностью покрывает частицы магнетита, обеспечивается модифицированием 0,15–0,2 г SiO_2 на 1 г поверхности магнетита, а именно, 1,5–2 мг на 1 м^2 магнетита.

На основании анализа экспериментальных данных установлено, что оптимальный температурный режим термообработки полученных нанокомпозитов составляет 500°C и выдерживание в инертной атмосфере 2 ч. при такой температуре не приводит к окислению магнетита в нанокомпозитах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Такие условия термообработки создают возможность для полного удаления олеата натрия, а вышеуказанная толщина слоя SiO_2 предохраняет магнетит от окисления.

На рис. 4 приведены типичные петли гистерезиса исследованных МЖ (а) и сухой дисперсной фазы магнетита, покрытого олеатом натрия, после удаления воды (б). Как видно из рис. 4 б, для образцов высушенной МЖ, наблюдается узкая петля гистерезиса, а для магнитного коллоида петля схлопывается и гистерезис практически отсутствует. При этом для образцов МЖ величина удельной намагниченности насыщения (σ_s) имеет малые значения, а остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила (H_c) практически равны 0. Следует отметить, что вопреки своему названию МЖ не являются в полном смысле магнитным веществом, а обладают свойством намагничивания. Так, например, частицы магнетита, входящего в состав МЖ находятся в наноразмерной области и близки к однодоменным. В связи с тепловым движением частиц магнитный момент единицы объёма жидкости (её намагниченность) равен нулю и только под воздействием магнитного поля происходит намагничивание.

При рассмотрении магнитных свойств нанокристаллического магнетита и термообработанных нанокомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, полученных с использованием МЖ с олеатом натрия, следует отметить, что для всех образцов характерны узкие петли гистерезиса, что свидетельствует о низких потерях энергии при перемагничивании образцов. Такие петли гистерезиса типичны для нанокристаллических материалов [12, 16, 19].

Анализ влияния массы покрытия SiO_2 на поверхности магнетита на магнитные свойства нанокомпозитов показывает, что увеличение массы покрытия от 0 до 0,5 г на 1 г магнетита приводит к уменьшению удельной намагниченности насыщения (σ_s) от 5,5 до 3,66 мкТл·м³/кг, при этом H_c находится в пределах 8,14 – 6,2 кА/м. Следует отметить, что на магнитные характеристики нанокомпозитов существенно влияют не только масса немагнитного покрытия, но и условия диспергирования и процессы термообработки.

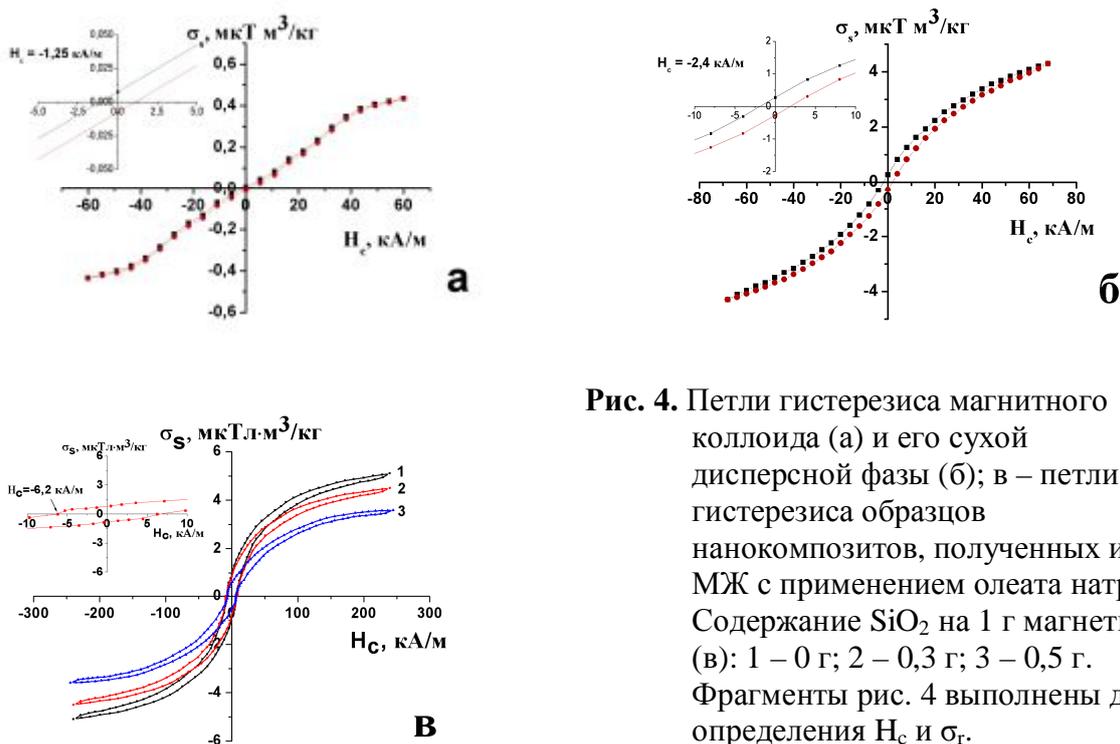


Рис. 4. Петли гистерезиса магнитного коллоида (а) и его сухой дисперсной фазы (б); в – петли гистерезиса образцов нанокомпозигов, полученных из МЖ с применением олеата натрия. Содержание SiO₂ на 1 г магнетита (в): 1 – 0 г; 2 – 0,3 г; 3 – 0,5 г. Фрагменты рис. 4 выполнены для определения H_c и σ_г.

Полученные высокодисперсные материалы в виде порошков планируется в дальнейшем использовать как адсорбенты (для антител и иммуноглобулинов), как основу для последующего формирования многослойных адсорбентов, как модельные образцы для гипертермии (при лечении опухолей). Нанокомпозигов могут быть применены также для изготовления магнитных однородных материалов технического назначения.

Выводы

На основе магнетита и олеата натрия изготовлены МЖ. С использованием ТЕОС, как модифицирующего агента, и МЖ нами разработана методика получения нанокомпозигов Fe₃O₄/SiO₂ с повышенной удельной поверхностью (до 400 м²/г). Показано, что использование олеата натрия, как добавки в процессе синтеза композигов, приводит к значительному увеличению их поверхности по сравнению с немодифицированным магнетитом, а так же с аналогичными образцами, при получении которых олеат натрия не использовался. Наибольшее значение удельной поверхности композигов достигнуто при соотношении SiO₂ к олеату натрия 2,5:1. Показано, что масса покрытия SiO₂ 1,5 – 5 мг на 1 м² поверхности магнетита повышает термическую стабильность нанокомпозигов по сравнению с немодифицированным магнетитом. Установлено, что увеличение массы покрытия от 0 до 0,5 г на 1 г магнетита приводит к уменьшению удельной намагниченности (σ_s) от 5,5 до 3,66 мкТл·м³/кг, при этом H_c находится в пределах 8,14 – 6,2 кА/м.

Литература

1. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. – Москва: Химия, 1989. – 240 с.
2. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. – Москва: Мир, 1993. – 272 с.
3. Семко Л.С., Хуторний С.В., Сторжук Л.П., Горбик П.П., Абрамов Н.В. Магнітокеровані наноструктурні матеріали та їхня взаємодія з нуклеїновими кислотами // Наноструктурное материаловедение. – 2010. – № 3. – С. 29–37.

4. Grüttner C., Teller J., Sehütt W., Westphal F., Paulke Bernd-R. Preparation and characterization of magnetic nanospheres for in vivo application // *Scientific and Chemical Applications of Magnetic Carriers*. – New-York: Plenum, 2001. – P. 53–67.
5. Горбик П.П., Петрановская А.Л., Турелик М.П. Магниточувствительные наноконкомпозиты: синтез, свойства, стратегии медикобиологического применения // *Наноматериалы и наноконкомпозиты в медицине, биологии, экологии*. – Киев: Наук. думка, 2011. – С. 188–307.
6. Рымарчук В.И., Маленков А.Г., Радкевич Л.А., Сабодаш В.М. Физические основы применения ферромагнетиков, введённых в организм // *Биофизика*. – 1990. – Т. 35, № 1. – С. 145–154.
7. Semko L.S., Gorbik P.P., Storozhuk L.P., Dubrovin I.V., Chuiko A.A. Magnet controllable magnetite-dextran nanoparticles // *Functional Materials: Abstracts of Intern. Conf.* – Ukraine, Crimea, Partenit. – 2005. – P. 273.
8. Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П., Кодубан А.М., Дзюбенко Л.С. Синтез, структура и свойства наноконкомпозитов на основе магнетита, модифицированного оксидами кремния и титана // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2007. – Вып. 13. – С. 370–396.
9. Семко Л.С., Абрамов М.В., Сторожук Л.П., Горбик П.П. Стабилизация частиц магнетита и получение магнитных жидкостей // *Всеукраїнська конф. з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні»* (Київ, 2009). – С. 257 – 259.
10. Dudarko O.A., Bakulina D.S., Zub Yu.L. Synthesis of silicas carboxyl functionality using template method // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2010. – Т. 1, № 3. – С. 258–262.
11. Ярошенко Н.А., Ильин Н.Г. Солюбилизационные композиции для темплатного синтеза мезопористых сорбентов // *Журн. прикл. химии*. – 2004. – Т. 77, Вып. 11. – С. 1787–1794.
12. Семко Л.С., Горбик П.П., Рево С.Л., Сторожук Л.П. Структура та магнітні властивості нанокристалічного магнетиту та конкомпозитів на його основі // *Вісн. Київ. ун-ту*. – 2006. – № 4. – С. 76–85.
13. Brinker C. I., Scherer C.W. *Sol-Gel Science*. – Boston: Acad. Press, 1990. – 908 p.
14. Гринье А. Рентренография кристаллов. – Москва: Физматлит, 1961. – С. 392–394.
15. Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. – Москва: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
16. Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П., Дзюбенко Л.С., Дубровін І.В., Оранська О.І., Рево С.Л. Структурні перетворення в нанокристалічному магнетиті // *Укр. хім. журн*. – 2007. – № 10. – С. 84–89.
17. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – Москва: Мир, 1969. – 514 с.
18. Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П., Дзюбенко Л.С., Дубровін І.В., Оранська О.І. Модифікування магнетиту діоксидом кремнію // *Фізика і хімія тверд. тіла*. – 2007. – № 3. – С. 526–532.
19. Shouheng Sun, Hao Zeng, David B. Robinson. Monodispersed MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Mn) Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 273–279.

**МАГНІТНІ РІДИНИ ТА НАНОКОМПОЗИТИ
НА ОСНОВІ Fe₃O₄**

**Л.С. Семко, С.В. Хуторний, В.В. Абрамов, П.П. Горбик,
Л.С. Дзюбенко, О.І. Оранська**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, sergiyhutornyy@gmail.com*

Проведено стабілізацію частинок магнетиту олеатом натрію, виготовлено магнітні рідини та вивчено їх магнітні характеристики. З використанням магнітних рідин розроблено методику отримання магнітокерованих наноконкомпозитів Fe₃O₄/SiO₂ з підвищеною питомою поверхнею (до 400 м²/г). Досліджено структуру та магнітні властивості даних наноконкомпозитів. Показано, що використання олеату натрію як добавки в процесі синтезу композитів привело до значного збільшення їх поверхні в порівнянні з немодифікованим магнетитом, а також з аналогічними зразками, при отриманні яких олеат натрію не використовувався. Для композиту, що містить 0,5г SiO₂ на 1 г магнетиту, питома намагніченість насичення складає 3,66 мкТл·м³/кг, а H_c = 6,2 кА/м.

**MAGNETIC FLUIDS AND NANOCOMPOSITES
BASED ON Fe₃O₄**

**L.S. Semko, S.V. Hutornyy, N.V. Abramov, P.P. Gorbyk,
L.S. Dzyubenko, O.I. Oranska**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, sergiyhutornyy@gmail.com*

The stabilization of magnetite particles by using of sodium oleate was carried out. The magnetic fluid was fabricated and its magnetic properties were studied. A technique to obtain magnetically operated Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites with high specific surface area (up to 400 m²/g) by using the magnetic fluid was developed. The structure and magnetic properties of these nanocomposites were studied. It was shown that the use of sodium oleate as an additive in the synthesis of the composites resulted in a significant increase in their surface compared with unmodified magnetite, and as well as with similar designs when sodium oleate was not used. For the composite containing 0.5 g of SiO₂ per 1 g of magnetite, the specific saturation magnetization was 3.66 mT·m³/kg and H_c = 6.2 kA/m.