

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 546.72, 544.77

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ТЕРМИЧЕСКИМ
РАЗЛОЖЕНИЕМ КРИОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПРЕКУРСОРОВ**

**Ольга Ивановна Верная¹, Алексей Сергеевич Шумилкин², Андрей
Владимирович Шабатин³, Татьяна Игоревна Шабатина⁴, Михаил
Яковлевич Мельников⁵**

^{1, 2, 4, 5} Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, хими-
ческий факультет

³ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

^{1, 4} Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Автор, ответственный за переписку: Ольга Ивановна Верная, olga_vernaya@
mail.ru

Аннотация. Высокодисперсные порошки суперпарамагнитных оксидов железа различной морфологии получены термическим разложением формиата железа(II) и аммоний цитрата железа(III), подвергнутых криохимической обработке по методу распылительной криогенной сушки. Состав и структура полученных частиц и криомодифицированных солей предшественников охарактеризованы методами РФА, термоаналитическими методами (ТГ, ДСК), ИК-спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией, хроматографическим методом определения удельной поверхности по термической десорбции аргона.

Ключевые слова: наночастицы, суперпарамагнитные оксиды железа, маггемит, магнетит, формиат железа(III), аммоний цитрат железа(III), криохимическая модификация, термическое разложение

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-63-00006).

Для цитирования: Верная О.И., Шумилкин А.С., Шабатин А.В., Шабатина Т.И., Мельников М.Я. Синтез наночастиц оксидов железа термическим разложением криохимически модифицированных прекурсоров // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 64. № 1. С. 3–10.

ORIGINAL ARTICLE

**SYNTHESIS OF IRON OXIDES NANOPARTICLES BY THERMAL
DECOMPOSITION OF CRYOCHEMICALLY MODIFIED IRON(III)
ACETYLACETONATE**

**Olga I. Vernaya¹, Alexey S. Shumilkin², Andrey V. Shabatin³, Tatiana I. Shaba-
tina⁴, Mikhail Ya. Melnikov⁵**

^{1, 2, 4, 5} Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry

³ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry

^{1, 4} Bauman Moscow State Technical University

Corresponding author: Olga I. Vernaya, olga_vernaya@mail.ru

Abstract. Highly dispersed powders of superparamagnetic iron oxides of various morphologies are obtained by thermal decomposition of formate and ammonium citrate of iron(III), subjected to cryochemical treatment by the method of spray cryogenic drying. The composition and structure of the obtained particles and cryo-modified precursor salts were characterized by the following physicochemical methods: X-ray diffraction analysis, thermoanalytical methods (TG, DSC), IR spectroscopy, scanning electron microscopy, and chromatographic method for determining the specific surface by thermal desorption of argon.

Keywords: nanoparticles, superparamagnetic iron oxides, maghemite, magnetite, iron(III) formate, ammonium iron(III) citrate, cryochemical modification, thermal decomposition

Financial Support. The work was supported by the Russian Science Foundation, RGNF grant No. 22-63-00006.

For citation: Vernaya O.I., Shumilkin A.S., Shabatin A.V., Shabatina T.I., Melnikov M.Ya. Synthesis of Iron Oxides Nanoparticles by Thermal Decomposition of Cryochemically Modified Iron(III) Acetylacetonate // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 64. N 1. P. 3–10.

Магнитные оксиды железа (магнетит и маггемит) находят широкое применение в электронике, аналитической химии, катализе, медицине и фармакологии. Наноматериалы на основе магнетита и маггемита используют в устройствах хранения информации. Кроме того, магнетит и маггемит являются эффективными катализаторами реакций алкилирования и изомеризации хлоруглеводородов [1–5], синтеза аммиака [6] и окисления органических соединений [7].

Суперпарамагнитные наночастицы магнетита и маггемита используют для разделения методом магнитной сепарации белков, нуклеиновых кислот, бактерий, вирусов и природных минералов [8–11], а также для локализации клеток с помощью магнитного поля в тканевой инженерии [9].

Низкая токсичность наночастиц суперпарамагнитных оксидов железа делает привлекательным их применение в биомедицине. Эти соединения – перспективные агенты для магнитной томографии и магнитной гипертермии, магнитные векторы и носители в системах направленной доставки лекарств [9, 12–15]. Как контрастные агенты для магнитной томографии они могут вводиться внутривенно и накапливаться в областях с повышенным кровоснабжением, например таких, как злокачественная опухоль, и взаимодействовать с внешним переменным магнитным полем томографа для формирования ее изображения. В случае магнитной гипертермии производится контролируемый нагрев (до температуры около 45 °С) магнитных наночастиц в заданных областях тканей, который позволяет разрушить патогенные клетки. Эффект основан

на выделении тепла после каждого цикла перемагничивания. Благодаря легко модифицируемой большой удельной поверхности наночастицы магнетита и маггемита могут служить носителями лекарственных веществ в системах направленной доставки. С помощью магнитного поля такие частицы могут быть удержаны в пораженном органе, а их локальный нагрев позволит высвободить лекарственное средство. Таким образом, новые медицинские применения суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа позволят улучшить эффективность и безопасность лечения [16–17].

Для получения суперпарамагнитных наночастиц используют широкий диапазон методов: осаждение [18], криоосаждение [19], золь-гель [20], сольвотермальный [21], гидротермальный [22], измельчение в шаровых мельницах [23], лазерная абляция [24]. Для синтеза наночастиц магнетита применимы также биологические методы [25]. Некоторые живые организмы способны получать магнитные частицы. Магнитотактические бактерии ориентируются и мигрируют вдоль линий геомагнитного поля. Эта способность основана на внутриклеточных магнитных структурах (магнитосомах), которые содержат нанометровые мембранные кристаллы магнетита, покрытые белком. Образование магнитосом достигается в процессе минерализации с биологическим контролем накопления железа, осаждением минеральной частицы с определенным размером и ориентацией в мембранном пузырьке в определенных областях в клетке. В лаборатории (в условиях, аналогичных усло-

виям обитания магнитотактических бактерий) могут быть получены однородные частицы магнетита с диаметром ядра от 20 до 45 нм. Недостатки вышеперечисленных методов заключаются в следующем: использование токсичных реагентов, таких как кислоты, щелочи, органические растворители и хелатирующие агенты (в случае использования таких методов, как осаждение, золь-гель, сольво- и гидротермальные), необходимость применения редкого дорогостоящего оборудования (в случае лазерной абляции), неоднородность распределения частиц по размерам (в случае измельчения в мельницах) и высокая трудоемкость (биологический метод). Методы криохимического синтеза и криохимической модификации не требуют использования токсичных растворителей, а также больших трудовых и временных затрат. Ранее мы показали возможность получения нанопорошков меди термическим разложением криомодифицированного формиата меди [26] и маггемита термическим разложением криомодифицированного ацетилацетоната железа(III) [27]. Настоящая работа посвящена синтезу наночастиц суперпарамагнитных оксидов железа термическим разложением формиата и аммоний цитрата железа(III), подвергнутых криогенной обработке.

Экспериментальная часть

Железа(II) формиат («Химкрафт», Россия, >98%), аммоний железо(III) цитрат («MSDS», Китай, CAS: 1185–57–5) использовали без предварительной очистки. Для криомодификации солей готовили 1%-й (по массе) водный раствор железа(III) аммоний цитрата, а также 0,2%-й (по массе) раствор железа(II) формиата в водном растворе уксусной кислоты (рН 5). Для перевода растворов в криогранулы использовали распыление через пневматическую форсунку в жидкий азот с последующим помещением криогранул в лиофильную сушку «Advantage wizard 2:0» («VirTis», США) при температуре на конденсаторе –50...–55 °С. Затем продукт постепенно нагревали от –30 до +40 °С при остаточном давлении в камере $(6-8) \cdot 10^{-2}$ Торр в течение 24 ч. Термическое разложение криомодифицированных солей проводили в течение 20 мин в электропечи марки «СОУЛ» («ВНИИЭТО», Россия) при 300 °С в случае формиата железа(II) и при 365 °С в случае железа(III) аммоний цитрата.

ИК-Фурье спектры порошкообразных образцов снимали по методике неполного внутреннего отражения в диапазоне 4000–400 см⁻¹ по

32 скана с разрешением 1 см⁻¹ на спектрометре «Bruker Tensor II» (Германия) с приставкой ATR platinum.

Термогравиметрический анализ полученных образцов проводили на приборе «TG 209 F1 Perseus» («NETZSCH», Германия) по программе: нагрев от 25 до 400 °С со скоростью 10 К/мин в токе аргона. Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе «DSC 204 F1 Phoenix» («NETZSCH», Германия) по программе: нагрев от 25 до 400 °С со скоростью 10 К/мин в токе аргона.

Микрофотографии образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), регистрировали с помощью электронного микроскопа «FEI QUANTA 650 FEG» («Thermo Fisher Scientific», Хиллсборо, Орегон, США) центра коллективного пользования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Регистрация микрофотографий осуществлялась при ускоряющем напряжении 5 кВ в высоком вакууме с детектором вторичных электронов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошкообразных образцов проводили на дифрактометре «Rigaku D/MAX-2500» (Япония) на CuK α -излучении ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) в интервале углов (2θ) от 5 до 80°.

Определение удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) нанокомпозигов проводили хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, используя установку на базе хроматографа «Хром 5». Предварительно адсорбированные газы удаляли с поверхности образцов на вакуумной установке. Средний размер частиц (a) диоксида рассчитывали по формуле:

$$a = 6 / (\rho S_{\text{уд}}),$$

где ρ – плотность диоксида (1,5 г/см³).

Результаты и их обсуждение

Отжиг органических солей железа на воздухе позволяет получить ферримагнитный (в случае массивного образца) или суперпарамагнитный (при размере частиц нанометрового диапазона) оксид железа – маггемит [3, 4]. Органические продукты термического разложения солей служат восстановителями, которые не дают полностью окислиться железу и предотвращают формирование гематита, термодинамически более стабильного, чем маггемит. Поскольку низкотемпературные технологии позволяют менять морфологию и размер различных материалов, то в этом случае говорят о криохимической моди-

фикации. Криогенная обработка органических солей железа не меняет состав исходных солей и не приводит к существенным изменениям их ИК-спектров, происходит лишь небольшое уширение и размывание линий за счет увеличения числа некомпенсированных поверхностных атомов. В ИК-спектре формиата железа(II) присутствуют полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний карбоксилат аниона при 1442 и 1552 см^{-1} , валентные колебания С–О при 1352 см^{-1} и симметричные и асимметричные колебания С–Н при 2860 и 2929 см^{-1} (рис. 1, кривая 1). [28]. В случае железа(III) аммоний цитрата в ИК-спектре (рис. 2, а) полосы симметричных и асимметричных валентных ко-

лебаний карбоксилат аниона находятся при 1383 и 1588 см^{-1} , а при 590 см^{-1} присутствует полоса, соответствующая колебаниям Fe–O [29]. После криохимической модификации все соли железа были рентгеноаморфны и представляли собой воздушные хлопьевидные частицы размером от десятков нанометров до нескольких микрон (рис. 2).

Термическое разложение криомодифицированного формиата железа(II) протекает в диапазоне 230–320 °С с суммарной потерей массы 61%. Согласно кривой ДСК процесс является эндотермическим и характеризуется тремя эндотермическими пиками в диапазоне 220–325 °С на кривой ДТГ. Наблюдается

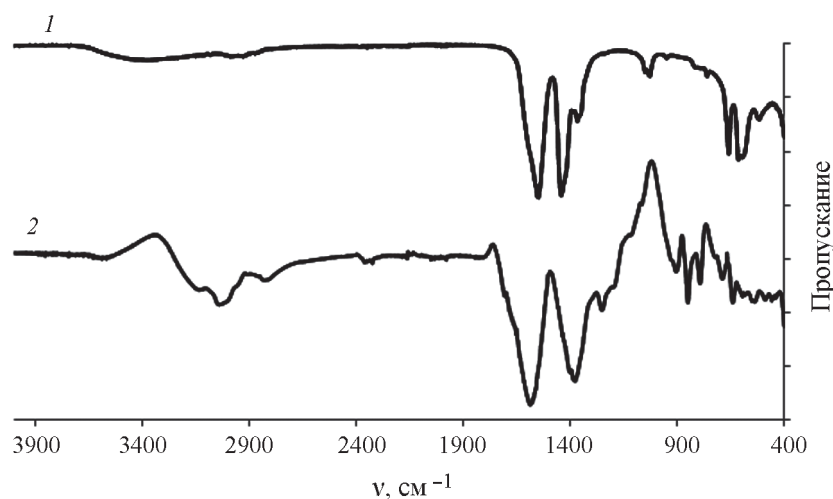


Рис. 1. ИК-спектры криомодифицированного железа(II) формиата (1), железа(III) аммоний цитрата (2)

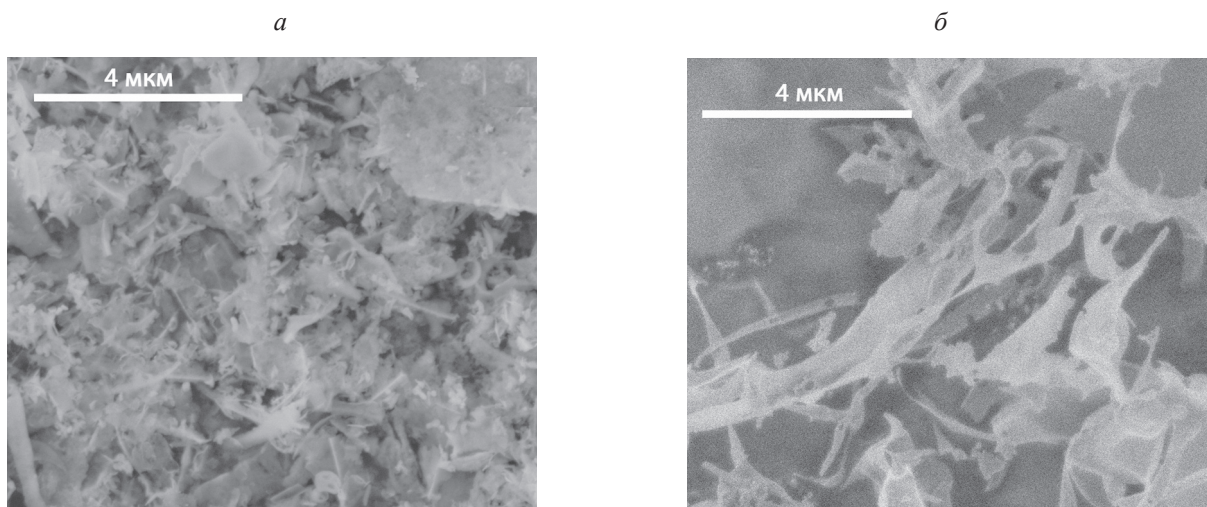


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ: а – формиата железа(II), б – аммоний цитрата железа(III) после криогенной обработки

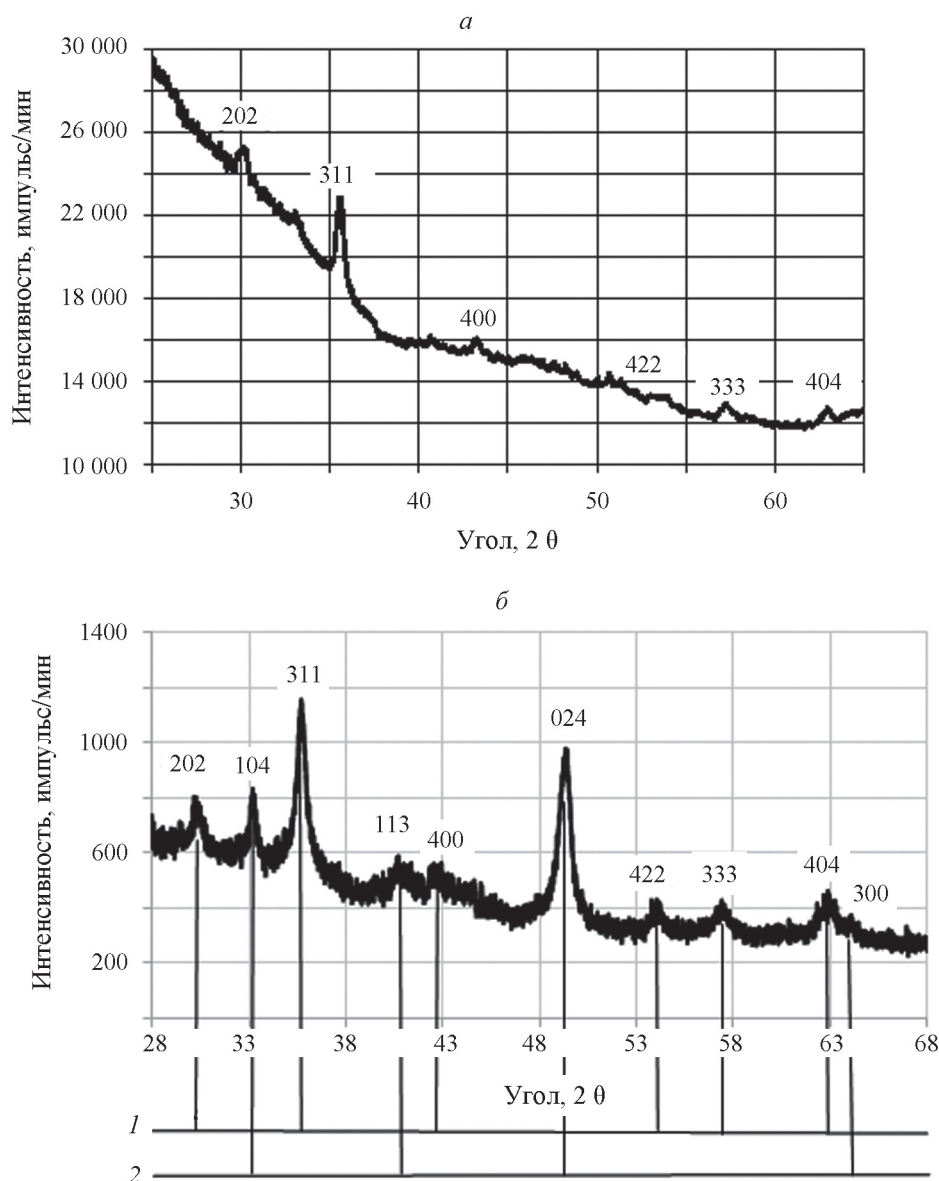


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных термическим разложением: *а* – формиата железа(II), *б* – аммоний цитрата железа(III) (1 – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 2 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

также эндотермический максимум около 325 °С. Термическое разложение железа(III) аммоний цитрата протекает в три стадии и также является эндотермическим процессом с максимумами при 94, 218, 365 °С и потерей массы 75%.

После отжига на воздухе криомодифицированных солей в рентгеновских дифрактограммах образцов присутствуют уширенные рефлексы, характерные для наночастиц магнетита или маггемита (рис. 3). В случае образца, полученного термическим разложением железа(III) аммоний цитрата, которое проводилось при 365 °С, на рентгеновской дифрактограмме при-

сутствуют также рефлексы гематита (рис. 3, б). Действительно, переход к термодинамически более стабильной полиморфной модификации оксида железа(III) происходит при температурах выше 300 °С. В случае образца, полученного термическим разложением (при 300° С) формиата железа(II), перехода от менее устойчивой полиморфной модификации к более устойчивой не происходит в силу низкой температуры процесса.

ИК-спектры полученных образцов соответствуют их рентгеновским дифрактограммам. В ИК-спектре оксида железа, полученного из

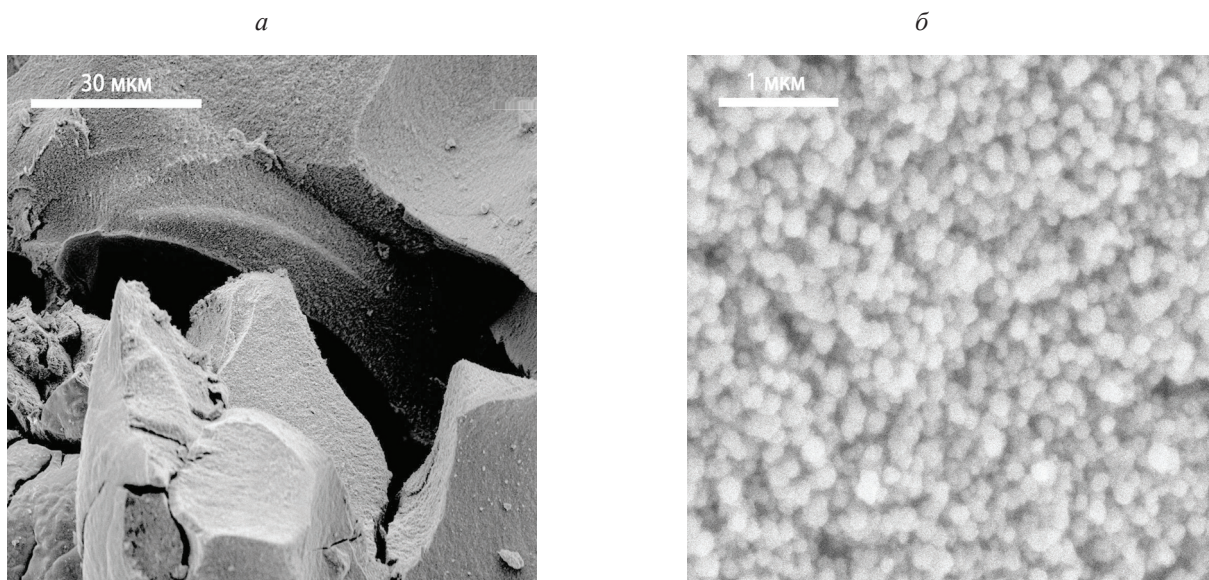


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ образца, полученного термическим разложением формиата железа(II) при разном увеличении: *a* – $\times 3\,152$, *б* – $\times 100\,000$

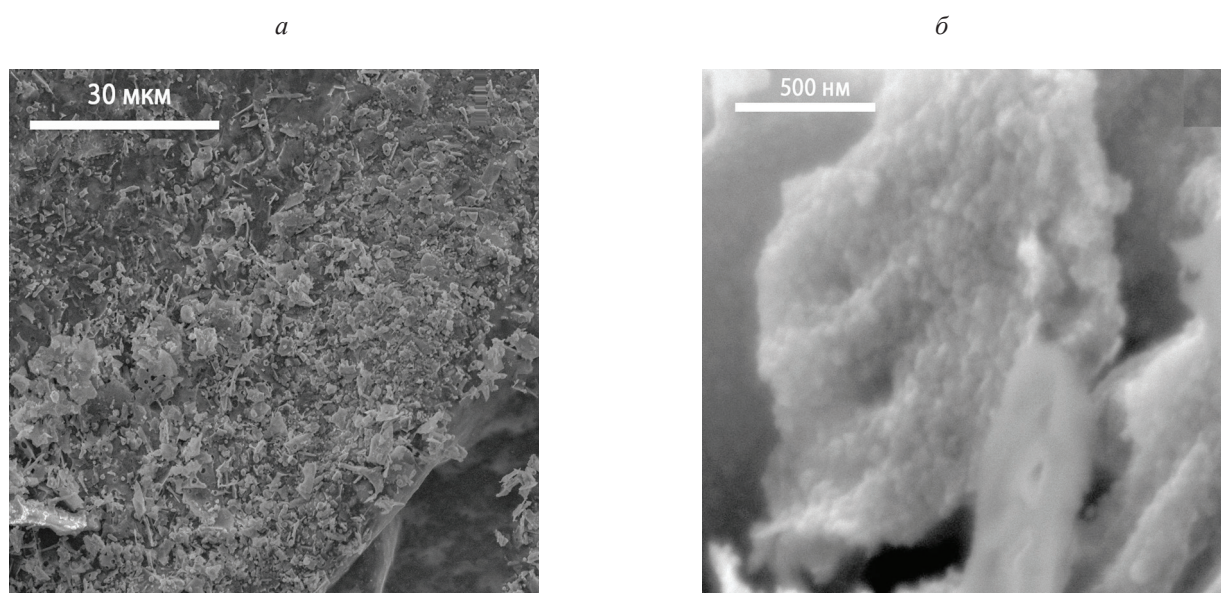


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ образца, полученного термическим разложением аммоний цитрата железа(III) при разном увеличении: *a* – $\times 3\,152$, *б* – $\times 200\,000$

формиата железа(II) присутствуют полосы при 400 , 566 , 622 , 682 и 719 см^{-1} , характерные для маггемита. В случае образца, полученного из железа(III) аммоний цитрата спектр выглядит несколько иначе. Помимо полос маггемита при 622 , 682 и 719 см^{-1} присутствуют полосы при 554 и 422 см^{-1} . Сдвиг двух последних полос связан с наложением полос поглощения маггемита и гематита (полосы которого находятся при 530 и 450 см^{-1}).

Согласно микрофотографиям СЭМ (рис. 4), размер полученных наночастиц в случае образца, полученного термическим разложением

формиата железа(II) составляет от 40 до 200 нм . Частицы хорошо различимы на микрофотографиях, для них нехарактерны агрегация и агломерация в более крупные агрегаты. В случае образца, полученного термическим разложением аммоний цитрата железа(III), которое протекает при более высокой температуре, чем разложение формиата железа(II), размер наночастиц оксида железа составляет от 80 до 200 нм (рис. 5). Они плохо различимы и для них наблюдается агломерация и частичное спекание в более крупные образования субмикронного и микронного размеров. Удельная поверхность частиц, прекурсором

для синтеза которых служил формиат железа(II), составляет $26 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц 47 нм. В случае, когда прекурсором является железо аммоний цитрат, удельная поверхность составляет $15 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц 80 нм.

Таким образом, криохимическая модификация методом распылительной криогенной сушки железоорганических прекурсоров с их последующей термической обработкой позволяет получить высокодисперсные порошки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В случае солей, термическое разложение которых протекает при температуре в пределах $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (формиата и ацетилацетоната железа), конечным продуктом являются суперпарамагнитные частицы маггемита. Более высокие значения температуры термического разложения солей прекурсоров (в случае железо(III) аммоний цитрата) приводят к росту температуры термической обработки, спеканию и частичному переходу маггемита в термодинамически более устойчивый гематит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Цодиков М.В., Бухтенко О.В., Максимов Ю.В., Киселева О.И., Панкратов Д.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2005. № 6. С. 1376.
2. Максимов Ю.В., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И., Смирнов В.В., Суздаев И.П., Прусаков В.Е., Цодиков М.В., Икорский В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2006. № 10. С. 1705.
3. Верная О.И., Кротова И.Н., Максимов Ю.В., Ростовщикова Т.Н. // Нефтехимия. 2017. Т. 56. № 1. С. 96.
4. Tsodikov M.V., Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kiseleva O.I., Maksimov, Y.V., Suzdalev I.P., Ikorskiy V.N. // Catal. Today. 2005. Vol. 105. P. 634–640.
5. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kiseleva O.I., Yushchenko V.V., Tsodikov M.V., Maksimov Y.V., Suzdalev I.P., Kustov L.M., Tkachenko O.P. // Catal. Today. 2010. Vol. 152. P. 48–53.
6. Puspitasari P., Yahya N. // N. P. Conf. 2011. Vol. 1. P. 1–4.
7. Huacalco-Aguilar Y., Álvarez-Torrellas S., Martínez-Nieves J., Delgado-Adámez J., Gil M.V., Ovejero G., García J. // Catalysts. 2021. Vol. 11. P. 1–20.
8. Popovetskiy P.S., Kolodin A.N., Maximovskiy E.A., Plyusnin P.E., Korolkov I.V., Gerasimov E.Y. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engin. Asp., 2021. Vol. 625. P. 126961.
9. Shabatina T.I., Vernaya O.I., Shabatina V.P., Melnikov M.Y. // Magnetochemistry. 2020. Vol. 6. P. 1–18.
10. Tripathy S.K., Banerjee P.K., Suresh N., Murthy Y.R., Singh V. // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Rev. 2017. Vol. 38. P. 339–365.
11. Mohammadi M., Pourseyed A.F. // J. Biomol. Str. Dyn. 2021. Vol. 39. P. 2798–2805.
12. Perecin C.J., Tirich B.M., Nagamine L.C., Porto G., Rocha F.V., Cerize N., Varanda L.C. // Colloids and Surfaces A: PhysChem. Eng. Aspects. 2021. Vol. 627. P. 1–14.
13. Surowiec Z., Miaskowski A., Budzyński M. // Nukleonika. 2017. Vol. 62. P. 183–186.
14. Zachary S.R., Forrest M.K., Miqin Z. // Mater. Today. 2021. Vol. 14. P. 330–338.
15. Khalkhali M., Rostamizadeh K., Sadighian S., Khoeini F., Naghibi M., Hamidi M. // DARU. J. Pharm. Sci. 2015. Vol. 23. P. 1–12.
16. Ganapathe L.S., Mohamed M.A., Yunus R.M., Berhanuddin D.D. // Magnetochemistry, 2020. Vol. 6. P. 1–35.
17. Sangaiya P., Jayaprakash, R. // J. Superconductivity Novel Magnetism. 2018. Vol. 31. P. 3397–3413.
18. Vivekanand D., Vivekanand K. // Mater. Manufact. Proc. 2018. Vol. 33. P. 835–839.
19. Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2018. Т. 59. № 5. С. 384.
20. Lemine O.M., Omri K., Zhang B., El Mir L., Sajjedine M., Alyamani A., Bououdina M. // Superlat. and Microstr. 2012. Vol. 52. P. 793–799.
21. Xian Ming L., Jang Kyo K. // Mater. Lett. 2009. Vol. 63. P. 428–430.
22. Daou T.J., Pourroy G., Bégin-Colin S., Grenèche J.M., Ulhaq-Bouillet C., Legaré P., Bernhardt P., Leuvre C., Rogez G. // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 4399–4404.
23. Velásquez A.A., Marín C.C., Urquijo J.P. // J. Nanopar. Res. 2018. Vol. 20. P. 1–13.
24. Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N., Goncharova D.A., Kharlamova T.S., Stadnichenko A.I. // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 467. P. 402–410.
25. Bharde A., Wani A., Shouche Y., Pattayil A., Prasad B.L., Sastry M. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 9326–9327.
26. Верная О.И., Епишев В.В., Марков М.А., Нуждина А.В., Федоров В.В., Шабатин В.П., Шабатина Т.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2017. Т. 56. № 6, С. 290.
27. Верная О.И., Шумилкин А.С., Шабатин В.П., Шабатина Т.И., Мельников М.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2020. Т. 61. № 5. С. 335.
28. Nikolic V., Ilic D., Nikolic L., Stanojevic L., Cacic M., Tasic A., Ilic-Stojanovic S. // Savremene Tehnologije. 2014. Vol. 3. P. 16–24.
29. Li H., Su J. // J. Mater. Chem. Eng. 2018. Vol. 1. P. 1008–1013.

Информация об авторах

Верная Ольга Ивановна – ст. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана, канд. хим. наук, olga_vernaya@mail.ru;

Шумилкин Алексей Сергеевич – студент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, alexpard99@gmail.com;

Шабатин Андрей Владимирович – науч. сотр. ИФХиЭ им А.Н. Фрумкина, канд. физ-матем. наук, 5dr.on5@mail.ru;

Шабатина Татьяна Игоревна – зав. лабораторией химии низких температур, вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор кафедры химии МГТУ имени Н.Э. Баумана, докт. хим. наук, доцент, tatyashabatina@yandex.ru;

Мельников Михаил Яковлевич – зав. кафедрой химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, профессор, melnikov46@mail.ru.

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.06.2022;
одобрена после рецензирования 12.07.2022;
принята к публикации 14.10.2022.