

Лекція 4. Магнітні наночастинки: класифікація, методи отримання та застосування

4.1. Вплив магнітних наночастинок на відновлення довкілля

Синтез магнітних наночастинок є предметом систематичних досліджень, які зумовлені фундаментальними науковими аспектами, що пов'язані з їх хімічними та фізичними властивостями, а також значною кількістю технологічних застосувань [1]. Магнітні наночастинки виявили великий потенціал в екологічних, біомедичних та клінічних застосуваннях. Вони часто використовуються в магнітній резонансній томографії, зберіганні даних, каталізі, специфічному націлюванні на тканини тощо. Серед різноманітних застосувань магнітних наночастинок дуже важлива і популярна є їх роль у відновленні довкілля [2].

Останнім часом навколишнє середовище забруднюється на всіх рівнях (повітря, вода, земля) через надмірне використання пестицидів, добрив, глобальну індустріалізацію та скидання хімічних речовин із різних промисловостей. Цю багаторічну проблему пробують вирішувати із застосуванням нанотехнологій. Триває широка науково-дослідна робота з вивчення різних аспектів відновлення довкілля за допомогою магнітних наночастинок. Екологічне відновлення включає очищення різних компонентів навколишнього середовища, а саме: атмосферу, ґрунт, осадові породи, ґрунтові та поверхневі води [2].

Для вирішення вищезазначеної проблеми магнітні наночастинки виявилися головними фаворитами. Вони здатні детоксикувати компоненти навколишнього середовища завдяки великій площі поверхні, високому співвідношенню площі поверхні до об'єму, а також завдяки впливу квантового обмеження. Велика відкрита поверхня магнітних наночастинок допомагає їм діяти як «суперабсорбент» для багатьох сполук, хімічно перетворюючи забруднювачі до їх нетоксичних форм. Загальний механізм очищення води магнітними наночастинами показаний на рис. 5 [2].

Магнітні наночастинки – це клас наночастинок, якими можна керувати за допомогою магнітних полів, які зазвичай отримують із заліза, нікелю, кобальту або їх оксидів, наприклад, ферит кобальту (Fe_2CoO_4), магнетит (Fe_3O_4), маггеміт (Fe_2O_3), діоксид хрому (CrO_2) тощо. Ці типи частинок мають два компоненти: 1) магнітний матеріал, найчастіше залізо, нікель і кобальт; 2) хімічний компонент, який має функціональні можливості [2].

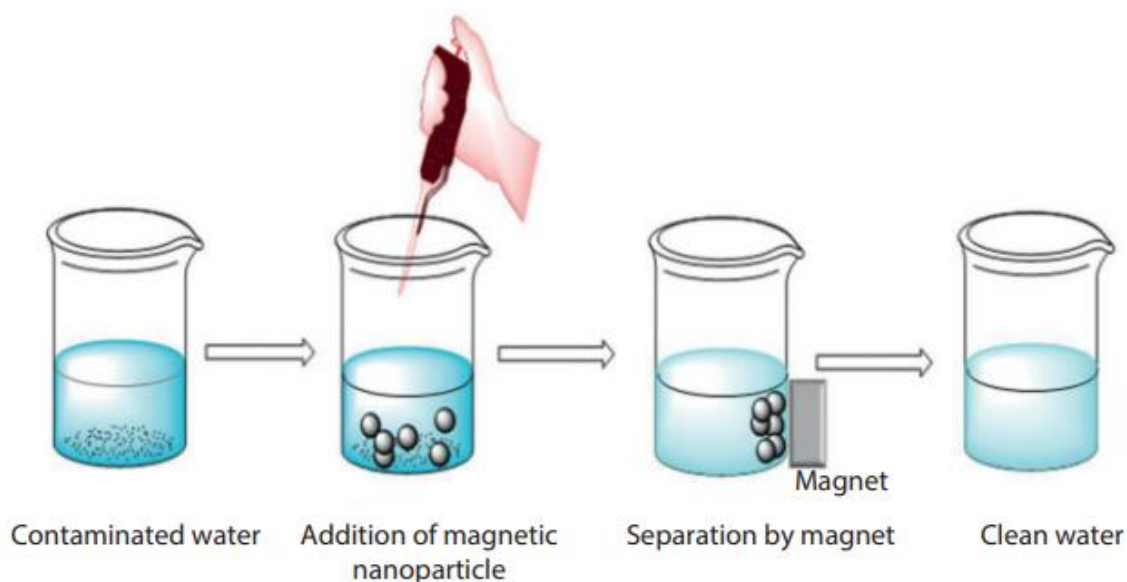


Рис. 5. Механізм очищення води магнітними наночастинками [2].

Магнітні властивості наночастинок залежать від різних факторів, таких як форма та розміри, хімічний склад, кристалічна ґратка, магнітний момент, магнітокристалічна анізотропія тощо. Магнітні наночастинок можна класифікувати на п'ять різних типів відносно їх реакції на зовнішнє магнітне поле: парамагнітні, діамагнітні, феромагнітні, ферімагнітні та антиферомагнітні. Також магнітні наночастинок класифікують за їх «слабкими» (діамагнітні та парамагнітні наночастинок) та «сильними» (феромагнітні, ферімагнітні та антиферомагнітні наночастинок) магнітними властивостями. Вирівнювання магнітного моменту окремих атомів із зовнішнім магнітним полем у різних магнітних матеріалах показано на рис. 6 [2].

Найдавніші повідомлення про синтез магнітних частинок оксиду заліза, які утворюють відносно стійкі колоїди, сягають 1930-х років. Перша стабільна суспензія магнітних частинок була отримана тільки в 1965 році Стівом Папеллом (Steve Papell). Магнітна рідина Папелля являла собою дисперсію подрібнених частинок магнетиту (Fe_3O_4) (діаметр < 25 нм), модифікованих олеїною кислотою. Ці частинки були дисперговані в неполярних розчинниках (носій), утворюючи стійку магнітну рідину, яка використовувалася для надання паливам магнітних властивостей. Згодом Розенсвейг (Rosensweig) отримав кілька видів магнітних рідин на основі дисперсії подрібнених частинок Fe_3O_4 у різних носіях, таких як гас, вода, фторвуглеводні та естери. У 1982 р. Массарт (Massart) отримав магнітні рідини хімічним способом, що передбачає співосадження гідроксидів Fe(II)

та Fe(III). Пізніше група Массарта модифікувала метод співосадження, щоб отримати ультрастабільні та висококонцентровані магнітні рідини з різними магнітними частинками на основі шпінельних феритів, таких як $(M_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})_A(Fe_{2-x}^{3+}M_x^{2+})_B O_4$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$). Стабільність таких дисперсій досягається гідротермічною обробкою зразків з $Fe(NO_3)_3$, що призводить до утворення захисного шару, багатого залізом, який пасивує поверхню наночастинки [1].

Однак, ці методики не дозволяють добре контролювати розмір та форму наночастинок. Тому, зусилля дослідників були зосереджені на пошуку шляхів синтезу, де можна досягти кращого контролю форми та розміру магнітних наночастинок. У багатьох наукових дослідженнях представлені різні концепції контролю розміру і форми синтезованих магнітних наночастинок, однак жодна з них не відповідає повністю всім принципам «зеленої» хімії [1].

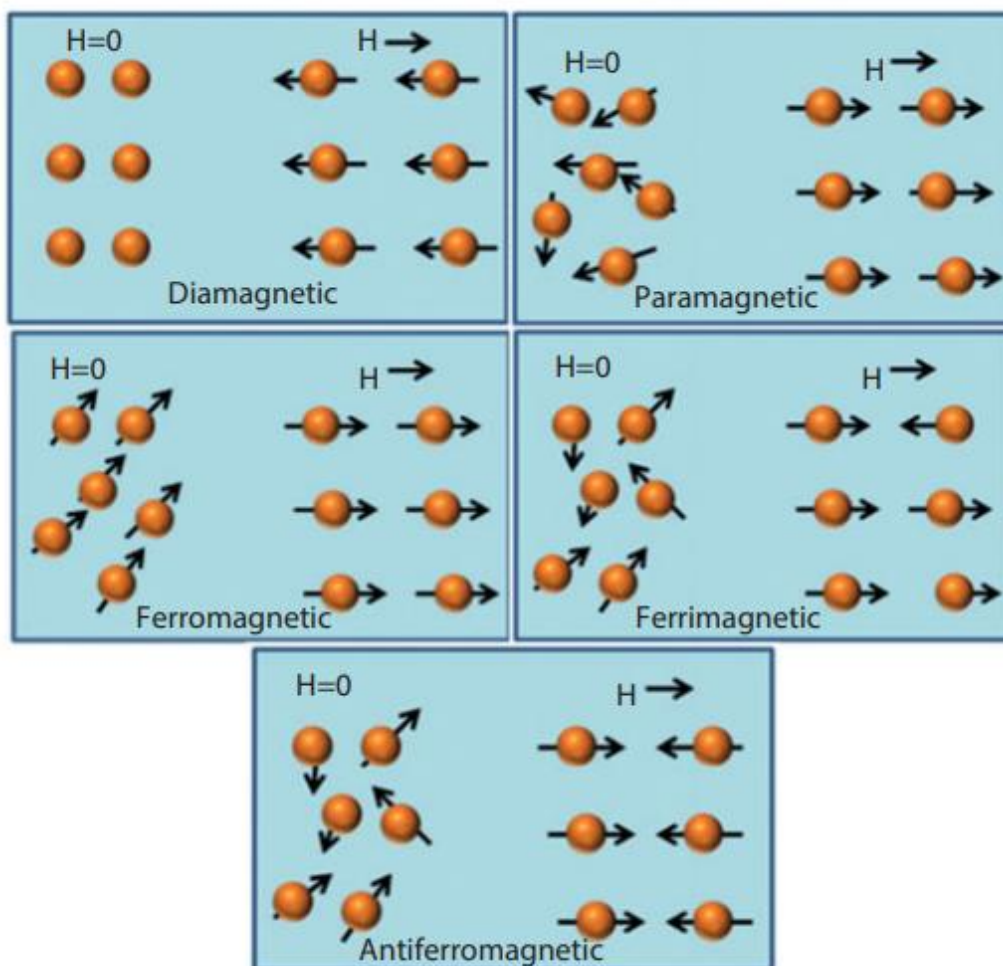


Рис. 6. Характеристика різних магнітних матеріалів відповідно до вирівнювання магнітного моменту окремих атомів у прикладеному зовнішньому магнітному полі [2].

4.2. Типи магнітних наночастинок

Ферити (оксиди). Наночастинок фериту або наночастинок оксиду заліза (оксиди заліза в кристалічній структурі маггеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ або магнетиту Fe_3O_4) є найбільш дослідженими сучасними магнітними наночастинок. Після того як частинки фериту стають меншими за 128 нм, вони перетворюються на суперпарамагнітні, що перешкоджає самоагломерації, оскільки вони виявляють свою магнітну поведінку лише при застосуванні зовнішнього магнітного поля. Магнітний момент феритових наночастинок може сильно збільшуватися при контрольованому асоціюванні ряду окремих суперпарамагнітних наночастинок у кластери суперпарамагнітних наночастинок, а саме магнітні нанотрубки. За відсутності зовнішнього магнітного поля коерцетивна сила опускається до нуля. На зразок немагнітних оксидних наночастинок, зовнішня сторона феритових наночастинок часто модифікується поверхнево-активними речовинами, діоксидом силіцію, силіконами або похідними фосфорної кислоти для підвищення їх стійкості в розчині [3].

Ферити з оболонкою. Поверхня маггемітової або магнетитової магнітної наночастинок є відносно інертною і зазвичай не допускає міцних ковалентних зв'язків з функціональними молекулами. Однак реакційну здатність магнітних наночастинок можна вдосконалити шляхом покриття їх поверхні шаром діоксиду силіцію. Оболонку SiO_2 можна легко модифікувати з різними поверхневими функціональними групами через ковалентні зв'язки між органо-силановими молекулами та оболонкою діоксиду силіцію. Крім того, деякі молекули флуоресцентного барвника можуть бути ковалентно пов'язані з функціоналізованою оболонкою SiO_2 . Кластери феритових наночастинок з вузьким розподілом розмірів, що складаються із суперпарамагнітних оксидних наночастинок (~80 маггемітових суперпарамагнітних наночастинок на трубку), які покриті оболонкою SiO_2 , мають ряд переваг над металевими наночастинок [3]:

- 1) більш висока хімічна стабільність (важливо для біомедичних застосувань);
- 2) вузький розподіл розмірів (важливо для біомедичних застосувань);
- 3) більш висока колоїдна стабільність, оскільки вони магнітно не нагромаджуються;
- 4) магнітний момент можна налаштувати за розміром кластера наночастинок;

5) збережені суперпарамагнітні властивості (незалежно від розміру кластера наночастинок);

б) поверхня SiO_2 дає можливість прямої ковалентної функціоналізації.

Металеві наночастинок. Можуть бути корисними для деяких технічних застосувань через їх більш високий магнітний момент, тоді як оксиди (маггеміт, магнетит) були б корисні для біомедичних застосувань. Металеві наночастинок є пірофорними і так чи інакше реагують на окисники. Це ускладнює їх використання та спричиняє небажані побічні реакції, що робить їх менш придатними для біомедичних застосувань. Колоїдні утворення для металевих частинок також більш складні [3].

Металеві з оболонкою. Металеве ядро магнітних наночастинок може пасивуватися шляхом м'якого окиснення, поверхнево-активними речовинами, полімерами та дорогоцінними металами. У середовищі кисню наночастинок Co утворюють антиферомагнітний шар CoO на поверхні частинок Co . Останнім часом досліджують синтез та ефект обмінного зміщення у цих наночастинках Co «ядро» – CoO «оболонка» із золотою зовнішньою оболонкою. Були синтезовані наночастинок з магнітним ядром, що складається з елементарного заліза або кобальту, з нереакційною оболонкою графену. Їх перевагами, порівняно з феритовими або початковими наночастинками, є: більш висока намагніченість; більш висока стійкість як у кислому і лужному розчині, так і в органічних розчинниках; хімія на поверхні графену вже відома через методи для вуглецевих нанотрубок [3].

4.3. Суперпарамагнітні наночастинок оксиду заліза (магнетитові наночастинок) та їх застосування

Оксиди заліза в природі існують у багатьох формах, таких як ферум(III) оксид (FeO), гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) та маггеміт ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Відомо, що магнетит є найбільш популярним і корисним оксидом заліза, який застосовується в різноманітних областях. Магнетит є різновидом мінералу і одним з найпоширеніших природних оксидів заліза з хімічною формулою Fe_3O_4 . Кристалічна структура магнетиту демонструє зворотну шпінель з чергуванням та тетраедрично-октаедричні шари. Це означає, що Fe^{2+} займають половину октаедричних позицій Fe_3O_4 внаслідок більшої енергії стабілізації поля чорних кристалічних речовин. З іншого боку, Fe^{3+} займають інші октаедричні позиції та всі тетраедричні позиції. Крім того,

магнетит також відомий як найсильніший магнітний мінерал на землі, що привертає до нього багато уваги дослідників у всьому світі. Однак, магнітна поведінка наночастинок Fe_3O_4 сильно залежить від методу синтезу. Крім того, розмір і морфологія кристалу магнетиту відіграють важливу роль, яка впливає на магнітні властивості магнетиту. Тому для кращого застосування необхідно визначити оптимальні параметри наночастинок Fe_3O_4 [4].

Суперпарамагнітні наночастинки настільки відомі в наш час завдяки властивостям, де наночастинки намагнічуються до їх намагніченості насичення, коли застосовується зовнішнє магнітне поле, але вони не показують жодної магнітної взаємодії, коли магнітне поле усунене. Крім того, наночастинки Fe_3O_4 є біосумісними, біологічно розкладаються та потенційно нетоксичні для людини. Ці характеристики показують великий потенціал наночастинок Fe_3O_4 у майбутніх біомедичних застосуваннях. Загальновідомо, що наночастинки Fe_3O_4 є корисними для нашого життя. Однак, різноманітні властивості наночастинок Fe_3O_4 сприяють їх універсальності в різних сферах застосування. Наприклад, оптимальний розмір наночастинок становить 50 нм в діаметрі для ефективного ендцитозу при застосуванні ліків. Тому було повідомлено про багато методів синтезу, за допомогою яких можна отримати наночастинки Fe_3O_4 з бажаними властивостями. Наприклад, метод спільного осадження, золь-гель метод, гідротермальний синтез, твердотільний синтез, синтез полум'яного розпилення, термічний розклад, сольвотермальний синтез тощо. Усі ці фізичні та хімічні методи викликають численні проблеми, що стосуються високої собівартості виробництва, використання токсичних хімічних речовин та виходу небезпечних побічних продуктів. Таким чином, синтез наночастинок «зеленим» методом впроваджується останнім часом для того, щоб впоратися з проблемами, які викликали традиційні підходи [4].

На рис. 7 [4] показано можливе застосування наночастинок Fe_3O_4 , а саме: в якості каталізатора, для водоочищення (видалення іонів важких металів), літій-іонні акумулятори, магнітні носії інформації, біомедичні програми. Всі ці дослідження дають багатообіцяючі результати та забезпечують платформу для наночастинок Fe_3O_4 , унікальні особливості яких дають величезний потенціал для їх широкого застосування.

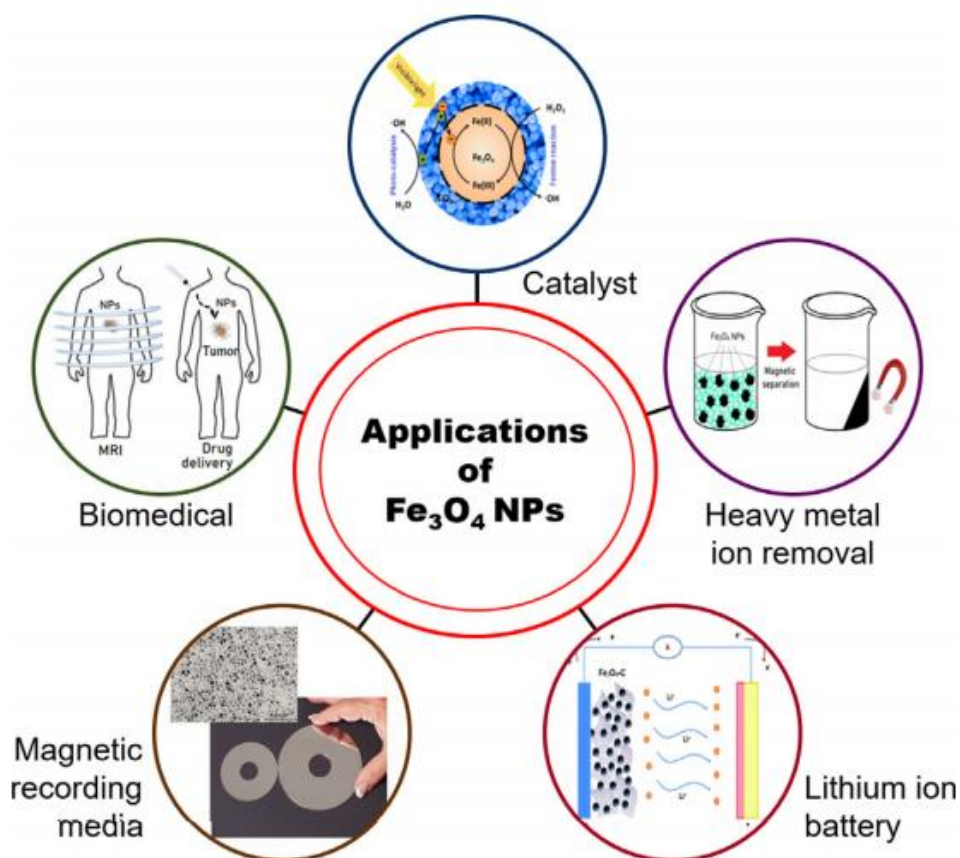


Рис. 7. Застосування наночастинок магнетиту [4].

Маггеміт ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) є ізоструктурним з магнетитом, але з катіонними вакансіями і із загальними властивостями, які досить схожі, хоча маггеміт, як правило, менш магнітний, але стабільніший, ніж магнетит. Його можна отримати при прямому окисненні магнетиту. Хоча маггеміту не завжди потрібна оболонка для стабілізації, оболонка або трансплантат до поверхні з полімерами, такими як поліетиленгліколь, їх часто використовують в біологічній системі і збільшують час напіввиведення наночастинок у крові. Збільшення періоду напіввиведення зазвичай пов'язане з відкладенням процесу опсонізації, при якому частинки націлені на руйнування фагоцитарними імунними клітинами, що призводить до швидкого кліренсу до печінки або селезінки ретикулоендотеліальною системою. Ще один спосіб збільшення періоду напіввиведення крові є додавання біомолекулярної корони, яка взаємодіє з біологічними системами. Ця корона може становити головний елемент біологічної ідентичності наночастинок [5].

«Зелений» синтез магнітних наночастинок використовує підхід «знизу вгору», де атоми металів збираються і утворюють кластери, а згодом і наночастинки. Біологічні сполуки, які присутні в «зелених» матеріалах,

можуть діяти як відновники, так і утримуючі речовини, які можуть стабілізувати наночастинки в процесі синтезу. Це дозволяє контролювати розмір і форму наночастинок, які можна використовувати в різних областях. Різні параметри, такі як концентрація солі металу, концентрація «зеленого» субстрату, час і температура реакції та рН розчину, можуть бути змінені в процесі синтезу наночастинок для отримання властивостей, необхідних для відповідних застосувань [4].

Література

- [1] L.M. Rossi, A.L. Parize, J.C. Rubim, Green Synthesis and Applications of Magnetic Nanoparticles, *Handb. Green Chem.* 8 (2012) 61–88. doi:10.1002/9783527628698.hgc087.
- [2] P. Karfa, R. Madhuri, Green tiny magnets: An economic and eco-friendly remedy for environmental damage, *Macabresque Hum. Viol. Hate Genocide, Mass Atrocity Enemy-Making.* (2018) 245–292. doi:10.1002/9781119418900.ch9.
- [3] A.M. Abu-Dief, S.M. Abdel-Fatah, Development and functionalization of magnetic nanoparticles as powerful and green catalysts for organic synthesis, *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* 7 (2018) 55–67. doi:10.1016/j.bjbas.2017.05.008.
- [4] Y.P. Yew, K. Shameli, M. Miyake, N.B.B. Ahmad Khairudin, S.E.B. Mohamad, T. Naiki, K.X. Lee, Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review, *Arab. J. Chem.* 13 (2018) 2287–2308. doi:10.1016/j.arabjc.2018.04.013.
- [5] L.L. Israel, A. Galstyan, E. Holler, J.Y. Ljubimova, Magnetic iron oxide nanoparticles for imaging, targeting and treatment of primary and metastatic tumors of the brain, *J. Control. Release.* 320 (2020) 45–62. doi:10.1016/j.jconrel.2020.01.009.