

УДК 539.211:546.284-31

ISSN1729-4428

Л.С. Семко, Л.П. Сторожук, П.П. Горбик, Л.С. Дзюбенко, І.В. Дубровін, О.І. Оранська

## Модифікування магнетиту діоксидом кремнію

*Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164, Україна, E-mail: isc-sec@i12.com*

Розроблено методику модифікації поверхні магнетиту діоксидом кремнію. Тетраетоксисилан використовували як модифікатор методами рентгеноструктурного аналізу та диференціального термічного аналізу досліджено особливості структури одержаних нанокompatитів.

**Ключові слова:** магнетит, модифікація поверхні, тетраетоксисилан, нанокompatити, гідроліз, адсорбція.

*Стаття постуила до редакції 07.01.2007; прийнята до друку 15.06.2007.*

### Вступ

Нанокристалічний магнетит та композити на його основі застосовують для одержання виробів технічного призначення, медичних препаратів, каталізаторів [1-3]. Відомо [4-9] використання для створення магнітокерованих лікарських засобів нанокompatитів на основі магнетиту, модифікованого біосумісними полімерами (полівініловим спиртом, полівінілпіролідом, желатиною, альбуміном, декстраном), діоксидом кремнію та діоксидом титану. Так, композити, що містять в поверхневому шарі  $\text{SiO}_2$ , можуть бути застосовані як основа для нанесення ліків, як біоадсорбенти для очистки крові, для гіпертермії (при лікуванні пухлин) [3-9]. Проте, процеси модифікування магнетиту  $\text{SiO}_2$  і механізм перетворення модифікуючих агентів на поверхні магнетиту недостатньо вивчені. Структура нанокompatитів і поверхневого шару також потребують ретельного дослідження. Не з'ясовано питання щодо впливу зовнішнього поверхневого шару  $\text{SiO}_2$  на термостабільність нанокompatитів типу  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .

Мета даної роботи: вивчення процесів перетворення тетраетоксисилану (ТЕОС) на поверхні магнетиту в  $\text{SiO}_2$  при нагріванні та дослідження структури нанокompatитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .

### І. Методики експерименту

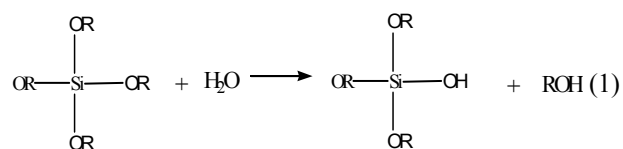
Як основу для модифікування використано нанокристалічний магнетит (питома поверхня 99-100  $\text{m}^2/\text{г}$ , розмір нанокристалітів 30-50 нм). Магнетит одержували за реакцією співосадження солей дво- та тривалентного заліза ( $\text{FeSO}_4$  та  $\text{FeCl}_3$ ) в лужному середовищі, аналогічно, як описано в [6,7]. Перед виготовленням нанокompatитів магнетит піддавали

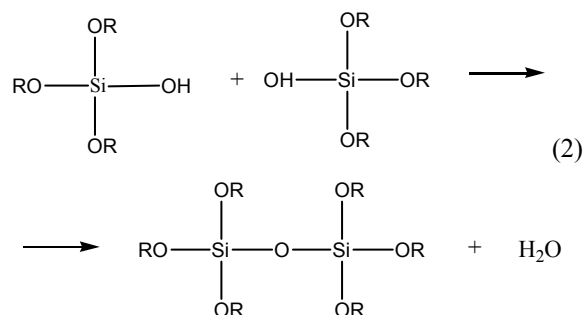
додатковому диспергуванню. Для одержання нанокompatитів на основі магнетиту як модифікуючий агент використовували ТЕОС. Методика синтезу нанокompatитів базується на реакції перетворення ТЕОС на поверхні магнетиту в  $\text{SiO}_2$ . При розробці цієї методики використані методи золь-гель технології [10].

Одержання нанокompatитів включає такі основні стадії: попередній гідроліз ТЕОС в суміші етанолу і води, обробка заданої наважки магнетиту продуктами попереднього гідролізу ТЕОС і змішування в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2, осадження золю в магнітному полі, очистка осаду від побічних продуктів синтезу, сушка в сушильній шафі 6-10 год за температури  $80^\circ\text{C}$ , нагрівання в середовищі аргону до  $400^\circ\text{C}$ , витримці за цієї температури 2 години. Вміст  $\text{SiO}_2$  на поверхні 1 г магнетиту змінювали від 0 до 0,6 г. Запропонована термообробка необхідна для здійснення процесів полімеризації ТЕОС, видалення побічних продуктів синтезу, а також для наступного процесу руйнування покриття полімеру до  $(\text{SiO}_2)_x$ , де  $x < 7$  [8]. Застосування атмосфери аргону за умови термообробки запобігає оксидації магнетиту  $T < 400^\circ\text{C}$ .

Відомо, що процеси гідролізу відбуваються із значно більшою швидкістю в кислому середовищі, ніж в нейтральному [10]. Проте, для запобігання взаємодії магнетиту з йонами кислот синтез проводили в нейтральному середовищі.

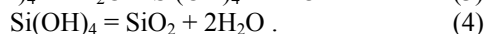
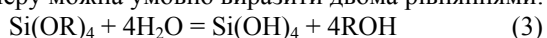
На початковій стадії гідролізу найбільш ймовірне протікання таких процесів:





де R : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Проте, процеси гідролізу відбуваються значно складніше [8,10]. За умови розробленої нами методики для розрахунку кількості продуктів весь процес гідролізу, поліконденсації і руйнування полімеру можна умовно виразити двома рівняннями:



Однак, ці рівняння не відтворюють утворення проміжних продуктів синтезу.

Для вивчення процесів перетворення ТЕОС на поверхні магнетиту було виготовлено модельні зразки варіантів 1-8. Варіант 1 відповідає порошкाम магнетиту з нанокристалічними розмірами часток, одержаний у відповідності до вищезазначеної методики його синтезу з додатковим диспергуванням в УЗДН-2 за частоти 22 кГц протягом 10 хв.; 1а – з нагріванням на повітрі; 1б – в атмосфері аргону.

Наноккомпозити варіантів 2-5 одержували у відповідності із запропонованою методикою модифікування магнетиту SiO<sub>2</sub> з використанням модифікуючого агента ТЕОС. Вміст SiO<sub>2</sub> на поверхні магнетиту в розрахунку на 1 г складав відповідно для зразків варіанту 2 – 0,1 г, 3 – 0,2 г, 4 – 0,3 г, 5 – 0,5 г.

У модельному зразку варіанту 6 вміст SiO<sub>2</sub> на поверхні магнетиту складав 0,2 г на 1 г магнетиту, як і для зразка 5. Модельний зразок 6 одержували наступним чином. Спочатку проводили попередній гідроліз ТЕОС в суміші етанолу і води, далі обробляли задану наважку магнетиту продуктами попереднього гідролізу ТЕОС, 10 хв. піддавали ультразвуковому диспергуванню, проводили 6-10 год. сушку в сушильній шафі за температури 80°C. Ці стадії співпадають із початковими для зразків 2-5. Далі з одержаного порошка брали наважку 0,5-0,7 г, поміщали в піч дериватографа і нагрівали зі швидкістю 10 °C за хв. від 20 °C до 1000°C. Отже, остаточні процеси конденсації продуктів гідролізу мали відбутися в печі дериватографа.

Зразок варіанту 7 готували наступним чином. Спочатку зразок варіанту 1 витримували у вологій атмосфері для повної гідроксидації його поверхні. Після цього брали наважку магнетиту, змішували її з ТЕОС, поміщували в піч дериватографа і нагрівали до 1000°C. Призначення зразка 7 у тому, щоб встановити, чи відбувається взаємодія ТЕОС із повністю гідроксильованим магнетитом.

Зразок варіанту 8 являв собою порошок α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з дегідроксильованою поверхнею. Цей зразок готували

нагріванням магнетиту до 900°C на повітрі в печі дериватографа. В процесі термообробки відбулося перетворення магнетиту в α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (за даними рентгеноструктурного аналізу) та видалення гідроксильних груп з його поверхні.

Процеси перетворень ТЕОС на поверхні магнетиту в SiO<sub>2</sub> вивчали методом диференційного термічного аналізу (ДТА) та диференціальної 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°C за швидкості нагрівання 10 град./хв. Як еталон використовували Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Проба досліджуваних зразків складала 150 мг. Для характеристики процесів, що відбуваються при термографічних дослідженнях вводили наступні позначення: m<sub>1</sub> та m<sub>2</sub> – значення вихідної маси та за певної температури відповідно; Δm = m<sub>1</sub> – m<sub>2</sub>, Δm / m<sub>1</sub> – відносне значення втрати маси зразка, %; Δm – втрата маси зразка.

Для вивчення структури магнетиту і наноккомпозитів на його основі використовували рентгеноструктурний аналіз. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з геометрією зйомки по Бреггу-Брентано у випроміненні Cu Kα лінії аноду та Ni фільтром у відбитих променях. При цьому вводили такі позначення I – інтенсивність, с<sup>-1</sup>; 2θ - значення подвійного кута відбитого променя. Розміри кристалітів розраховували аналогічно як в [11].

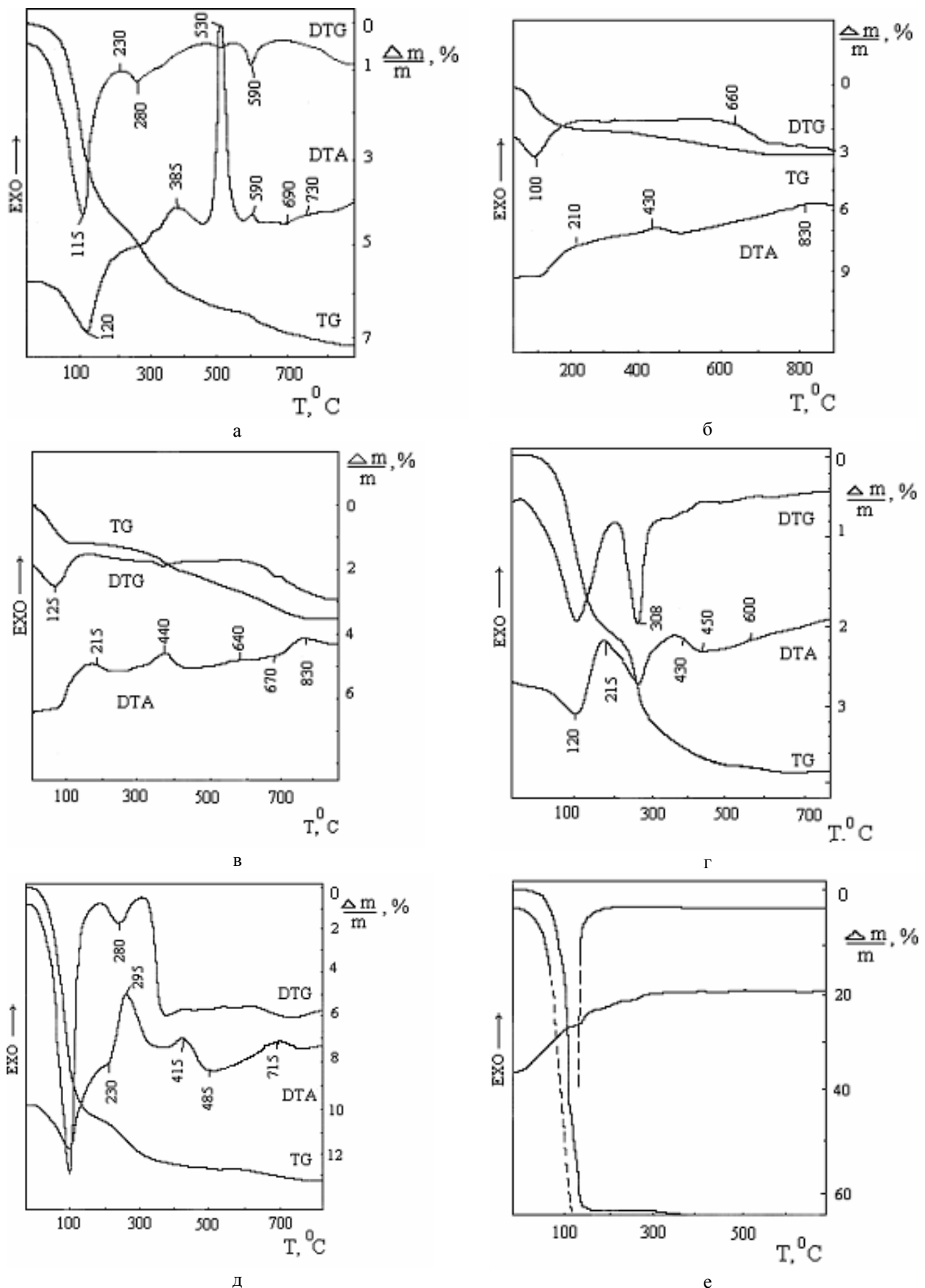
Питому поверхню порошків визначали методом десорбції аргону.

## II. Результати та їх обговорення

Дані, одержані за допомогою методів ДТА, DTGA та рентгеноструктурного аналізу наведено на рис. 1,2.

Дані ДТА і DTG свідчать, що в магнетиті при нагріванні на повітрі (зразок варіанту 1) відбувається ряд перетворень. Так, в ділянці температур 80-230°C на кривій ДТА спостерігається ендотермічний ефект з мінімумом за температури 120°C, а максимальна швидкість втрати маси досягається за температури 115°C. При цьому в інтервалі температур 20-230°C втрата маси складає 4,4% від загальної маси зразка і здійснюється за рахунок фізично сорбованої води. При підвищенні температури (T>230°C) на кривій ДТА спостерігається спочатку ділянка, паралельна термографічній осі, а потім відбувається зростання на гілці кривої в області температур 280-400°C. Відповідно, на кривій ДТГ спостерігається мінімум за температури 280°C. На основі аналізу робіт [12.13] вважаємо, що такий вигляд кривих ДТА і ДТГ в межах температур 280-400°C пов'язаний з протіканням одночасно двох процесів: змиканням гідроксильних груп за рахунок їх взаємодії на поверхні магнетиту і початком оксидації його поверхні.

Слід відзначити, що в інтервалі температур 400-

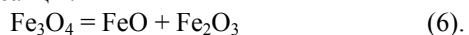


**Рис. 1.** Криві ДТА та термогравіметрії зразків вихідного магнетиту, підданого диспергуванню в ультразвуковому обладнанні (а), та нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого SiO<sub>2</sub>. Вміст SiO<sub>2</sub> на поверхні 1 г магнетиту для різних варіантів нанокompозитів: б – варіант 3 (0,2 г); в – варіант 5 (0,5 г); г – варіант 6; д – варіант 7; ж – варіант 8.

580°C на кривій ДТА спостерігається ендотермічний ефект з мінімумом за температури 460°C та екзотермічний ефект з максимумом за  $T = 520^\circ\text{C}$ . Для визначення механізму перетворень магнетиту та його оксидації, поряд з дослідженнями зразка 1а в дериватографі на повітрі, проводили послідовне нагрівання аналогічного зразка (варіант 1б) в ділянці ендотермічного ефекту (до температур 390-470°C) в аргоні. Окрім того, проводили рентгенофазовий аналіз одержаних зразків та випробування в магнітному полі за допомогою постійного магніту.

Встановлено, що нагрівання магнетиту (варіант 1 а і б) від 20 до 390°C не викликає змін в рентгенограмах, проте, починаючи з 400°C, відбувається його оксидация до немагнітної фракції  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Подальше нагрівання до 450°C, 470°C супроводжується переходом значної частини магнетиту в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Випробуваннями зразків варіанту 1 в магнітному полі встановлено, що за умови  $T \geq 470^\circ\text{C}$  нанокристалічний магнетит значно втрачає магнітні властивості.

Отже, розклад магнетиту відбувається за температур  $T > 400^\circ\text{C}$  як в аргоні, так і на повітрі, тобто не залежить від кисню повітря. Цьому процесу відповідає реакція:



У [12] наведено декілька моделей дегідроксилування поверхні оксидів. Згідно з моделями Пері взаємодія поверхневих гідроксильних груп супроводжується видаленням води і утворенням поверхневого шару іонів кисню.

На думку авторів [14] внаслідок утворення іонів кисню на поверхні оксидів відбувається об'ємний процес: дифузія від'ємних іонів кисню в глибинні шари решітки та дифузія до поверхні катіонів решітки [14]. Можна припустити, що в результаті цих процесів і утворення дефектів відбувається руйнування решітки магнетиту.

Враховуючи вищезазначене, екзотермічний ефект, який спостерігається на кривій ДТА з максимумом за температури 520°C, ми віднесли до процесу оксидації FeO, що утворився після розкладу магнетиту.

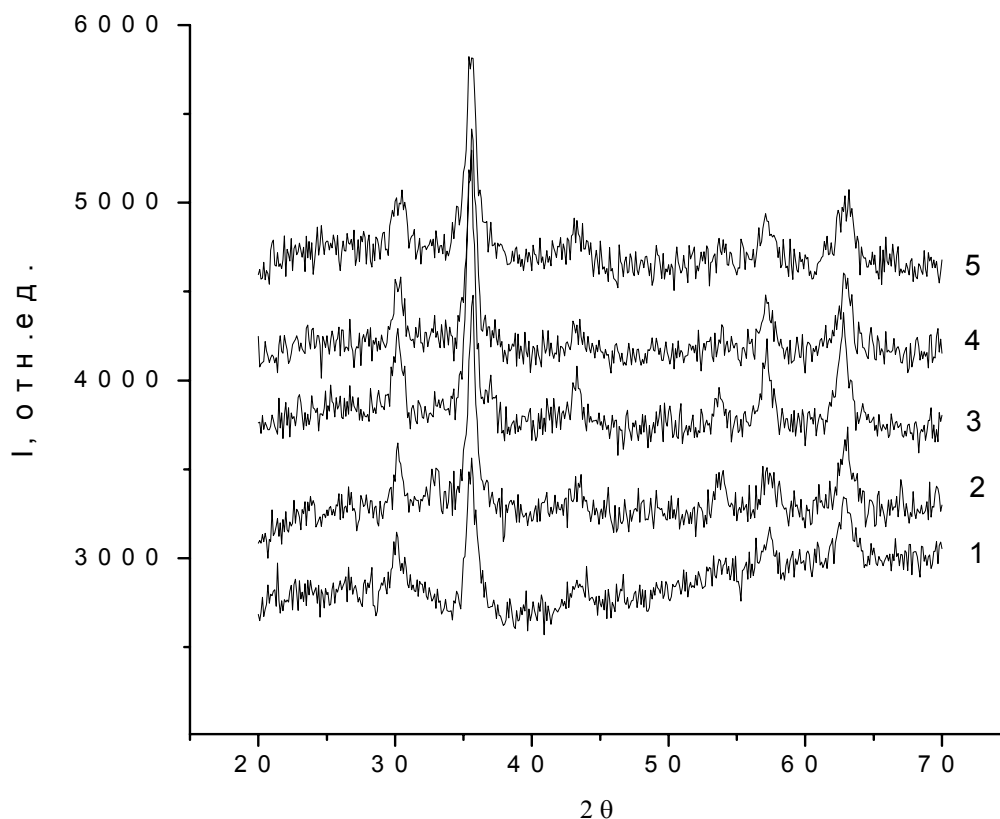
Що стосується точки Кюрі (перехід другого роду), вище якої магнетит втрачає феромагнітні властивості, то за літературними даними ця точка для мікротристалічного магнетиту знаходиться в області температур 550-600°C [15]. Проте, у зв'язку з переходом нанокристалічного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при більш низьких температурах, точка Кюрі на термограмах чітко не проявляється.

Виходячи з одержаних термограм, можна вважати, що основні процеси окислення FeO закінчуються за температур  $T \leq 600^\circ\text{C}$  і практично весь магнетит переходить в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Про перетворення магнетиту на  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  свідчать дані рентгенофазного аналізу. Окрім того, в ділянці температур 680-710°C чітко проявляється перехід другого роду. Цей перехід ми інтерпретували як точку Нееля – температуру антиферомагнітного розпорядкування в частинках  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Він

проявляється в зламі кривої ДТА в ділянці переходу і зміщенні термографічної осі відносно осі координат. За літературними даними точка Нееля  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  знаходиться в межах 685-690°C, тобто одержані експериментальні результати узгоджуються з літературними даними [15]. Таким чином, температурна ділянка експлуатації порошка розглянутого нанокристалічного магнетиту без втрати його магнітних властивостей не може перевищувати 400°C.

Розглянемо перетворення, що відбуваються в структурі нанокompatитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , аналізуючи дані ДТА та термогравіметричного аналізу для зразків варіантів 2-8. З рис. 1 (б, в) бачимо, що на кривих ДТА для зразків варіантів 3 і 5 чітко проявляються ендотермічні ефекти з мінімумами при  $T=100$  і  $125^\circ\text{C}$  відповідно. Ці ефекти, як і для немодифікованого магнетиту, відповідає втраті фізично адсорбованої води. При подальшому підвищенні температури суттєвих змін на кривих ДТА та ДТГ не спостерігається у зв'язку з тим, що процеси гідролізу і конденсації ТЕОС в зразках 3 і 5 закінчились до проведення цих досліджень. За умови нагрівання в печі дериватографа зразка 3 від 20 до  $1000^\circ\text{C}$  значення втрати маси ( $\Delta m/m_1$ ) складає лише 3,02%. Значна частина маси втрачається при нагріванні від початкової температури до  $200^\circ\text{C}$  ( $\Delta m/m_1 = 1,65\%$ ). При підвищенні температури ( $T > 200^\circ\text{C}$ ) відбувається дегідроксилування поверхні нанокompatитів. Проте, при нагріванні від 200 до  $1000^\circ\text{C}$  втрачається лише 1,37% від загальної початкової маси зразка. Низькі значення втрати маси також дають підставу припустити, що для зразків варіанту 3 і 5 процеси гідролізу ТЕОС, поліконденсації та руйнування полімерного покриття  $(\text{SiO}_2)_n$  відбулося до температури  $400^\circ\text{C}$ .

Для визначення процесів перетворення, що спостерігаються при гідролізі ТЕОС і поліконденсації проаналізуємо процеси, що відбуваються при нагріванні зразка варіанту 6. В цьому випадку до проведення термографічних досліджень вже було здійснено ряд стадій синтезу (попередній гідроліз ТЕОС, змішування в ультрадиспергаторі УЗДН-2, сушка при  $80^\circ\text{C}$  протягом 10 год.). Вигляд кривих ДТА, TG і DTG для зразка варіанту 6 істотно відрізняється від аналогічних кривих варіанту 3 і 5. Так, окрім ендотермічного ефекту з мінімумом, який спостерігається на кривій ДТА за  $T = 120^\circ\text{C}$  (рис. 1,г), за  $T = 308^\circ\text{C}$  також спостерігається мінімум. Наявність ендотермічного процесу в області 20-215°C пов'язано з видаленням залишків етилового спирту і води, що залишилась на поверхні нанокompatитів в процесі часткової поліконденсації продуктів гідролізу ТЕОС. Ділянка температур 215-308°C, на нашу думку, відповідає остаточним процесам поліконденсації олігомерів, що утворилися за  $T < 215^\circ\text{C}$ . Екзотермічному процесу поліконденсації відповідає плече максимуму за  $T = 270^\circ\text{C}$ . Ендотермічний мінімум за  $T = 308^\circ\text{C}$ , найбільш ймовірно, пов'язаний з руйнуванням



**Рис. 2.** Дифрактограми зразків вихідного магнетиту (1) та магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію з його вмістом 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,5 (5) г на 1 г поверхні магнетиту, витриманих за температури 400°C.

зв'язків в полімері  $(\text{SiO}_2)_x$  і утворенням невеликих кластерів  $\text{SiO}_2$  на поверхні магнетиту. Подальше підвищення температури приводить до дегідроксилювання покриття із діоксиду кремнію.

Зразок варіанту 7 призначено для визначення вірогідності утворення зв'язків між ТЕОС та гідроксильними групами на поверхні магнетиту. З рис. (1 д) бачимо, що в ділянці температур  $20 < T < 200^\circ\text{C}$  відбувається ендотермічний процес, якому відповідає мінімум на кривих DTA та DTG при  $T = 100^\circ\text{C}$ . Наявність цього процесу пов'язана з видаленням фізично сорбованої води з поверхні магнетиту та ТЕОС, що не адсорбувався на поверхні магнетиту. Розрахунки за втратою маси в ділянці температур від 20 до  $200^\circ\text{C}$  свідчать, що адсорбувалося лише 13,9 % ТЕОС від загальної маси, а решта ТЕОС випарувалась. Відомо, що температура кипіння ТЕОС складає  $185^\circ\text{C}$ . Отже, за температури  $200^\circ\text{C}$  неадсорбований на поверхні магнетиту ТЕОС повинен був перетворитися у пару і вилетіти. Слід зазначити, що в ділянці температур  $20 < T < 200^\circ\text{C}$  відбувається гідроліз ТЕОС за рахунок адсорбованої води на поверхні магнетиту. Проте, значний ендотермічний процес випаровування ТЕОС (рис. 1 д) перебиває екзотермічний ефект цього процесу. При подальшому підвищенні температури (зразок варіанту 7) в ділянці температур  $230\text{-}350^\circ\text{C}$  на кривих DTA та DTG відбивається екзотермічний процес з максимумом при  $295^\circ\text{C}$  (рис. 1 д). Вигляд

такого ефекту характерний для процесів полімеризації мономерів та олігомерів [16]. На термограмах магнетиту у вищезгаданій ділянці температур такого ефекту немає. Тому, його поява пов'язана з поліконденсацією продуктів гідролізу ТЕОС. У результаті поліконденсації утворюється вода, про що свідчить підвищення швидкості втрати маси за температур  $T > 230^\circ\text{C}$  та мінімум на кривій DTA за  $T = 230^\circ\text{C}$ . Відомо [16], що за  $T > 300^\circ\text{C}$  відбуваються процеси окисації та термодеструкції полісилоксанів. Тому, ендотермічний мінімум, найбільш ймовірно, відповідає процесу руйнування зв'язків Si-O-Si і утворенню низькомолекулярних продуктів  $(\text{SiO}_2)_n$ . Подальше підвищення температури викликає появу екзотермічних процесів з максимумом за  $T = 415$  та  $715^\circ\text{C}$ . За температур  $T > 400^\circ\text{C}$  відбувається дегідроксилювання поверхні магнетиту, покритого шаром  $\text{SiO}_2$ , окислення магнетиту і утворення  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (за даними рентгенофазового аналізу).

Для визначення можливості протікання адсорбції ТЕОС на дегідроксилюваній поверхні оксиду заліза проаналізовані дані DTA і DTG для зразка варіанту 8 (рис. 1 ж). Встановлено, що на поверхні зразка  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , що утворився в результаті окисації магнетиту, ТЕОС не адсорбується. З рис 1 ж бачимо, що істотних змін на кривих DTA та DTG, на відміну від аналогічних для зразка варіанту 8, не спостерігається. Такі результати є наслідком того, що

на дегідроксильованій поверхні зразка  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , що утворився в результаті окисації магнетиту і нагрівання до  $1000^\circ\text{C}$ , адсорбція ТЕОС не відбувається.

Таким чином, з аналізу поведінки модельних зразків варіантів 7 і 8 за умови термографічних досліджень можна визначити наступні явища: на зволоженої поверхні магнетиту можлива адсорбція ТЕОС та його олігомерів, в ділянці температур  $230\text{-}350^\circ\text{C}$  закінчуються процеси поліконденсації продуктів гідролізу, а за  $T > 300^\circ\text{C}$  відбувається руйнування зв'язків у полімері з видаленням води. Наявність покриття із  $\text{SiO}_2$  на поверхні магнетиту підтверджено також даними інфрачервоної спектроскопії з Фур'є накопиченням та методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [8].

Окрім вищезгаданих результатів, нами проведено порівняння термічної стійкості зразків немодифікованого магнетиту та нанокompозитів на основі магнетиту, покритого  $\text{SiO}_2$ . З використанням даних рентгенофазного аналізу і випробування магнітних характеристик вище було показано, що за  $T = 400\text{-}470^\circ\text{C}$  навіть в аргоні відбувається розклад магнетиту і утворення немагнітної фракції  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

На відміну від немодифікованого магнетиту варіанту 1, у порошках нанокompозитів, що містять  $\text{SiO}_2$  в кількості 0,2 - 0,5 г на поверхні 1 г магнетиту та витриманих за температур  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ , фракція  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не спостерігалася (рис. 2). Так, на дифрактограмах нетермообробленого магнетиту (крива 1), та магнетиту, термообробленого за умови  $T = 400^\circ\text{C}$  і модифікованого  $\text{SiO}_2$  в кількості 0,2-0,5 г на 1 г магнетиту (криві 3-5), спостерігаються піки (при  $2\theta = 30,1; 35,6; 44; 53,3; 57,4; 62,8$  з міжплощинними відстанями 2,96; 2,52; 2,05; 1,71; 1,60; 1,47), що відповідають кристалічній фазі магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS № 19-629) з кубічною сингонією. За умови мінімального вмісту модифікатора (0,1 г) на дифрактограмі з'являється слабкий пік (при  $2\theta = 33,1^\circ$  із міжплощиною відстанню 0,27 нм), який відповідає фазі  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS № 33-664). Розрахунки показали, що мінімальна товщина шару, який перешкоджає окисації частинок магнетиту, забезпечується модифікуванням 0,15-0,18 г  $\text{SiO}_2$  на 1 г поверхні магнетиту, тобто 1,5-1,8 мг на  $1\text{ м}^2$  магнетиту. Отже, за даними повного DTA, DTG і рентгенофазового аналізу показано, що наявність суцільного покриття на поверхні магнетиту перешкоджає його окисації.

Окрім вищенаведених результатів з використанням формули Шерера [11], було визначено розміри кристалітів магнетиту і нанокompозитів. Ці розміри складають для немодифікованого магнетиту варіанту 1 30-50 нм і 10-15 нм для варіантів 3-5. Отже, модифікування

поверхні у відповідності до запропонованої методики приводить до зменшення розмірів нанокристалітів магнетиту в нанокompозитах. При цьому при підвищенні маси покриття від 0 до 0,5 г на 1 г поверхні магнетиту відбувається збільшення питомої поверхні від  $99\text{ м}^2/\text{г}$  (варіант 1) до  $130\text{ м}^2/\text{г}$  (варіант 5).

На основі одержаних даних встановлено, що оптимальний температурний режим термообробки одержаних нанокompозитів не повинен перевищувати  $400\text{-}450^\circ\text{C}$ . Дійсно, їх витримка в атмосфері аргону 2 год. за  $T = 400\text{-}450^\circ\text{C}$  не приводить до окисації магнетиту в нанокompозитах, покритих  $\text{SiO}_2$ . Проте, нагрівання цих нанокompозитів вище  $400^\circ\text{C}$  приводить до необоротного дегідроксильовання покриття  $\text{SiO}_2$ , що небажано для адсорбентів [12].

## Висновки

Одержано серію нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію. Оцінено процеси гідролізу та перетворення ТЕОС на поверхні магнетиту при нагріванні нанокompозитів. Виявлено, що ці перетворення включають такі основні процеси: адсорбцію продуктів попереднього гідролізу на поверхні магнетиту; видалення води і продуктів гідролізу (екзотермічний мінімум за  $T = 120^\circ\text{C}$ ), полімеризацію продуктів гідролізу при підвищених температурах (екзотермічний ефект в ділянці температур  $230\text{-}300^\circ\text{C}$ ); руйнування зв'язків в полімері  $(\text{SiO}_2)_n$  і утворення низькомолекулярних кластерів  $\text{SiO}_2$  на поверхні магнетиту; дегідроксильовання поверхні нанокompозитів і видалення побічних продуктів синтезу. Встановлено, що мінімальна товщина шару, що перешкоджає окисленню частинок магнетиту, забезпечується модифікуванням 0,15-0,18 г  $\text{SiO}_2$  на 1 г поверхні магнетиту; 1,5-1,8 мг на  $1\text{ м}^2$  магнетиту. Показано, що таке покриття  $\text{SiO}_2$  на поверхні магнетиту підвищує термічну стабільність нанокompозитів у порівнянні з немодифікованим магнетитом.

*Семко Л.С.* – д.т.н., ст.н.с. Інституту хімії поверхні НАН України;

*Сторожук Л.П.* – аспірант ІХП НАН України;

*Горбик П.П.* – д.ф.-м.н., професор, в.о.директора ІХП НАН України;

*Дзюбенко Л.С.* – к.х.н., ст.н.с. ІХП НАН України;

*Дубровін І.В.* – к.х.н., ст.н.с. ІХП НАН України;

*Оранська О.І.* – к.х.н., ст.н.с. ІХП НАН України.

[1] *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований / под ред. м. к. Роко, Р.С. Уильямса и П. / пер. с англ. Мир, М. 292 с. (2002).*

- [2] C. Grüttner, J. Teller, W. Sehütt, F. Westphal et al. *Preparation and characterization of magnetic nanospheres for in vivo application. Scientific and Chemical Applications of Magnetic Carriers*. Plenum Press, edited by Hafeli et al., New York. pp. 53-67 (2001).
- [3] В.И. Рымарчук, А.Г. Маленков, Л.А. Радкевич, В.М. Сабодаш. Физические основы применения ферромагнетиков, введённых в организм // *Биофизика*. **35**(1), сс.145-154. (1990).
- [4] Н.А.Оборотова. Направленная доставка противоопухолевых препаратов // *Антибиотики и химиотерапия*. **36**(10). сс. 47-50. (1991).
- [5] А.Л. Петрановська, О.М. Федоренко, П.П. Горбик та ін. Розробка та властивості магніточутливих нанокompatитів для спрямованого транспорту лікарських засобів // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. **3**(3). сс. 812-823. (2005).
- [6] Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук, І.В. Дубровин, А.А. Чуйко, С.Л. Рево Синтез и свойства нанокompatитов на основе магнетита и полимеров // *Тез. докл. международной конф. "Современное материаловедение: достижения и проблемы"*. – MMS–2005. Киев, Украина. **2**. сс. 693-694. (2005).
- [7] L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk, I.V. Dubrovin, A.A. Chuiko. Magnet controllable magnetite-dextran nanoparticles // *Abstracts of International Conf. "Functional Materials"*. – ICFM – 2005. – Ukraine, Crimea, Partenit. p. 273 (DR-9/4). (2005).
- [8] L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk, I.V. Dubrovin and al. Nanocomposites based on the magnetite modified by silica // *NATO advanced research workshop "Pure and applied surface chemistry and nanomaterials for human life and environmental protection"*. – International conference "Nanomaterials in chemistry, biology and medicine". – Book of abstracts. – Kyiv, Ukraine. p. 120. (2005).
- [9] А.Т. Латкин. Иммуномагнитная сепарация с последующей АТФ-метрией в экспрессиндикации шигелл Зонне./ Автореферат дис. Канд. Мед. Наук. Москва, 25 с. (2005).
- [10] C. I. Brinker, C.W. Scherer. *Sol-Gel Science*. Boston, San Diego, New York: Academic Press. Inc. 908 p. (1990).
- [11] Е.И. Оранская, Ю.И. Горников, Т.В. Фесенко. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // *Заводская лаборатория*. **60**(1). с. 28. (1994).
- [12] Л. Литтл. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Перевод с англ.* Мир, Москва, 514 с. (1969).
- [13] Л.Г. Берг. *Введение в термографию*. Наука, М. 395 с., (1969).
- [14] О.В. Крылов, В.Ф. Киселёв. *Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах*. Химия, М. 288 с. (1981).
- [15] *Таблицы физических величин*: Справочник под. ред. акад. И.К. Кикоина. Атомиздат, Москва. 1006 с. (1976).
- [16] *Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / М.В. Соболевский, И.И. Скороходов, К.П. Гриневич и др. / Под. ред. М.В. Соболевского*. Химия, М. 264 с. (1985).

L.S. Semko, L.P. Storozhuk, P.P. Gorbyk, L.S. Dzyubenko, I.V. Dubrovin, O.I. Oranskaya

## The Modifiding of Magnetite by Silica

*Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine*

The technique of obtaining of the nanocomposites on the bases of magnetite modified by silica was worked out. Tetraetoxysylan was used as the modifying agent. The structure of obtained composites was investigated by methods of X-ray analysis and differential thermal analysis methods.