

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНЕТИТА ИЗОПРОПИЛАТОМ АЛЮМИНИЯ

А.Л. Петрановская¹, Д.Г. Усов¹, М.В. Абрамов¹, Ю.О. Демченко¹,
П.П. Горбик¹, О.М. Кордубан²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164

²Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова Национальной академии наук Украины
пр. Академика Вернадского, 36, 03142 Киев-142

Разработана методика синтеза магниточувствительных нанокomпозитов на основе нанокристаллического магнетита, модифицированного изопропилатом алюминия жидкофазным методом в изопропиловом спирте. Методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучен состав и структура полученных нанокomпозитов. Исследованы магнитные характеристики нанокomпозитов с помощью вибрационного магнитометра. Установлено, что при модифицировании на поверхности наноразмерных частиц магнетита образуется фаза гидроксида алюминия, которая после отжига образца при 733 К превращается в фазу Al_2O_3 .

The technique of synthesis of magnetically sensitive nanocomposites on basis of nanocrystalline magnetite modified with aluminum isopropylate in a liquid phase of isopropanol was elaborated. The composition and structure of the nanocomposites obtained was studied by means of IR- Fourier spectroscopy, X-ray diffraction analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. Magnetic characteristics of the nanocomposites were investigated using the vibrating-reed magnetometer. The phase of aluminum hydroxide was found to form on the surface of magnetite nanoparticles. It has been shown that the transformation of aluminum hydroxide phase into Al_2O_3 phase occurs after the sample annealing at 733 K.

Введение

Лекарственные средства, содержащие гидроксид алюминия, широко используются в медицине при заболеваниях желудочно-кишечного тракта. Они имеют антацидные (снижают кислотность желудка), адсорбирующие (поглощают излишек кислоты и газы) и обволакивающие свойства. Препараты на основе гидроксида алюминия адсорбируют желчные соли, которые повреждают слизистую желудка; повышают синтез простагландинов, благодаря чему улучшается кровоснабжение слизистой и повышается секреция защитной слизи; не нарушают кислотно-щелочного равновесия. Гидроксид алюминия назначают внутрь при повышенной кислотности желудочного сока, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, острых и хронических гиперацидных гастритах (воспалениях желудка вследствие стойкого повышения кислотности) и пищевых отравлениях. В связи с тем, что $Al(OH)_3$ связывает фосфаты и задерживает их всасывание из желудочно-кишечного тракта, он находит применение при гиперфосфатемии (повышенном содержании фосфатов в крови).

Все антациды, содержащие алюминий, при длительном применении нарушают всасывание фосфора, образуют нерастворимые соли фосфата алюминия. Клинически это

проявляется мышечной слабостью, недомоганием и остеопорозом. Увеличение содержания алюминия в организме вследствие длительного применения препаратов может вызвать энцефалопатию (нарушение речи, мышечные подергивания, судороги), а в дальнейшем – слабоумие. Кроме того, избыток алюминия, накапливающийся при использовании не всасывающихся антацидов в почечных клубочках, приводит к развитию почечной недостаточности [1, 2].

Приведенные данные свидетельствуют, что разработка магниточувствительного нанокompозита, содержащего гидроксид алюминия, который может действовать и как магнитоуправляемое лекарственное средство локального применения в желудочно-кишечной терапии, в частности для аппликаций на язвах, и как сорбент большой емкости продуктов метаболизма и токсинов, актуальна.

Целью данной работы была разработка методики модифицирования поверхности магнетита изопрропилатом алюминия, получение нанокompозитов $Fe_3O_4 - Al(OH)_3$ и исследование их свойств.

Из [3] известно, что получение тонких пленок может быть осуществлено методом молекулярного наслаивания. Основа метода заключается в последовательном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава на поверхность твердого носителя. Синтез основывается на протекании необратимых в условиях эксперимента химических реакций между функциональными группами поверхности и молекулами подводимого извне реагента. При этом используемые реагенты и продукты реакции не должны вступать в химические взаимодействия между собой. Подобные реакции протекают как в атмосфере газов, так и в органических растворителях.

Использование хлорида металла в качестве одного из реагентов для синтеза оксидных слоев известно [4, 5]. Однако такой вариант имеет существенные недостатки. Продуктом реакции в данном случае есть хлорид водорода, очень активный газ, повышающий степень обратимости реакции и ухудшающий характеристики полученного монослоя. Указанные недостатки «хлоридного» метода синтеза являются принципиальными, и избежать их можно, только изменив природу реагента.

В [6] в качестве катионсодержащего реагента было предложено металлорганическое соединение – триметилалюминий. Преимуществом реакции с триметилалюминием есть ее необратимость, которая разрешает реакцию синтеза полностью сдвинуть в сторону получения твердого соединения:



В данной работе в качестве катионсодержащего реагента использован изопрропилат алюминия – жидкость, $T_{пл} \leq 413$ К; $d = 1,07$ г/см³; $T_{возг} = 395,4$ К.

В качестве магниточувствительного носителя выбран высокодисперсный рентгенооднoфазный магнетит, полученный по методике [7]. Его удельная поверхность, измеренная методом низкотемпературной десорбции аргона, составляла 90 м²/г. Магнетит (Fe_3O_4) – координационный кристалл, содержащий атомы железа в двух валентных состояниях. Соединение Fe_3O_4 имеет кристаллическую решетку обращенной шпинели с константой 0,8393 нм. В такой структуре анионы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку (г.ц.к.), а катионы трех и двухвалентного железа размещаются в тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) пустотах. «Магнитная» формула магнетита может быть представлена в виде: $(Fe^{3+})_A [Fe^{3+} Fe^{2+}]_B O_4$. Магнитные моменты ионов железа, которые находятся в А и В пустотах, направлены навстречу друг другу и вдоль оси [111]. Антипараллельность их моментов связана со сверхобменным взаимодействием волновых функций 3d-электронов железа через волновые функции 2p-электронов кислорода. Известно [8], что окисление Fe_3O_4 при 493 К приводит к увеличению маг-

нитной проницаемости материала в области напряженности магнитного поля 0 – 8 кА/м. При нагревании Fe_3O_4 в отсутствие кислорода он сохраняет ферромагнитные свойства вплоть до точки Кюри (858 К) и дальше может быть нагрет до 1073 К без нарушения обратимости его магнитотермических характеристик.

Вследствие окисления магнетита на воздухе при температуре 523 – 573 К может образовываться фаза маггемита ($\gamma-Fe_2O_3$). Он сохраняет решетку обращенной шпинели с константой 0,833 – 0,834 нм. Элементарная ячейка этого материала может быть выражена формулой $(Fe_8^{3+})_A [Fe_{40/3}^{3+}]_B O_{32}$, т.е. низкотемпературное окисление магнетита приводит к уменьшению на ~ 0,8 % константы решетки и к образованию катионных вакансий при переходе $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Частицы маггемита склонны к поглощению, 2/3 их поверхности при нормальном давлении покрыты молекулярным слоем воды. Хемосорбируемая вода испаряется с поверхности частиц только после 723 К [9].

При нагревании на воздухе магнетит при температурах, превышающих 623 К окисляется до гематита ($\alpha-Fe_2O_3$). С точки зрения магнитных свойств, гематит – антиферромагнетик с температурой Нееля $\Theta_N = 950$ К. Он имеет очень малую магнитную восприимчивость, порядка 10^{-5} в области температур 296 – 950 К, кристаллизуется в ромбоэдрической системе, его элементарная ячейка содержит 4 иона Fe^{3+} , которые расположены на пространственной диагонали ромбоэдра [10]. При охлаждении, спины ионов железа изменяют ориентацию, располагаясь вдоль диагонали ромбоэдра, и спонтанный магнитный момент кристалла гематита исчезает в точке Морина $\Theta_M = -296$ К.

Для дисперсного магнетита и маггемита коэрцитивная сила (H_c) немонотонно зависит от характерного размера (d) частиц в образце. Максимальное значение $H_c = 30 \dots 35,5$ кА/м для магнетита (для маггемита на 15 % меньше) [9] наблюдается для частиц, находящихся в однодоменном состоянии. Это состояние реализуется в довольно узком интервале размеров частиц (30 – 50 нм) для магнетита [11]. При уменьшении размеров частиц величина H_c снижается до нуля (из-за роста роли тепловых флуктуаций) и система переходит в суперпарамагнитное состояние. Начиная с $d \sim 12$ нм, монодисперсия частиц магнетита имеет безгистерезисный ход кривой перемагничивания при комнатной температуре [12].

В системе СГС взаимосвязь между магнитным полем H , индукцией B и намагниченностью M (на единицу объема) выражается формулой $B = H + 4\pi M$, а удельная намагниченность $\sigma = M/\rho$, где ρ – плотность материала. Различают коэрцитивную силу по намагниченности H_c (или MH_c) и по индукции BH_c , когда в нуль обращается, соответственно намагниченность образца или магнитная индукция в образце.

Методы исследований

Модификацию поверхности наночастиц магнетита проводили жидкофазным способом – изопропилом алюминия $(C_3H_7O)_3Al$ в изопропиловом спирте. Предварительные исследования элементного состава поверхности пирогенных нанокомпозитов Al_2O_3/SiO_2 показали, что при концентрации Al_2O_3 до 3 % почти весь алюминий находится на поверхности наночастиц кремнезема. В следствии этого на поверхности образуются значительное количество кислых алюмосилоксановых мостиков $Al-O(H)-Si$, которые определяют адсорбционные свойства поверхности [16].

Изопропилат алюминия предварительно высушивали перегонкой при $T = 411$ К и $P = 1,47 \cdot 10^3$ Па [13, 14]. Изопропилат спирта высушивается путем удаления азеотропной воды кипячением с обратным холодильником или перегонкой над известью и последующей перегонкой над безводным сульфатом кальция [15].

В результате реакции поликонденсации поверхность магнетита приобретала амфотерные свойства за счет $Al-O(H)$ -групп. Учитывая, что в результате синтеза обра-

зуется монослой гидроксида алюминия, можно предположить, что реакция поликонденсации происходит по схеме:



К 5 г высокодисперсного порошка магнетита, предварительно высушенного при 393 К до постоянного веса, приливали 0,05 л изопропилового спирта и перемешивали 15 мин до образования стойкой суспензии и смачивания. Далее добавляли 5,5 г $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$ (трехкратный избыток) и кипятили в реакторе при постоянном перемешивании в течение 6 ч. Осадок промывали изопропанолом до отрицательной реакции промывных вод на Al^{3+} (по 0,1 % раствору ализаринового красного) и высушивали на воздухе. Массу $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$, необходимую для модифицирования магнетита, рассчитывали по формуле:

$$m = A \cdot M \cdot g \cdot 3,$$

где m – масса $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$, г; A – количество гидроксильных групп на поверхности магнетита, моль; M – молекулярная масса $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$; g – навеска носителя (магнетита), г; 3 – избыток $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$; $3 \cdot 5 \cdot 0,0018 \cdot 204 = 5,5$ г $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$.

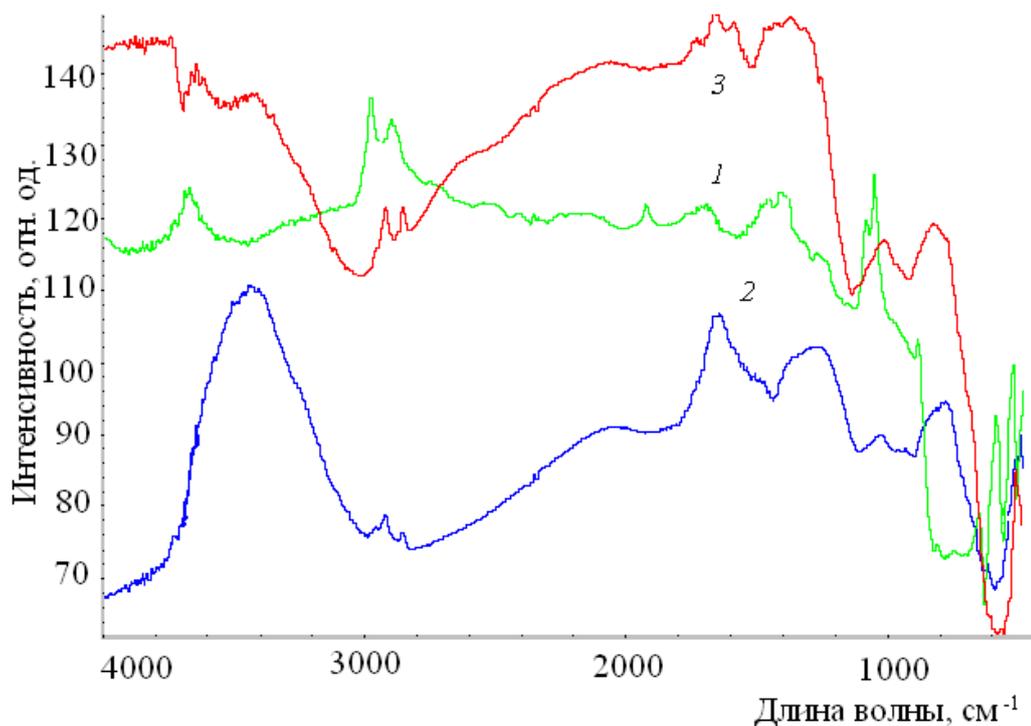


Рис. 1. ИК-Фурье спектры исходного оксида алюминия (1), магнетита, модифицированного $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$ до (2) и после (3) отжига при температуре 733 К.

Для определения содержания функциональных групп на поверхности магнетита (необходимо для расчета количества прекурсора) использовали метод дифференциального термического анализа (ДТА) совместно с дифференциальным термогравиметрическим анализом (ДТГА). Регистрацию термограмм осуществляли на дериватографе Q-1500D фирмы МОМ (Венгрия) в интервале температур 293 – 1273 К со скоростью нагрева 10 К/мин [29].

С целью получения фазы Al_2O_3 и исследования магнитных характеристик промежуточных фаз, образцы отжигали при температурах 393, 493, 593, 693, 733 и 793 К. По-

лученные образцы исследовались методами ИК-Фурье-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Магнитные измерения осуществляли с помощью вибрационного магнитометра.

Результаты и обсуждение

ИК- Фурье спектры чистого оксида алюминия и магнетита, модифицированного $(C_3H_7O)_3Al$ до и после отжига исследовали с помощью Фурье-спектрометра “Perkin Elmer” (модель 1720X) в диапазоне $400 - 4000\text{ см}^{-1}$. Из рис. 1 видно, что в спектрах чистого оксида алюминия и полученных образцы полосы, отвечающие деформационным колебаниям групп Al–O в диапазоне $600 - 700\text{ см}^{-1}$ и валентным колебаниям Al–OH-групп в диапазоне $1400 - 1600\text{ см}^{-1}$ и $2800 - 3000\text{ см}^{-1}$ [17, 18], идентичны.

Рентгенофазовый анализ образцов магнетита, модифицированного изопропилом алюминия, проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием фокусирования рентгеновских лучей по Бреггу-Брентано, $Co\ K\alpha$ излучения анода ($\lambda = 1,79021\text{ \AA}$) и Fe-фильтра в отраженных лучах [19, 20].

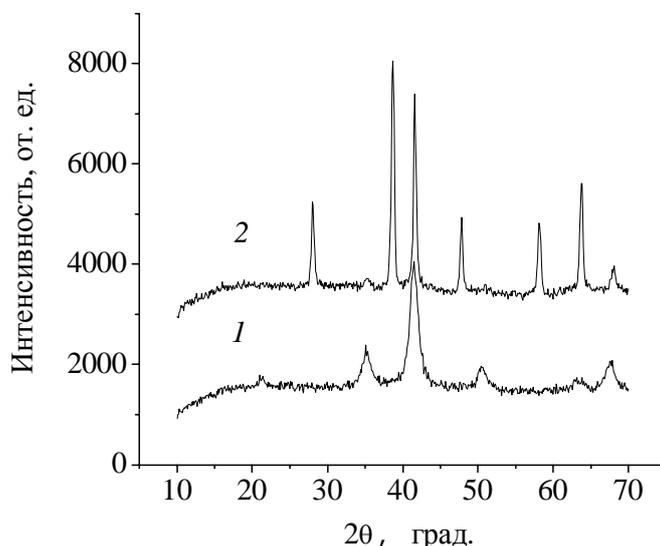


Рис. 2. Дифрактограммы ($Co\ K\alpha$) образцов магнетита, модифицированного оксидом алюминия в исходном состоянии (1) и отожженного при 733 К (2).

Из рис. 2 видно, что на дифрактограмме образца магнетита, модифицированного оксидом алюминия, наблюдаются пики, относящиеся к фазе магнетита. Средний размер его кристаллитов, определенный по расширению дифракционных линий, составляет величину, близкую к 10 нм. Другие кристаллические фазы в образце отсутствуют. На дифрактограмме отожженного образца преобладают пики, характерные для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематита). Пики магнетита имеют значительно меньшую интенсивность. Это свидетельствует о том, что после отжига образца кристаллический магнетит превращается в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не полностью.

Электронная структура наночастиц исследовалась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на электронном спектрометре ЕС-2402 с энергоанализатором RHOIBOS-100 SPECS ($E\ MgK\alpha = 1253,6\text{ эВ}$, $P = 200\text{ Вт}$, $p = 2 \cdot 10^{-7}\text{ Па}$). Спектры $Al2p$ - уровней разлагались на независимые компоненты, их ширина на половине высоты составляла ($E = 1,2\text{ эВ}$). Разложение проводилось методом Гауса-Ньютона. Площадь компонент определялась после вычитания фона по методу Ширли [21].

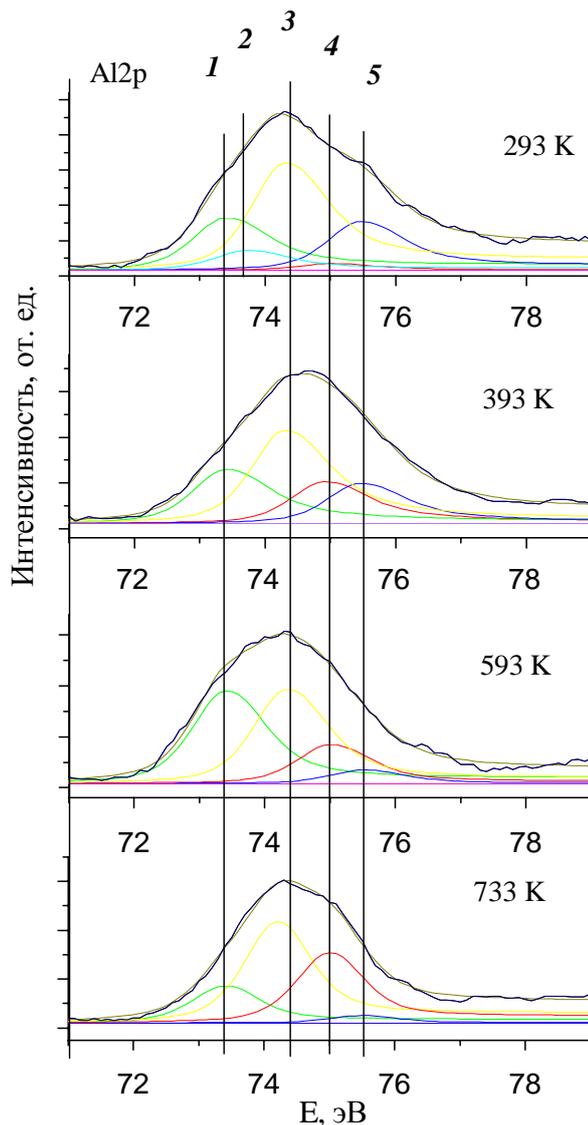


Рис. 3. Разложенные на компоненты Al2p-спектры исходного образца (293 К) и образцов, отожженных при 393, 593 и 733 К. Компоненты: 1 – –Al–O–Al–; 2 – (C₃H₇O)₃Al; 3 – Al₂O₃; 4 – –Al–O–Fe– ; 5 – Al(OH)₃.

РФ-спектры Al2p -уровней образцов, отожженных при разных температурах и результаты разложения спектров на компоненты, представлены на рис. 3 и в таблице. Как видно из рис. 3, в спектрах присутствуют несколько неэквивалентных состояний Al³⁺- ионов, а соотношение между ними изменяется в зависимости от режима отжига. Компонента 1 в области E_{св} = 73,4 эВ отвечает фрагменту связи –Al–O–Al– монослоя на поверхности наночастиц магнетита, в котором соседние атомы алюминия связаны между собой через атомы кислорода. Вклад этой фазы в спектры коррелирует со степенью структурной завершенности монослоя оксида алюминия на наночастицах магнетита. Видно (рис. 3), что после отжига при 733 К вклад этой фазы заметно уменьшается. Компоненту 2 в области E_{св} = 73,8 эВ можно отнести к остаточной фазе изопропилата алюминия, которая участвовала в процессе синтеза наночастиц в изопропиловом спирте. После отжига при 393 К сигнал от этой фазы исчезает. Компонента 3 в области E_{св} = 74,2 эВ отвечает фазе оксида алюминия Al₂O₃, ее вклад в спектры с ростом температуры отжига остается постоянным. Компоненту 4 в области E_{св} = 75,0 эВ можно отнести к формированию фрагментов Al–O–Fe фазы, ее вклад в спектры возрастает с увеличением темпера-

туры отжига. Компонента 5 в области $E_{cb} = 75,5$ эВ отвечает фазе гидроксида алюминия и с ростом температуры отжига уменьшается. На начальных этапах отжига рост количества фазы Al_2O_3 с боковыми связями $-Al-O-Al-$ (компонента 1) происходит в основном, за счет уменьшения содержания фазы гидроксида (компонента 5). На величину E_{cb} оксидных фаз может оказывать влияние присутствие ОН-групп на их поверхностях [22, 23].

Наблюдается корреляция между уменьшением вклада компоненты 1 с $E_{cb} = 73,4$ эВ после отжига при 733 К и изменением магнитных свойств наночастиц. Такое изменение может быть связано с нарушением целостности монослоя оксида алюминия на наночастицах вследствие разрыва связей между боковыми атомами ($-Al-O-Al-$) и диффузией кислорода на всю глубину слоя с дальнейшим окислением магнетита в фазу $\alpha-Fe_2O_3$, как это было отмечено при рентгеноструктурных исследованиях. Однако по данным РФС на поверхности наночастиц после термообработки при 733 К присутствует только фаза магнетита. Так, на рис. 4 представлены РФС-спектры $Fe2p_{3/2}$ -уровня атомов железа исходного образца и образца после отжига при 733 К. Величина энергии связи максимумов линий равна $E_{cb} = 711,0$ эВ, что отвечает фазе магнетита. Зафиксированное торможение окислительных процессов имеет место только в области интерфейсного слоя наночастиц композита и может быть объяснено формированием химической связи на межфазной поверхности магнетит – оксид алюминия.

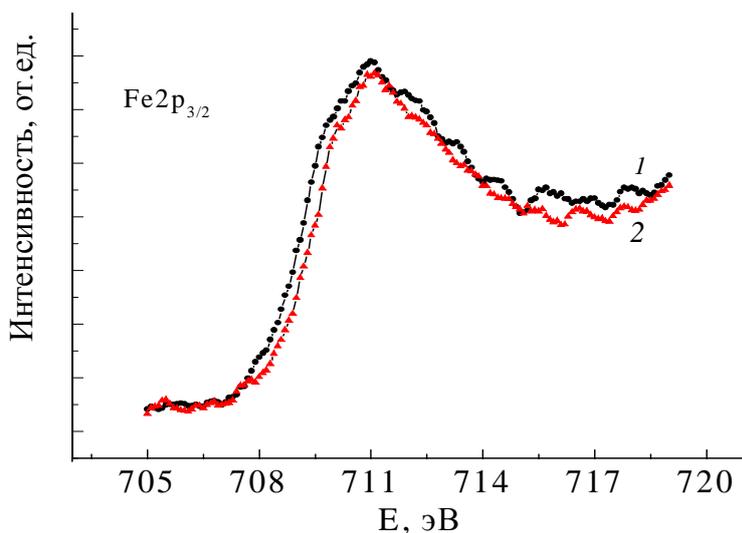


Рис. 4. $Fe2p_{3/2}$ – спектры исходного образца (1) и образца, отожженного при 733 К (2).

Таблица. Энергии связывания (E_{cb} , эВ), отвечающие максимумам компонент $Al2p$ – спектров и их интегральные интенсивности I (%).

Компонента	E_{cb} $Al2p$, эВ	293 К	393 К	593 К	733 К
1.	$E_{cb}=73,4$ эВ $=Al-O-Al=$	22,5	23,9	38,7	17,1
2.	$E_{cb}=73,8$ эВ $(C_3H_7O)_3Al$	8,5	-	-	-
3.	$E_{cb}=74,2$ эВ Al_2O_3	45,7	40,8	39,4	46,4
4.	$E_{cb}=75,0$ эВ $=Al-O-Fe-$	2,9	18,1	16,2	33,1
5.	$E_{cb}=75,5$ эВ $Al(OH)_3$	20,4	17,2	5,7	3,4
Погрешность		$\pm 1,0$			

Магнитные свойства полученных образцов исследовали при комнатной температуре на частоте 228 Гц. Описание прибора и методики измерений представлены в [24]. Были получены петли гистерезиса исходного магнетита, магнетита, модифицированного изопропилатом алюминия и отожженного при разных фиксированных температурах в интервале 293 – 823 К. Длительность термообработки составляла 2 ч (рис. 5, 6).

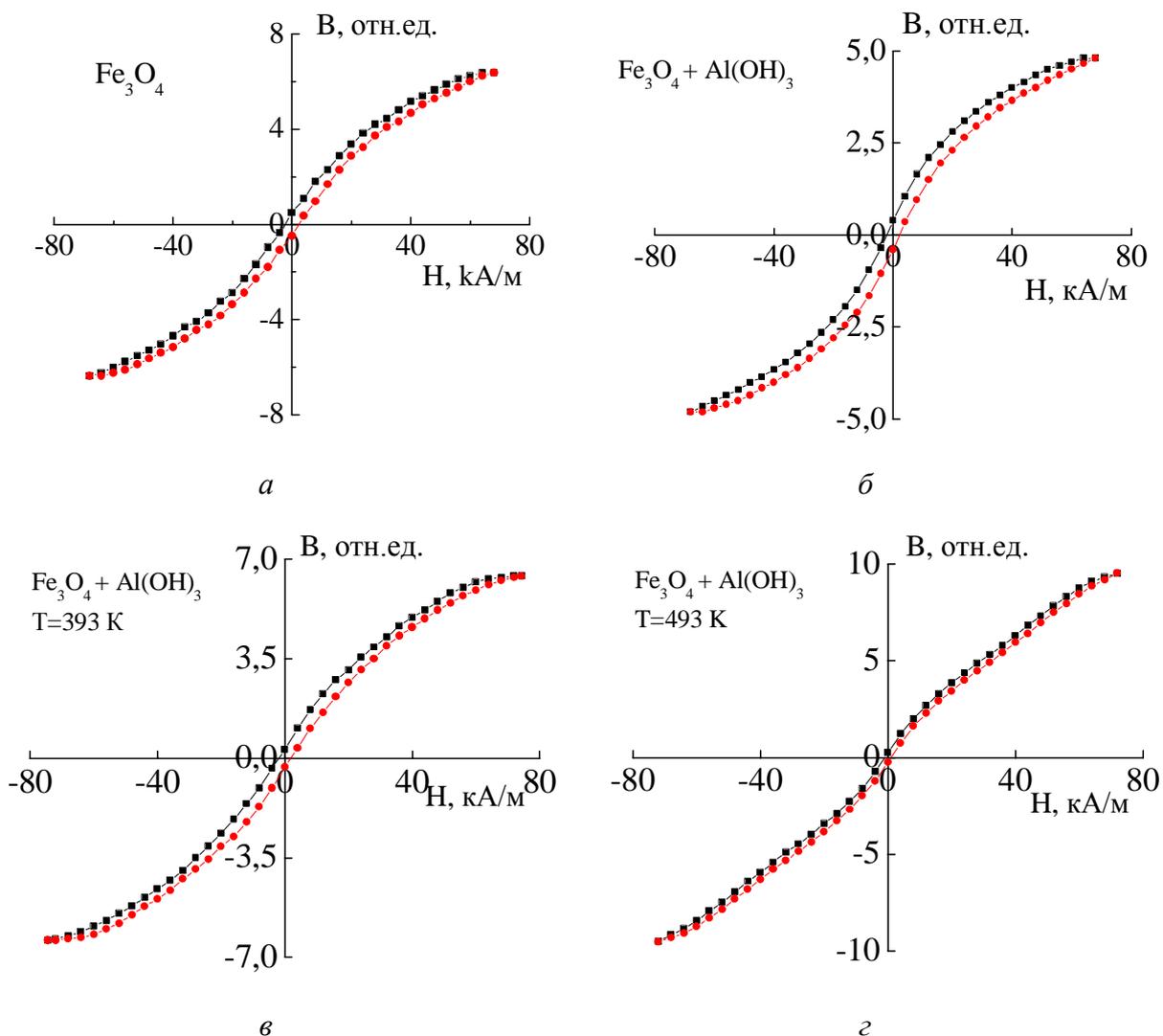


Рис. 5. Петли гистерезиса образцов: *a* – исходного магнетита, *б* – магнетита, модифицированного изопропилатом Al, *в* – магнетита модифицированного изопропилатом Al и отожженного при температуре 393 К, *з* – 493 К

Удельная намагниченность насыщения (σ_s) монокристалла магнетита при температуре 300 К составляет $92 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, а интерполяция ее изменение к температуре 0 К дает $98 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ [25]. Авторы [26] методом химического осаждения получали частицы Fe_3O_4 со средним размером $\sim 10 \text{ нм}$. Кривые перемагничивания полученного материала имели безгистерезисный характер, а величина σ_s при температуре 393 К составляла $76 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$. Объемный Fe_3O_4 имел максимальное для магнетита значение $\sigma_s = 92 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ [27]. Магнетит, синтезированный методом Элмора [28], характеризовался величиной $\sigma_s \sim 60 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$.

Из рис. 5 и 7 видно, что исходный магнетит имеет коэрцитивную силу по индукции $B_{H_c} = 2,16 \text{ кА/м}$. Можно утверждать, что характерный размер частиц магнетита в

образце, принимая во внимание зависимость $B_{H_c}(d)$, составляет ~ 14 нм. Модифицирование поверхности частиц изопропилатом алюминия на $\sim 10\%$ уменьшает величину удельной намагниченности насыщения полученных образцов. Это, возможно, объясняется снижением концентрации магнитной фазы из-за наличия диамагнетиков – воды и соединений алюминия Al_2O_3 и $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, имеющих удельную магнитную восприимчивость $\chi_{(293\text{ К})}$ равную $-0,72183 \cdot 10^{-6}$, $-0,098 \cdot 10^{-6}$ и $-0,337 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$, соответственно [25], что незначительно уменьшает характерный “магнитный” размер частиц. Термогравиметрические исследования нанокристаллического магнетита показали [24], что при температурах 373, 343 и 523 К образцы быстро теряют массу за счет удаления физически и химически сорбированной воды. Действительно, термическая обработка магнетита, модифицированного изопропилатом алюминия на воздухе при температуре 393 К приводит к повышению σ_s , а после отжига при 493 К в течении 2 ч – к максимальному повышению удельной намагниченности насыщения образца, которая составляет $\sim 67 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$. Термообработка образцов, с другой стороны, приводит к снижению значений B_{H_c} . Уменьшение σ_s при термообработке при 593 К можно объяснить преобразованием Fe_3O_4 в $\gamma\text{-}Fe_2O_3$, намагниченность насыщения которого меньше, чем у магнетита. Резкое уменьшение σ_s после отжига при температурах 693, 733 и 793 К – результат преобразования Fe_3O_4 и $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ в слабый ферромагнетик $\alpha\text{-}Fe_2O_3$.

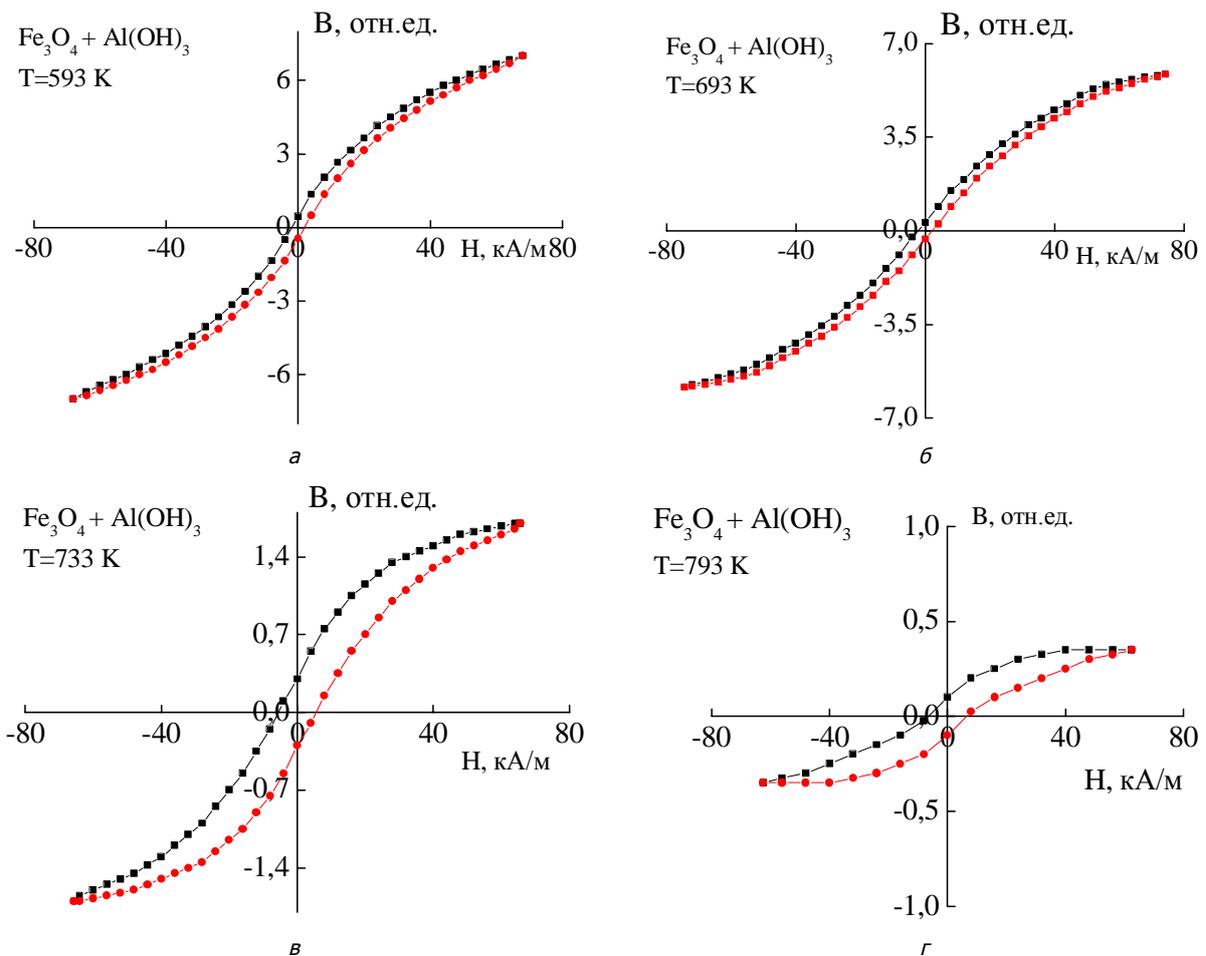


Рис. 6. Петли гистерезиса образцов: *a* – магнетита модифицированного изопропилатом Al и отожженного при температуре 593, *б* – 693, *в* – 733, *г* – 793 К.

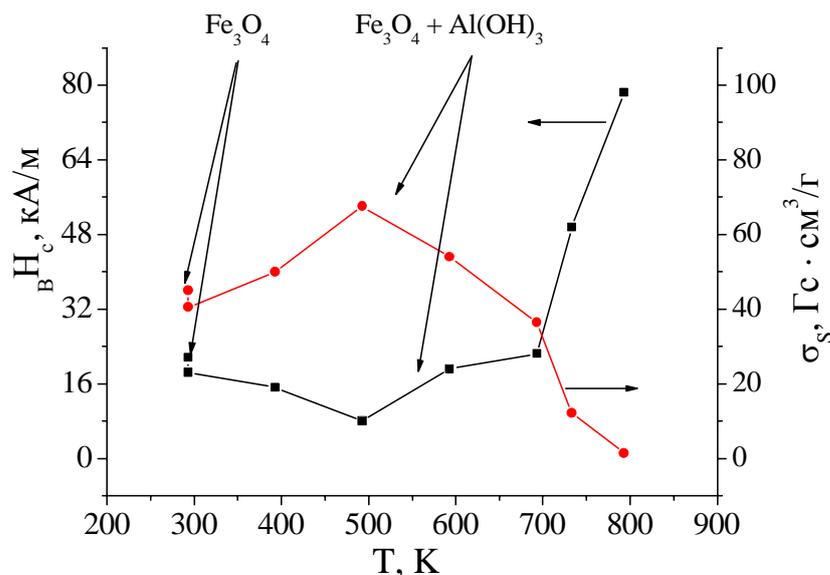


Рис. 7. Зависимость коэрцитивной силы по индукции и удельной намагниченности насыщения образцов магнетита, модифицированных изопрропилатом алюминия от температуры отжига и значения H_c и σ_s для образца исходного магнетита.

После обработки при 733 К индукция насыщения (B_s) образцов составляет 32 % от соответствующего значения для исходного модифицированного магнетита. Относительный объем поверхностного слоя толщиной $\sim 1,7$ нм для характерного размера частиц ~ 14 нм также составляет 32 %, что коррелирует с данными РФС о присутствии на поверхности исключительно фазы Fe_3O_4 и данными рентгенофазового анализа. Следовательно, структуру частиц можно представить, как ядро, состоящее из $\alpha-Fe_2O_3$ с поверхностным слоем Fe_3O_4 , стабилизированным Al_2O_3 . Это подтверждает тот факт, что коэрцитивная сила H_c не равна нулю. При концентрации 32 % (об.) Fe_3O_4 в ядре частицы диаметр частиц составил бы $\sim 9,6$ нм, частицы находились бы в суперпарамагнитном состоянии, а H_c образца равнялась бы нулю, что противоречит экспериментальным данным.

Выводы

Разработана методика синтеза магниточувствительных нанокомпозитов на основе магнетита, модифицированного изопрропилатом алюминия жидкофазным способом в изопрропиловом спирте. Полученные магнитоуправляемые нанокомпозиты перспективны в качестве лекарственного препарата локального применения и сорбентов продуктов метаболизма и токсинов.

Методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и вибрационной магнитометрии изучены функциональный состав модифицированной поверхности, ее структура и магнитные свойства нанокомпозитов. Установлено, что в результате синтеза на поверхности наноразмерных частиц магнетита образовывается фаза гидроксида алюминия.

Показано, что после термической обработки материала при 493 К наблюдается максимальная удельная намагниченность насыщения образцов модифицированного магнетита; при 733 К магнетит на ~ 68 % (об.) переходит в фазу $\alpha-Fe_2O_3$, которая локализована в ядре частицы, а в поверхностном слое толщиной $\sim 1,7$ нм сохраняется фаза магнетита, обеспечивающая магниточувствительность; - переход фазы $Al(OH)_3$ в фазу Al_2O_3 начинается при 393 К; при 733 К в поверхностном слое происходит полное преобразование гидроксидной фазы алюминия в фазу Al_2O_3 .

Работа выполнена при поддержке комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии” (проект № 63/07) и УНТЦ (проект № 4128).

Литература

1. Харченко Н.В., Бабак О.Я., Зупанець І.А. Безрецепторні лікарські препарати симптоматичного лікування печії. – Харків, 2004. – С. 20.
2. Куилс В.П. Клиническая фармакология. – М.: Моск. мед. академия – 1991. – 444 с.
3. Химия привитых соединений / Под. ред. Г.В. Лисичкина – М.: Физматгиз, 2003. – 352 с.
4. Кольцов С.И. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого титана с силикагелем // Журн. прикл. химии. – 1969. – Т. 42. – С. 1023 – 1027.
5. Алесковский В.Б., Кольцов С.И. Изучение взаимодействия четыреххлористого титана с силикагелем // Журн. прикл. химии. – 1967. – Т. 40, № 4. – С. 907 – 1000.
6. Никифорова И.О., Дрозд В.Е., Формирование и исследование зарядовых свойств МДП структур на основе оксида алюминия // Химия тверд. тела. – 2003. – С. 282 – 289.
7. Свиридов В.В. Неорганический синтез. – Минск, Изд-во университетское, 1996. – 165 с.
8. Селвуд П. Магнетохимия. – М.: Изд-во. Иностран. лит, 1949. – 237 с.
9. Котов Е.П., Руденко М.И. Носители магнитной записи. – М.: ”Радио и связь”, 1990. – 384 с.
10. Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 221 с.
11. Биогенный магнетит и магниторецепция / Под ред. Дж. Киршвика. – М.: Мир, 1990. – Т. 1. – 340 с.
12. Monodispersed MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) Nanoparticles / Shouheng Sun, Hao Zeng, David B. Robinson et al. / J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – P. 273 – 279.
13. Турова Н.Я., Козунов В.А., Координац. Химия. – 1978. – Т. 4, – С. 15 – 17.
14. Пенкос Р. Перегонка изопропилата алюминия // Успехи химии. – 1968. – Т. 37. – С. 609 – 647.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 405 с.
16. Горбик П.П., Гунько В.М., Зарко В.И. О распределении оксида алюминия в высокодисперсной оксидной системе Al_2O_3/SiO_2 // Доп. НАН України. – 2004. – № 11. – С. 150 – 154
17. Лоусон К. ИК-спектры поглощения неорганических веществ. – М: Мир, 1964. – 421 с.
18. Киселёв А.В., Лыгин В.И. ИК-спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М.: Наука, 1972. – 459 с.
19. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 184 с.
20. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Зав. Лабораторией. – 1994. – Т. 60, № 1. – С. 28 – 32.
21. Briggs D., Seach M.P. Practical surfaceanalysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. – Chichester. Chemistry, 1983. – 260 p.
22. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / C.D. Wagner., J.F. Moulder., L.E. Davis., W.M. Riggs // N.Y.: Perking-Elmer Corp, 1979. – 234 p.
23. Nefedov V.I. XPS-spectroscopy of chemicals. – М.: Chemistry, 1984. – 142 p.
24. Горбик П.П., Борисенко Н.В., Богатырев В.М. Синтез и свойства магниточувствительных наноконпозитов на основе оксидов железа и кремния / Физико-химия

- наноматериалов и супрамолекулярных структур. – К.: Наук. думка, 2007. – Т. 1. – С. 394 – 406.
25. Таблицы физических величин./ Под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
26. Peng Z.G., Hidajat K., Uddin M.S. Adsorption of bovine serum albumin on nanostzed magnetic particles // J. Coll. Interf. Sci. – 2004. – V. 271. – P. 277 – 283.
27. Sites of Magnetit / V.S. Zaitsev, B. S.Filimonov, R. J.Gambino, B. Chu / J. Coll. Iinterf. Sci. – 1999. – V. 212. – P. 49.
28. Горбик П.П., Семко Л.С., Сторожук Л.П. Розробка та властивості магніточутливих нанокомпозитів для спрямованого транспорту лікарських засобів / Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2005. – Т. 3. – Вип. 3. – С. 817 – 823.
29. Шпак А.П., Горбик П.П., Чехун В.Ф. Нанокомпозиты медико-органического назначения на основе ультрадисперсного магнетита / Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – К.: Наук. думка, 2007. – Т. 1. – С. 45 – 89.