

Л.С. Семко, С.В. Хуторний, Л.П. Сторожук, Л.С. Дзюбенко, П.П. Горбик

Формування структури та дослідження властивостей магнітокерованих адсорбентів на основі магнетиту та діоксиду кремнію з підвищеною питомою поверхнею

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03154, Україна, storozhukl@mail.ru*

Розроблено методику отримання магнітокерованих нанокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ з підвищеною питомою поверхнею. Досліджено структуру, магнітні та адсорбційні властивості нанокompatитів. Показано, що використання блок-кополімера (полі(етилен гліколь)-блок-полі(пропілен гліколь)-блок-полі(етилен гліколь)) Pluronic-123 (ПЛ) в якості добавки в процесі синтезу композитів привело до значного підвищення їх поверхні (до $325 \text{ м}^2/\text{г}$). Для вихідного композиту, що містить $0,5 \text{ г SiO}_2$ та ПЛ в межах $0,0007 - 0,7 \text{ г}$ на 1 г магнетиту, питома намагніченість насичення (σ_s) складає $4,02 - 5,67 \text{ мТл} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$, а $H_c = 2,3 - 7,62 \text{ кА/м}$. Отримано імуносорбенти складу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ДНК}$.

Ключові слова: магнітокерований нанокompatит, темплатний синтез, питома поверхня, адсорбент.

Стаття постуєила до редакції 02.11.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Сьогодні проводяться інтенсивні дослідження по конструюванню унікальних магнітокерованих наноструктурних шаруватих матеріалів з ієрархічною архітектурою, різноманітним дизайном поверхні шарів, а також магнітних супрамолекулярних структур [1, 2]. Комплекс поліфункціональних властивостей таких матеріалів зумовлює перспективність їх практичного застосування в мікроелектроніці, сенсорних системах, каталізі, біології та медицині, фармакології. Являють інтерес роботи по створенню нанокompatитів для переносу ліків, нанороботів та імуномагнітних комплексів, що містять клітини, бактерії, віруси та інші організми [3-10]. Відомі дослідження по розробці нових магнітних адсорбентів і імуносорбентів, які можуть застосовуватися для очистки крові від вірусів, онкології, імуноаналізі, сепарації клітин [3, 5, 7-9, 31]. Такі матеріали мають наступні переваги в порівнянні з традиційними адсорбентами: швидке осадження частинок нанокompatитів у магнітному полі в процесі його очистки від домішок або з іммобілізованим на поверхні адсорбатом, а також направлений транспорт лікарського препарату в задане місце живого організму.

Раніше нами були розроблені методику синтезу магніточутливих нанокompatитів магнетит/діоксид кремнію ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) та ієрархічно побудованих багат шарових нанокompatитів

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /поєднуючий шар/поліакриламід для адсорбції переважно нуклеїнових кислот [4]. Проте такі наноструктурні матеріали мали, на наш погляд, низькі значення питомої поверхні ($60 - 120 \text{ м}^2/\text{г}$), що нас не задовольняло. Окрім того синтез був досить складним. Тому актуальним було завдання розробити методики одержання магніточутливих нанокompatитів з підвищеною питомою поверхнею, що в свою чергу сприяло б збільшенню адсорбційної ємності адсорбентів при збереженні магнітних характеристик та однаковоу вмісті SiO_2 .

На сьогоднішній день досягнуто значних успіхів в створенні немагнітних мезопористих мезофазних матеріалів (МММ), питома поверхня яких може досягати $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ [11 - 20]. При цьому для отримання пористої структури композиту доцільно використовувати в процесі синтезу добавки (розчинники, поверхнево-активні речовини (ПАВ) або полімери), які видаляються при отриманні магніточутливих композитів. Відомі роботи по використанню в якості темплат блок кополімерів полі етиленгліколю та поліпропіленгліколю, полівінілового спирту, різних полісахаридів та ін. [11 - 20].

При формуванні поверхні з заданим розміром пор доцільно проводити темплатний синтез. Наприклад, використання блок-кополімеру (полі(етилен гліколь)-блок-полі(пропілен гліколь)-блок-полі(етилен гліколь)) Pluronic-123 (ПЛ) дає можливість легко змінювати гідрофобні/гідрофільні блоки кополімеру, їх об'ємні долі, використовуючи

блоки кополімеру з різною довжиною ланцюга або різних ко-ПАВ у процесі міцелоутворення. Це забезпечує високу ступінь контролю над процесом структуроутворення мезофази.

В залежності від умов синтезу структура мезофази може бути упорядкованою (сферичною, циліндричною, кубічною, гексагональною трубчатою) або неупорядкованою. Важливим параметром для формування мезофазної структури адсорбентів є склад компонентів, тип вибраних темплат, температура проведення синтезу. Ідею створення МММ доцільно використовувати для формування магніточутливих наноструктурованих матеріалів з розвинутою зовнішньою поверхнею. Відомі такі МММ як MCM-41, MCM-48 (Mobil Crystalline Material), SBA-15, SBA-16 (Santa Barbara Amorphous) та інші з розміром пор від 0,6 до 30 нм [11 - 20]. Але існує дуже мало робіт, присвячених збільшенню зовнішньої поверхні магніточутливих адсорбентів [4]. Відомо, що питома намагніченість композитів Fe_3O_4/SiO_2 зменшується зі зростанням товщини та маси їх немагнітного шару [22 - 24, 29]. Тим не менше, процеси модифікування поверхні магнетиту SiO_2 в присутності добавок недостатньо вивчені. Нема чіткої ясності відносно ефективності використання різних темплат для збільшення питомої поверхні адсорбентів. Окрім того, некоректне проведення синтезу може привести до окиснення магнетиту та втрати його магнітних властивостей.

Мета даної роботи: вивчення процесів перетворення тетраоксисилану (ТЕОС) на поверхні магнетиту в SiO_2 в присутності ПЛ при нагріванні, а також дослідження структури, магнітних та адсорбційних властивостей нанокompозитів Fe_3O_4/SiO_2 .

I. Методики та методи дослідження

Об'єктами дослідження даної роботи є нанокompозити на основі магнетиту типу Fe_3O_4/SiO_2 , поверхневий шар (SiO_2) яких було отримано з використанням ПЛ в умовах золь-гель синтезу. Магнетит та нанокристалічна структура його частинок детально описана нами в [24, 25]. Технологічні рішення золь-гель синтезу представлені в [27].

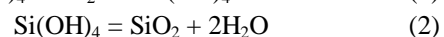
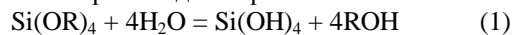
Магнетит отримували реакцією співосадження суміші двох- та трьохвалентного заліза в надлишку водного розчину аміаку. Очистку Fe_3O_4 від залишків непрореагованих солей проводили шляхом промивки дистильованою водою в постійному магнітному полі. Для формування шару SiO_2 на поверхні магнетиту було вибрано прекурсор ТЕОС. Його вибір обумовлений тим, що він не дає залишкових домішок після проведення синтезу.

Синтез нанокompозиту Fe_3O_4/SiO_2 проводили в декілька етапів: попередній гідроліз ТЕОС в розчині етанолу, води та кополімеру ПЛ, змішування продуктів попереднього гідролізу з магнетитом в ультрадиспергаторі УЗДН-2, сушка, термообробка та промивка.

Раніше було показано, що полімеризація ТЕОС відбувається у водно-спиртовому розчині з додаванням каталізатора та прекурсор, який являється джерелом кремнезему [22, 26]. На першому етапі полімеризації відбувається утворення силанольних груп в процесі гідролізу алкоксидного прекурсор з формуванням золю.

Поліконденсація приводить до утворення зшитих полісилоксанів, які вступають у взаємодію з гідроксильними групами на поверхні магнетиту. Всі процеси, що відбуваються в системі реакції, залежать від рН середовища. Вони можуть підлягати як кислотному, так і основному каталізу, з утворенням катіонних (в кислому середовищі) або аніонних силікатних систем (у лужному середовищі). Кислотний катализ приводить до утворення зшитого гелю, який має низьку пористість. В лужному середовищі, після термообробки, утворюються мікрота мезопористі структури. За певних умов лужний або двоступінчатий кислотно-лужний катализ (початкова полімеризація в умовах кислого середовища та наступним гелеутворенням в лужному) приводить до утворення ієрархічної структури та складної топології поверхні.

Процеси гідролізу ТЕОС більш детально обговорювались в [22, 26]. Відомо [18, 19], що ці процеси протікають зі значно вищою швидкістю в кислому середовищі в порівнянні з нейтральним. Однак для попередження взаємодії магнетиту з кислотою синтез проводили в слабо лужному середовищі в присутності йонів амонію (NH_4^+). У відповідності з розробленою нами методикою для розрахунку кількості продуктів синтезу, весь процес гідролізу, поліконденсації та руйнування полімеру можна умовно виразити двома рівняннями:



Однак ці рівняння не відображають утворення проміжних продуктів синтезу.

На першому етапі отримання нанокompозиту Fe_3O_4/SiO_2 спочатку готували розчин ПЛ в етиловому спирті, далі проводили попередній гідроліз ТЕОС у водно-спиртовому середовищі протягом 1 години. Далі добавляли розчин полімеру та продовжували перемішування протягом 1 години. На наступному етапі отриману реакційну суміш змішували з магнетитом, при цьому співвідношення магнетит : ТЕОС складало 5,5 : 9. Для переходу золю продуктів гідролізу ТЕОС в гель, при диспергуванні з магнетитом, додавали водний розчин аміаку. Відомо, що значення ізоелектричної точки для магнетиту лежить в межах рН ~ 7 - 8 [28]. Для отримання ксерогелю проводили сушку гелю в сушильній шафі протягом 6 - 10 годин при температурі 80 °С, а далі при 120 °С. Для видалення продуктів термодеструкції ПЛ, проводили термообробку отриманого порошку в інертній атмосфері до 450 °С та витримували при цій температурі 2 години. Далі проводили багаторазову промивку його в воді. Слід звернути увагу на те, що в зв'язку з високодисперсністю нанокompозиту його очистка

являє собою досить тривалий процес та займає декілька годин. Відомий метод центрифугування не дає високий ступінь очистки, тому для осадження композиту використовували магнітне поле. Осадження проводили в неоднорідному полі постійного магніту у спеціальних комірках при напруженості 80 - 200 кА/м. Вміст SiO_2 на поверхні 1 г магнетиту складав 0,5 г. На основі даних попередніх робіт [29] ми припускали, що наявність такої маси шару SiO_2 (в розрахунку на 1 г Fe_3O_4) буде оптимальною для збереження магнітних властивостей нанокompозиту при термообробці та достатнім для формування пористого шару SiO_2 на поверхні магнетиту. Співвідношення SiO_2 : ПЛ змінювали від 0,5 : 0,0007 до 0,5 : 0,7 в розрахунку на 1 г Fe_3O_4 .

Для вивчення процесів перетворення ТЕОС на поверхні магнетиту було виготовлено модельні зразки варіантів 1 - 4. Варіант 1 відповідав порошку ПЛ. Нанокompозити варіанту 2 одержували у відповідності з запропонованою методикою модифікування магнетиту SiO_2 з використанням модифікуючого агента ТЕОС, аналогічно як в [26], без застосування темплата. Вміст SiO_2 в розрахунку на 1 г магнетиту цього варіанту складав 0,5 г. Нанокompозити варіантів 3 і 4 одержували такого ж самого складу, але з використанням в процесі синтезу як темплата ПЛ. Модельний зразок варіанту 4 виготовляли у відповідності із запропонованою методикою модифікування та термообробки, описаною вище. В залежності від вмісту ПЛ одержували зразки 4а, 4б, 4в, 4г. Модельний зразок варіанту 3 одержували наступним чином. Спочатку проводили попередній гідроліз ТЕОС в суміші етанолу і води з наступним додаванням ПЛ, аналогічно, як у варіанті 4, далі обробляли наважку магнетиту продуктами гідролізу ТЕОС, 10 хвилин піддавали ультразвуковому диспергуванню, далі проводили сушку протягом 8 годин в сушильній шафі при 80 °С. Ці стадії співпадають з початковими для варіанту 4. Далі з одержаного порошку брали наважку 0,5 - 0,7 г, поміщали в піч дериватографа і нагрівали зі швидкістю 10 °С за 1 хвилину до 1000 °С. Отже, остаточні процеси конденсації продуктів гідролізу мали відбуватися в печі дериватографа.

Одержані зразки нанокompозитів варіанту 4 використовували для дослідження їх адсорбційних властивостей. В якості адсорбату застосовували дидоксирибонуклеїнову кислоту (ДНК).

Процеси перетворення ТЕОС на поверхні магнетиту вивчали методом термографії (диференційного термічного аналізу (ДТА) та диференційної термогравіметрії (ДТГ)). Криві ДТА, втрати маси ТГ та швидкості втрати маси ДТГ реєстрували на дериватографі Q-1500D фірми МОМ (Будапешт) в інтервалі температур 20 – 1000 °С за швидкості нагрівання 10 град/хв. Як еталон використовували Al_2O_3 . Проба досліджуваних зразків складала 150 мг. Для характеристики процесів, що відбуваються при термографічних дослідженнях, вводили наступні позначення: m_1 та m_2 – значення

початкової маси та за певної температури відповідно; $\Delta m = m_1 - m_2$, $\Delta m / m_1$ – відносне значення втрати маси зразка, %; Δm – втрата маси зразка.

Питому поверхню вихідного Fe_3O_4 і зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ визначали по адсорбції азоту (метод BET) на приладі "Kelvin-1042" (Costech International Instruments). Для оцінки середнього розміру частинок магнетиту і його кластерів, а також для дослідження структури отриманих наноматеріалів використовували електронну мікроскопію (JEOL JSM-35 (Японія)). Середній розмір кристалітів магнетиту визначали, використовуючи рентгеноструктурний аналіз. Рентгенограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні кобальтового аноду ($\lambda = 0,179021$ нм) з графітовим монохроматором у відбитому пучку і геометрією зйомки за Брегом-Брентано [30]. Для ідентифікації шару SiO_2 в нанокompозиті використовували ІЧ-Фур'є спектроскопію. Дослідження проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі NEXUS фірми Thermo Nicolet (США) в діапазоні частот (ν) 400 - 4000 cm^{-1} .

Для визначення магнітних властивостей порошок магнетиту і нанокompозитів на його основі використовували вібраційний магнітометр. Частота і амплітуда вібрації зразка задавалися генератором коливальних і підсилювачем низької частоти. Виміри проведені на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Сухі розмагнічені порошки магнетиту і нанокompозитів поміщали в циліндричні комірки з немагнітного матеріалу діаметром 0,2 см і довжиною 2 см. Методика вимірювань більш детально описана в [24]. На основі експериментальних результатів будували циклічні залежності значень питомої намагніченості насичення (σ) зразків від напруженості магнітного поля (H) - петлі гістерезису. Використовуючи ці залежності, визначали наступні магнітні характеристики порошок магнетиту і нанокompозитів: намагніченість насичення (M_s), питому намагніченість насичення (σ_s), коерцитивну силу (H_c) і залишкову питому намагніченість (σ_r).

Для визначення кількості адсорбованої дезоксирибонуклеїнової кислоти Salmon sperm (ДНК) з розчину, її витримували з осадом функціоналізованого нанокompозиту від 30 хв. до 2 годин, а потім перевіряли кількість адсорбованого ДНК на спектрофотометрі Lambda-35 (Perkin-Elmer USA) при поглинанні 260 нм. На основі отриманих даних будували графік залежності кількості сорбованого ДНК на поверхні 100 мг нанокompозиту від рівноважної концентрації. Для опису процесів адсорбції цих речовин на поверхні нанокompозитів використовували рівняння ізотерми Ленгмюра [23] типу $A = A_{\text{max}} \cdot K \cdot c / (1 + K \cdot c)$, де A – величина адсорбції, K – коефіцієнт, c – відповідна концентрація. $b = 1/A_{\text{max}} \cdot K$. Використовуючи лінеаризовану форму рівняння Ленгмюра обчислювали параметри, які характеризують адсорбцію. Це константа адсорбційної рівноваги b та величина максимальної адсорбції, яка відповідає повному заповненню поверхні мономолекулярним шаром адсорбата A_m (цей параметр зазвичай називають ємністю

моношару); E – середнє квадратичне відхилення при лінеаризації кривої. Для оцінки процесів десорбції ДНК як модельне середовище було обрано ТЕ буфер ($pH=8$, складається із суміші розчинів 10 мМ тріс(гідроксиметил)амінометана гідрохлорид (TRIS Cl) та 1мМ етилендіамінтетраоцтової кислоти (EDTA)).

II. Результати та їх обговорення

Основні одержані дані за допомогою методів ДТА, ДТГ, рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-Фур'є спектроскопії наведено на рис. 1 - 4.

Використання вказаних методів дало можливість встановити, що отримані порошки нанокристалічного магнетиту мають наступні характеристики: середній розмір частинок 0,1 - 0,2 мкм, нанокристалітів – 10 - 13 нм. Попередні розрахунки з використанням даних електронної мікроскопії показали, що товщина шару SiO_2 на Fe_3O_4 складає 2 - 6 нм. А при таких значеннях шару SiO_2 важко стверджувати про утворення впорядкованої мезопористої структури.

Для визначення температурного режиму термообробки нанокомпозитів Fe_3O_4/SiO_2 , одержаних в результаті темплатного синтезу з використанням

ПЛ, розглянемо дані, отримані методом термографії (рис. 1). Виходячи з одержаних термограм (рис. 1,а, варіант 1), що відповідають перетворенню ПЛ при нагріванні, бачимо, що за температури 60 °C на кривій ДТА спостерігається мінімум, що свідчить про втрату адсорбованої води. При цьому при підвищенні температури від 22 до 60 °C спостерігається лише 0,12 % відносного значення втрати маси ($\Delta m/m = 0,12\%$). За умови зростання температури понад 145 °C відбувається значне підвищення кривої ДТА, що відповідає процесам окиснення ПЛ та його термодеструкції. Так, в області температур 185 - 395 °C відбувається інтенсивна втрата маси. Найвища швидкість втрати маси спостерігається за температур 290 та 340 °C. Виявлено, що при зростанні температури від 145 до 245 °C $\Delta m/m = 21,1\%$, в інтервалах температур 245 - 340 °C значення $\Delta m/m = 59,1\%$, від 340 до 395 °C $\Delta m/m = 22,16\%$, від 395 до 420 °C $\Delta m/m = 2,11\%$, від 420 до 480 °C $\Delta m/m = 6,33\%$. Подальше підвищення температури від 480 до 1000 °C приводить тільки до 2,11 % відносної втрати маси. Слід зазначити, що за умови температур від 450 °C практично відбувається повний розклад ПЛ.

Механізми розкладу ПЛ в деякій мірі розглянуто в роботі [15].

На основі аналізу даних ядерного магнітного

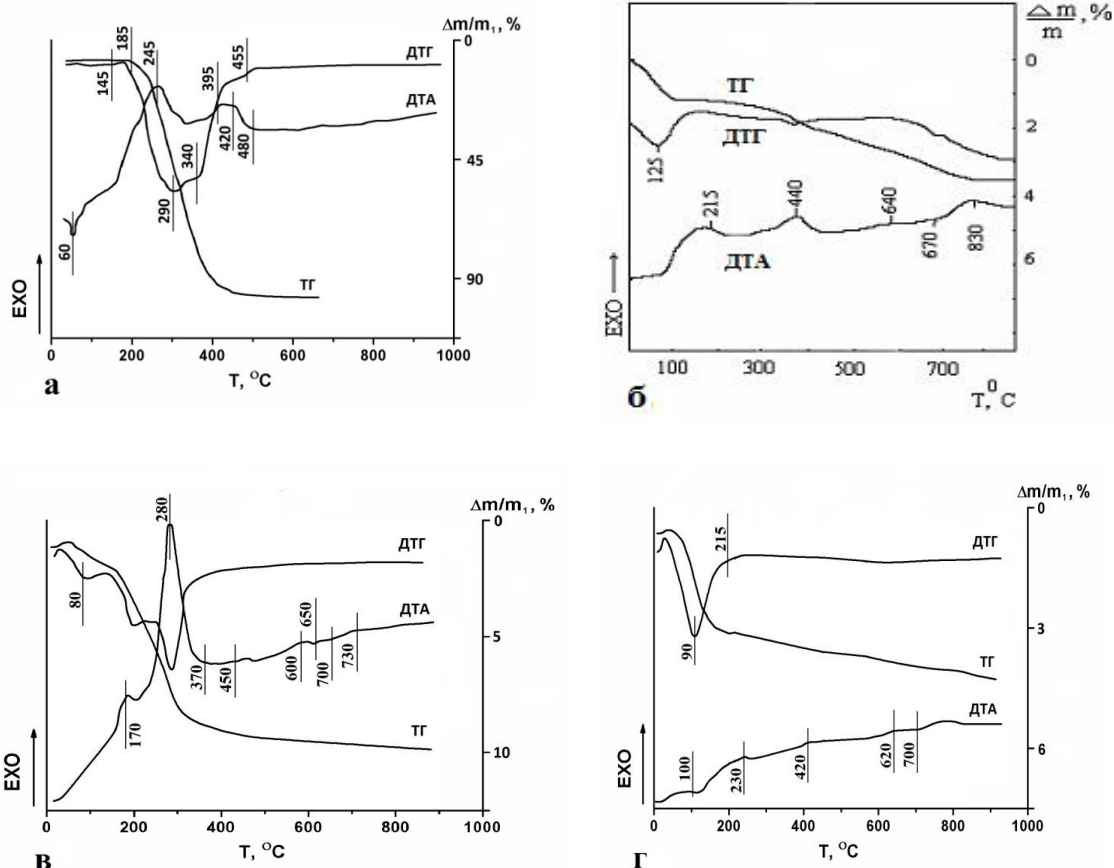


Рис. 1. Криві ДТА та термогравіметрії зразків ПЛ (а, варіант 1) та нанокомпозитів Fe_3O_4/SiO_2 , отриманих без використання ПЛ (б, варіант 2), та з його застосуванням (в, г). Вміст SiO_2 в нанокомпозиті на 1 г магнетиту складає 0,5 г; термообробка при 300 °C (в, варіант 3), 450 °C (варіант 4)

резонансу в [13, 15] показано, що в інтервалі температур 125 - 190 °С проходить фрагментація ПЛ на леткі органічні речовини, що пов'язано з окисненням поліпропіленових (ППО) блоків з утворенням альдегідів, кислот та спиртів. А окиснення блоку ППО проходить до 180 °С, що підтверджує відсутність сигналів ПЛ та поява лінії, яка характеризує альдегідну групу мурашиного альдегіду і початок окиснення блоків поліетиленоксиду (ПЕО). Цей процес триває до 335 °С, оскільки при цій температурі вже не спостерігається сигнал, який пов'язаний з розкладом ПЕО, а саме (O-CH₃). Одержані нами результати добре узгоджуються з літературними даними [15]. Таким чином, T = 450 °С – максимальна температура термообробки, яка потрібна для розкладу ПЛ.

Щоб визначити, які процеси відбуваються при нагріванні в печі дериватографа термообробленого зразка варіанту 2, проаналізуємо дані повного диференційного аналізу. З рис. 1,б (варіант 2) бачимо, що на кривих ДТА для зразка чітко проявляються ендотермічні ефекти з мінімумами при T = 100 і 125 °С відповідно. При подальшому підвищенні температури суттєвих змін на кривих ДТА та ДТГ не спостерігається у зв'язку з тим, що процеси гідролізу та конденсації ТЕОС у зразку 2 закінчилися до проведення цих досліджень. За умови нагрівання в печі дериватографа зразка 2 від 22 до 1000 °С значення втрати мас ($\Delta m/m_1$) складає лише 3,02 %. Значна частина маси втрачається при нагріванні від початкової температури до 200 °С ($\Delta m/m_1 = 1,65$ %). При підвищенні температури (T > 200 °С) відбувається дегідроксилювання поверхні нанокompatитів. Проте, при нагріванні від 200 до 1000 °С втрачається лише 1,37 % від загального значення початкової маси зразка. Низькі значення втрати маси також дають підставу припустити, що для зразків варіанту 2 процеси гідролізу ТЕОС, поліконденсації та руйнування полімерного покриття (SiO₂)_n відбулося до температури 400 °С.

Для визначення процесів перетворення, що спостерігаються в процесі темплатного синтезу при гідролізі ТЕОС і поліконденсації, проаналізуємо процеси, що відбуваються при нагріванні зразка варіанту 3. В цьому випадку до проведення термографічних досліджень вже було здійснено ряд стадій синтезу (попередній гідроліз ТЕОС, змішування в ультрадиспергаторі УЗДН-2, сушка при 80 °С протягом 10 годин). Вигляд кривих ДТА, ДТГ та ТГ для зразка варіанту 3 істотно відрізняється від аналогічних кривих варіанту 2 і 4. Так, окрім ендотермічного процесу з мінімумом при 180 °С, в області температур 200 - 360 °С відбувається значний екзотермічний пік з максимумом при 280 °С. За цієї ж температури спостерігається максимальна швидкість втрати маси зразка. Виходячи з попередніх досліджень перетворень ТЕОС на поверхні магнетиту [22, 26], нами показано вигляд такого ефекту, пов'язаний з поліконденсацією продуктів гідролізу ТЕОС. В результаті поліконденсації утворюється вода, про що свідчить наявність

мінімуму швидкості втрати маси при T = 280 °С. Проте слід зазначити, що окрім цього процесу в інтервалі температур 185 - 450 °С спостерігається інтенсивне окиснення та розклад ПЛ (максимум при T = 245 °С). Враховуючи цей факт, можна припустити, що максимум поліконденсації продуктів гідролізу ТЕОС накладається та перебиває максимум процесів окиснення ПЛ. У зв'язку з тим, що вміст ПЛ в цьому зразку складає лише 0,04 % від загальної маси зразка, тож в інтервалі температур 20 - 450 °С спостерігається відносно невелике значення $\Delta m/m = 8,02$ %.

З аналізу термограм зразка варіанту 4 бачимо наступне. На кривій ДТГ спостерігається мінімум за температури 90 °С, що відповідає втраті адсорбованої води. При подальшому підвищенні температури від 200 до 1000 °С суттєвих теплових ефектів, що характерні для окиснення та термодеструкції ПЛ або поліконденсації ТЕОС не виявлено. Нагрівання від 20 до 1000 °С супроводжується лише невеликою втратою маси ($\Delta m/m = 3,57$ %). Одержані дані свідчать про те, що температурний режим перетворення ТЕОС в SiO₂ в присутності ПЛ обраний вірно та термообробка при 450 °С достатня для видалення побічних продуктів синтезу.

Для з'ясування наявності неокисненого магнетиту в нанокompatиті після термообробки до 450 °С проаналізуємо дані рентенофазного аналізу одержаних зразків (рис. 2).

На дифрактограмах термообробленого магнетиту (крива 1) спостерігаються піки (при $2\theta = 30,1; 35,6; 44; 53,3; 57,7; 62,8$ з міжплощинними відстанями 2,96; 2,52; 2,05; 1,71; 1,60; 1,47), що відповідають кристалічній фазі магнетиту Fe₃O₄ (JCPDS № 19 - 629) з кубічною сингонією та нанокompatитів (криві 1, 2, 3), витриманих при 450 °С – при $2\theta = 25,0; 35,1; 41,2; 50,3; 62,9; 67,1; 47,0$ ° з міжплощинними відстанями 0,414; 0,297; 0,254; 0,211; 0,172; 0,162; 0,149 нм. Таким чином, рентгеноструктурний аналіз всіх отриманих зразків показав, що в процесі темплатного синтезу не відбувається утворення α -Fe₂O₃ в фазі магнетиту та підтверджує той факт, що шар діоксиду кремнію не втрачає свою захисну функцію при термообробці, аналогічно, як і в композиті, одержаного без використання ПЛ [22, 26]. Слід відмітити, що про присутність SiO₂ в досліджуваних зразках свідчить зниження інтенсивності рефлексів Fe₃O₄.

Дослідження поверхні нанокompatитів показало, що при вмісті SiO₂ 0,5 г (на 1 г Fe₃O₄), синтезованих з використанням ПЛ, питома поверхня зростає від 99 м²/г (для не модифікованого магнетиту) до 325 м²/г. Для зразків такого ж складу, але отриманих без цього ПАВ, питома поверхня складає 130 м²/г. Найбільші значення питомої поверхні досягнуто при співвідношенні SiO₂ до ПЛ 0,5 : 0,0007. Таким чином, використання ПЛ в процесі синтезу привело до значного збільшення поверхні в порівнянні з немодифікованим магнетитом, а також з аналогічними зразками (варіант 2) [32], при отриманні яких кополімер не використовувався [22,

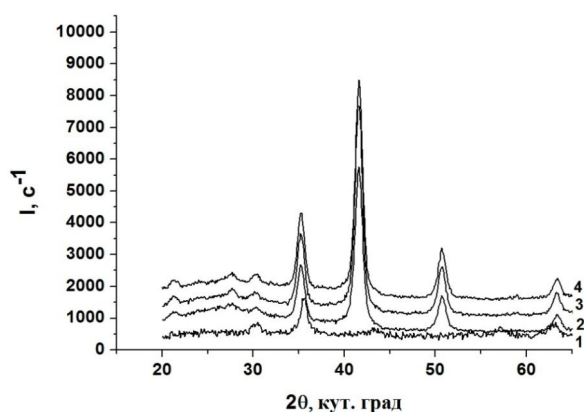


Рис. 2. Дифрактограми зразків вихідного магнетиту (1), модифікованого діоксидом кремнію з його вмістом 0,5 (5) г на 1 г поверхні магнетиту, варіанти 2, 3, 4 (криві 2, 3, 4), витриманих за температури 450 °С.

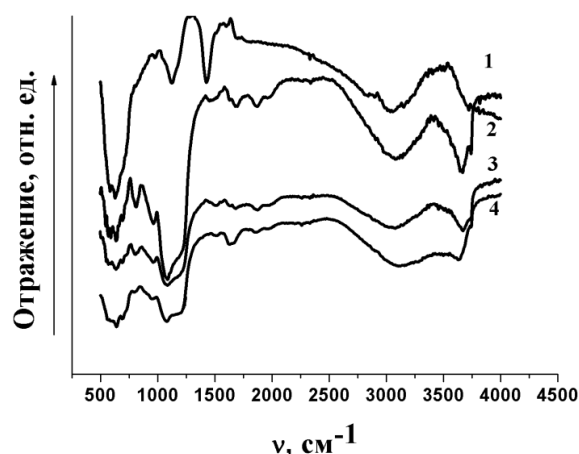


Рис. 3. ІЧ-Фур'є спектри Fe_3O_4 (1) та нанокompatивів Fe_3O_4/SiO_2 . Вміст SiO_2 в нанокompatиві на 1 г Fe_3O_4/SiO_2 – 0,5 г; ПЛ – 0 г (2, варіант 2); 0,7 г (3, варіант 4 а); 0,0007 (4, варіант 4 б).

23, 26].

Наявність зовнішнього покриття SiO_2 в розроблених нанокompatивах, отриманих з використанням ПЛ підтверджено методом ІЧ-Фур'є спектроскопії.

Наприклад, при вмісті SiO_2 0,50 на 1 г магнетиту (рис. 3), спостерігаються смуги поглинання (СП), 1090, 980 і 800 cm^{-1} , які відповідають SiO_2 . Згідно з літературними даними СП 1090, 800, 470 cm^{-1} належать зв'язкам Si-O-Si в кремнеземі, 980 cm^{-1} – валентні коливання зв'язків Si-O в групі Si-OX (X – у більшості випадків H або Me). Окрім цих СП присутня також дифузна СП в області 2800 – 3500 cm^{-1} , обумовлена коливаннями гідроксильних груп води в рідкій фазі, зв'язаної з поверхнею оксидів [33]:

Проаналізуємо далі магнітні властивості термооброблених нанокompatивів Fe_3O_4/SiO_2 ,

отриманих в процесі темплатного синтезу з використанням різного вмісту ПЛ. Для всіх зразків характерні вузькі петлі гістерезису (рис. 4), що свідчить про низькі втрати при перемагнічуванні зразків. Такі петлі гістерезису типові для нанокристалічних матеріалів. Встановлено, що при варіюванні вмісту ПЛ в нанокompatиві значення σ_s знаходиться в межах від 4,02 до 5,67 $mkT \cdot l \cdot m^3/kg$, а H_c – 2,3 – 7,62 кА/м. При цьому вміст ПЛ до термообробки практично не впливає на магнітні характеристики нанокompatивів:

Для оцінки можливості використання отриманих нанокompatивів Fe_3O_4/SiO_2 в якості адсорбентів розглянемо процеси адсорбції ДНК на їх поверхні. На рис. 6 представлена типова крива адсорбції ДНК на поверхні нанокompatиву Fe_3O_4/SiO_2 , отриманого з використанням ПЛ в якості темплату. Ізотерма адсорбції ДНК прямує до насичення та описується рівнянням Ленгмюра, характерним для мономолекулярної адсорбції з енергетично активними центрами:

При максимальній концентрації ДНК 0,05 мг/мл величина адсорбції складає 2,7 мг на 1 г адсорбенту (рис. 5).

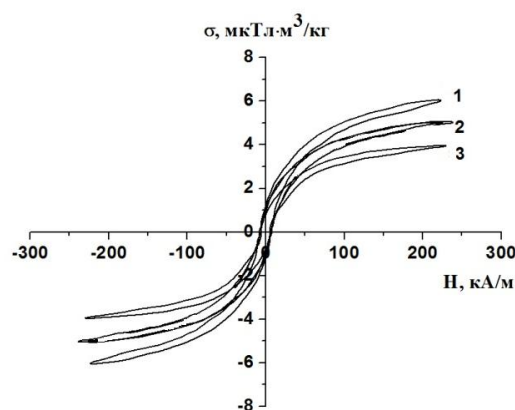


Рис. 4. Петлі гістерезису магнетиту (1) та зразків нанокompatивів Fe_3O_4/SiO_2 (2, 3). Вміст SiO_2 в нанокompatиві на 1 г Fe_3O_4 – 0,5 г; ПЛ – варіант 4 а (2); варіант 4 б (3).

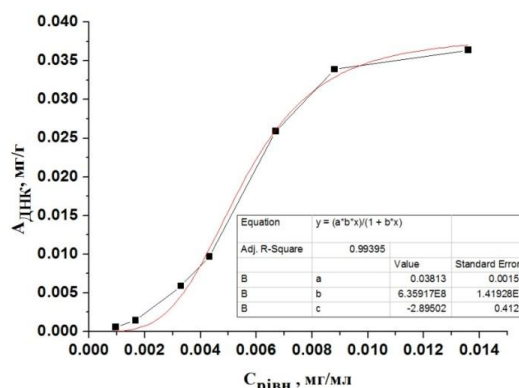


Рис. 5. Ізотерма адсорбції ДНК на зразках нанокompatивів, отриманих з використанням ПЛ (варіант 4 б).

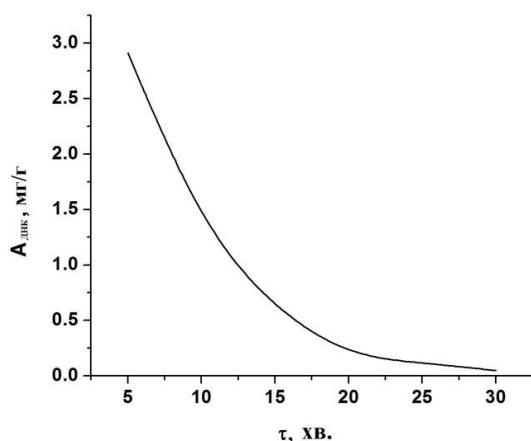


Рис. 6. Кінетика десорбції ДНК з поверхні нанокompatитів отриманих з використанням ПЛ (варіант 4 б).

Десорбцію ДНК проводили в ТЕ буфер рН = 8 до 30 хвилин в динамічному режимі при кімнатній температурі:

Встановлено, що проходить повна десорбція ДНК (рис. 6) з поверхні ннокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, отриманих з використанням ПЛ в процесі темплатного синтезу. Отже, одержаний адсорбент може бути застосований на певних стадіях очистки ДНК від домішок.

Висновки

Таким чином, при використанні темплатного синтезу із застосуванням ПЛ нами розроблено методику отримання магнітокерваних

нанокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ з високою питомою поверхнею. Показано, що використання ПЛ в якості темплату в синтезі привело до значного зростання їх поверхні ($325 \text{ м}^2/\text{г}$) в порівнянні з немодифікованим магнетитом ($99 \text{ м}^2/\text{г}$), а також з аналогічними зразками, при отриманні яких ПЛ не використовувалася ($130 \text{ м}^2/\text{г}$). Найбільші значення питомої поверхні композитів одержано при співвідношенні SiO_2 до ПЛ $0,5 : 0,0007$. Показано, що покриття на поверхні магнетиту в умовах розробленого синтезу зберігає термічну стабільність нанокompatитів так, як і в нанокompatитах, синтезованих без темплатів. Досліджено процеси термодеструкції ПЛ в нанокompatитах при термообробці. Показано що максимальна температура термообробки нанокompatитів складає $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Встановлено, що питома намагніченість насичення (σ_s) нанокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ при варіюванні вмісту ПЛ знаходиться в межах від 4,02 до 5,67 мкТл·м³/кг, при цьому $H_c - 2,3-7,62 \text{ кА/м}$. Виявлено, що на поверхні нанокompatитів відбувається адсорбція ДНК (максимальне значення – 2,7 мг/г). Встановлено, що з поверхні нанокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, отриманих з ПЛ, проходить повна десорбція ДНК в ТЕ буфер.

Семко Л.С. – доктор технічних наук, провідний науковий співробітник відділу наноматеріалів;
Хуторний С.В. – аспірант відділу наноматеріалів;
Сторожук Л.П. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник відділу наноматеріалів Інституту хімії поверхні НАН України;
Дзюбенко Л.С. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу наноматеріалів;
Горбик П.П. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу наноматеріалів..

- [1] V.V. Turov, V.M. Gun'ko, V.F. Chehun, Gidratnye svoystva DNK i nanokompozitnyh sistem na ejo osnove. Nanomaterialy i nanokompozity v medicine, biologii i jekologii (Naukova dumka, Kiev, 2011).
- [2] P.P. Gorbik, A.L. Petranovskaja, M.P. Turelik. Magnitochuvstvitel'nye nanokompozity: sintez, svoystva, strategii mediko-biologicheskogo primenenii. Nanomaterialy i nanokompozity v medicine, biologii i jekologii (Naukova dumka, Kiev, 2011).
- [3] A.K. Gupta, M. Gupta, Biomaterials 26, 3995 (2005).
- [4] L.S. Semko, S.V. Hutornij, L.P. Storzhuk, P.P. Gorbik, N.V. Abramov, Nanostrukturnoe materialovedenie 3, 29 (2010).
- [5] P.P. Gorbik, A.L. Petranovs'ka, L.P. Storozhuk, I.V. Dubrovin, L.S. Semko, V.F. Chehun, Himija, fizika ta tehnologija poverhni (Mizhvid. Zb. Nauk. Pr./In-t himii poverhni NAN Ukraïni, Naukova dumka, Kiïv, (11-12), 374 (2006).
- [6] M.Ju. Larin, P.K. Ivanov, D.Ju. Blohin, N.V. Golubcova, E.A. Golenkina, V.I. Filippov, O.L. Ershov, N.G. Moshechkov, Rossijskij Bioterapevticheskij Zh. 3(4), 24 (2005).
- [7] Immobilizirovannye kletki i fermenty. Metody. Pod. Red. Dzh. Vudvorda (Mir, Moskva, 1988).
- [8] Pat.6447911 SShA, MKI V32V 005/16, Silica adsorbent on magnetic substrate. J.Neil, L.Lee. -№723446, 09.2002. - Prior 10.09.2002/
- [9] Pat.6924033 SShA, Int. Cl. V32V 005/16, Silica adsorbent on magnetic substrate. J.Neil, L.Lee. -№ 615998, 07.2003. - Prior 2.08.2005.
- [10] Pat.6274387 SShA, Int. Cl. V01D035/06, Magnetic carrier, preparation thereof, and method of extraction of nucleic acid. Yamauchi, Syoichi, Kasai, Kiyoshi. -№220848, 28.12.1998. - Prior 14.08.2001.

- [11] L.S. Semko, P.P. Gorbik, M.V. Abramov, O.G. Sirenko, I.V. Dubrovin, O.I. Orans'ka, *Himija, fizika i tehnologija poverhnosti* (14), 374 (2008).
- [12] Yufang Zhu, E. Kockrick, T. Ikoma et al., *Chem. Mater.* (21), 2547 (2009).
- [13] D. Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo et al., *Sci* 279, 548 (1998).
- [14] D.Y. Zhao, Q.S. Huo, J.L. Feng et al., *Journ. of the Amer. Chem. Soc.* 120, 6024 (1998).
- [15] Wu. P., T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima. *Chem. Mater.*, 14, 1657. (2002).
- [16] Y. Han, S. Wu, Y.Y. Sun et al. *Chem. Mater.*, 14, 1144 (2002).
- [17] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, and F. Fajula, *Langm.* 17, 8328 (2001).
- [18] A. Galarneau, N. Cambon, F. Di Renzo et al., *New Journ. Chem.* 27, 73 (2003).
- [19] S. Ruthstein, V. Frydman, D. Goldfarb *Journ. Phys. Chem B.* 108, 9016 (2004).
- [20] V.T. Hoang, Q.L. Huang, M. Eic et al., *Langm.* 21, 2051 (2005).
- [21] T.W. Kim, R. Ryoo, M. Kruk et al., *Journ. Phys. Chem. B.* 108, 11480 (2004).
- [22] L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk et al., *Functional Materials: Abstr. Intern. Conf. Ukraine, Crimea, Partenit.* 273 (2005).
- [23] L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk i dr., *Him., fiz. i tehn. poverhn.* 13, 370 (2007).
- [24] L.S. Semko, P.P. Gorbik, S.L. Revo, L.P. Storozhuk, *Visn. kiiv. univ. Serija: fiz.-mat. nauki* 4, 76 (2006).
- [25] L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk ta in., *Ukr. him. zhurn.* 10, 84 (2007).
- [26] L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk ta in., *Physics and Chemistry of Solid State* (3), 526 (2007).
- [27] C.I. Brinker, C.W. Scherer., *Sol-Gel Science* (Academic Press. Inc., Boston, San Diego, New York, 1990).
- [28] E. Tombacz, C.S. Csanaky, E. Illes, *Colloid Polym. Sci.* 279, 484 (2001).
- [29] L.S. Semko, S.V. Hutornoj, N.V. Abramov i dr., *Mizhvid. zb. nauk. pr. «Poverhnost'»* (Naukova dumka, Kiiv, 18(3), 289 (2011).
- [30] A. Gin'e, *Rentrenografija kristal lov* (Gos. Izdat. fiz.-mat. lit., Moskva, 1961).
- [31] L.S. Semko, L.P. Storozhuk, P.P. Gorbik, *Him., fiz. I Tehn. Poverhn.* (15), 113 (2009).
- [32] L.S. Semko, S.V. Hutornoj, P.P. Gorbik, *Vseukr. konf. z mizhnar. uchastju: akt. probl. him. ta fiz. poverhn.* (Kiiv, Ukraïna, 2011).
- [33] L. Littl, *Infrakrasnye spektry adsorbirovannyh molekul.* Per. s angl. (Mir, Moskva, 1969).

L.S. Semko, S.V. Khutornyi, L.P. Storozhuk, L.S. Dzyubenko, P.P. Gorbyk

Formation of The Structure and Studying the Properties of Magnetically Operated Adsorbents Based on Magnetite and Silica with Higher Specific Surface Area

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

It was developed the method of obtaining magnetically operated nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ with high specific surface area. The structure, magnetic and adsorption properties of nanocomposites were investigated. It was shown that the use of triblock copolymer (poly (ethylene glycol)-block-poly (propylene glycol)-block-poly (ethylene glycol)) Pluronic-123 (P-123) as additives in the synthesis of composites led to a significant increase in their specific surface area (to $325 \text{ m}^2/\text{g}$). For the output of the composite containing 0,5 g of SiO_2 and P-123 in the range of 0,0007 to 0,7 g per 1 g of magnetite, the specific saturation magnetization (σ_s) is 4,02 - 5,67 $\text{mTl} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$, and $H_c = 2,3 - 7,62 \text{ kA/m}$. It was obtained adsorbents with composition $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{DNA}$.

Keywords: magnetically operated nanocomposite, template synthesis, specific surface area, adsorbent.