



УДК 621.762.

Н. В. Бошицкая, Н. Ф. Кущевская, Г. А. Баглюк, В. Я. Куровский,
Д. А. Гончарук

Сравнительная характеристика нанопорошков на основе железа, полученных низкотемпературным синтезом из оксалатов и цитратов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины П. И. Лободой)

Проведено сравнительное исследование нанодисперсных порошков, полученных разложением солей оксалата и цитрата железа в диапазоне температур 250–450 °С и их восстановлением в среде водорода и модифицированной методики дальнейшей пролонгированной пассивации поверхности полученного порошка железа путем контролируемого замещения защитной среды водорода воздушной смесью в течение 5–8 часов. Показано, что фазовый состав полученных нанопорошков железа существенно зависит от состава исходной шихты: при разложении цитрата железа при 400–450 °С получен нанопорошок α -Fe, при разложении оксалата железа при тех же температурах — смесь α -Fe и Fe_3O_4 . Средний размер полученных порошков составляет ~100 нм.

В последние годы все большее применение в медицине — в качестве магнитной основы для переноса ряда лекарственных препаратов — находят композиционные наноразмерные магнитные порошковые материалы. Несомненным преимуществом использования таких композиционных лекарственных систем является поддержание надлежащего уровня локальных концентраций терапевтических препаратов в зоне поражения в условиях существенного снижения объема их общего дозирования и уменьшение эффектов побочного действия на организм человека в целом.

Порошки, пригодные для их использования в медицинских целях, должны иметь необходимый комплекс физико-химических свойств: высокую дисперсность и магнитные характеристики, а также непирофорность и гидрофильность [1]. Анализ имеющихся в литературе данных позволяет выделить три группы магнитных порошковых материалов на основе железа:

α -Fe, среди которого чистым является карбонильное железо, содержащее 0,0007% углерода и 0,01% кислорода. Однако степень дисперсности карбонильного железа (1–3 мкм) недостаточно высока, и это ограничивает сферу его применения в биомедицине. Чистым

© Н. В. Бошицкая, Н. Ф. Кущевская, Г. А. Баглюк, В. Я. Куровский, Д. А. Гончарук, 2014

нанодисперсным порошком с размером частиц 30–80 Å является коллоидное железо, но такой размер частиц находится в области, ниже критической, и материал на его основе легко переходит в суперпарамагнитное состояние (что также сужает сферу его использования);

магнетит (Fe_3O_4) и гематит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Они имеют достаточно высокий уровень магнитных свойств и необходимую дисперсность, однако несколько уступают по магнитным характеристикам металлическим наночастицам на основе железа;

композиционные нанопорошки на основе железа, которые являются многофазными.

Целью данной работы является получение нанопорошков на основе железа различного фазового состава и дисперсности и сравнительная характеристика их физико-химических свойств, необходимых для использования в медицинской практике.

Материалы и методы исследований. Нанопорошки на основе железа получали низкотемпературным разложением/восстановлением в водороде оксалатных и цитратных солей железа в диапазоне температур 250–450 °C. В отличие от традиционных методов получения порошков железа путем термического разложения его солей [2] в работе для синтеза нанодисперсного порошка на основе железа использовалась комбинация метода разложения и восстановления цитратной и оксалатной солей железа в восстановительной среде водорода и модифицированной методики дальнейшей пролонгированной пассивации поверхности полученного порошка железа путем контролируемого замещения защитной среды водорода воздушной смесью в течение 5–8 часов.

После прекращения процесса выделения водорода железо, которое не прореагировало, удалялось фильтрованием. Полученные порошки цитрата и оксалата железа упаривались до момента начала процесса кристаллизации, охлаждались и высушивались в вакуум-эксихаторе до состояния постоянной массы. Разложение полученных солей железа проводилось в среде водорода в диапазоне температур 250–450 °C в специально сконструированном защитном герметичном муфеле, в котором обеспечивалось создание контролируемой газовой среды. Муфель оснащался специальной системой технологических форм в виде лодочек, в которых обеспечивалась возможность регулировать толщину и площадь слоев обрабатываемого порошка. Для предотвращения процесса воспламенения полученного порошка он охлаждался по методике пролонгированной продувки водородом, выдержки при комнатной температуре и последующей пассивации поверхности путем контролируемого постепенного замещения водорода на воздушную смесь. Потеря массы полученного порошка определялась взвешиванием до и после восстановления при температурах 250, 300, 325, 400 и 450 °C. Рентгеноструктурные исследования полученных порошков проводились с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 в Co K_α -излучении. Фазовый состав порошков определялся путем сравнения набора межплоскостных расстояний, рассчитанных по экспериментально записанной дифрактограмме с дифракционными данными, приведенными в соответствующих таблицах [3]. Количество найденных фаз определялось по соотношению интенсивных линий этих фаз на дифрактограммах. Размеры областей когерентного рассеяния ($D_{\text{окр}}$) и, в частности, их диаметры вычисляли, исходя из расширения линий на дифрактограммах с использованием формулы Селякова–Шерера [4]. Магнитные характеристики полученных порошков — удельную намагниченность насыщения, остаточную индукцию, коэрцитивную силу — измеряли с использованием баллистического магнитометра в диапазоне полей до 800 кА/м при комнатной температуре [5].

Электронно-микроскопические исследования полученных порошков проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM6360LA, оснащенного системой рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа JED-2200, с ускоряющим напря-

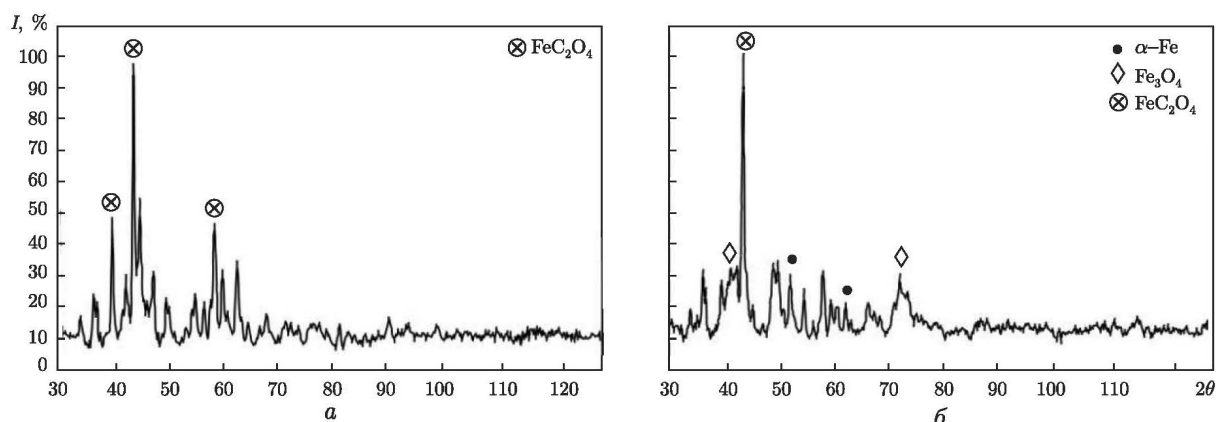


Рис. 1. Рентгенограммы порошков на основе железа, полученных в диапазоне 120–250 °С синтезом из: *а* — цитратных солей; *б* — оксалатных солей

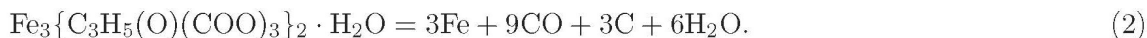
жением 15 кВ и диаметром электронного зонда 4 нм [6]. Для контроля фазового состава и дисперсности полученного порошка отбирались образцы синтезированного продукта при температурах 250, 300, 325, 400 и 450 °С.

Результаты исследований и их обсуждение. Литературные данные свидетельствуют о том, что разложение солей оксалата и цитрата железа происходит согласно реакциям [7]:

из солей оксалатов



из солей цитратов



При этом в зависимости от условий проведения эксперимента наряду с железом может образовываться и оксид FeO, нанопорошок которого также пирофорен. Считается, что первоначально образуется оксид металла, который частично восстанавливается угарным газом до металла [8].

Согласно данным рентгенофазового анализа порошков, полученных путем разложения/восстановления солей железа в водороде, показано, что порошки, синтезированные в диапазоне температур 120–250 °С из цитратных солей железа, содержат только кристаллическую фазу оксикарида железа FeC₂O₄ (табл. 1). Порошки, полученные разложением оксалатных солей при тех же температурах, состоят из смеси фаз α-Fe, Fe₃O₄, Fe₂O₃ (см. табл. 1).

На рис. 1 представлены рентгенограммы порошков на основе железа, полученных в диапазоне 120–250 °С синтезом из: *а* — цитратных солей; *б* — оксалатных солей.

С увеличением температуры синтеза происходит увеличение количества фазы α-Fe в полученных порошках. При этом в порошках, полученных синтезом из цитратных солей при температурах 400–450 °С, на дифрактограммах присутствуют только линии α-Fe (рис. 2, *а*, *б*), а для порошков, полученных из оксалатных солей, присутствуют наряду с линиями α-Fe также линии Fe₃O₄ в количестве 4–11% (мас.) (рис. 2, *в*, *г*).

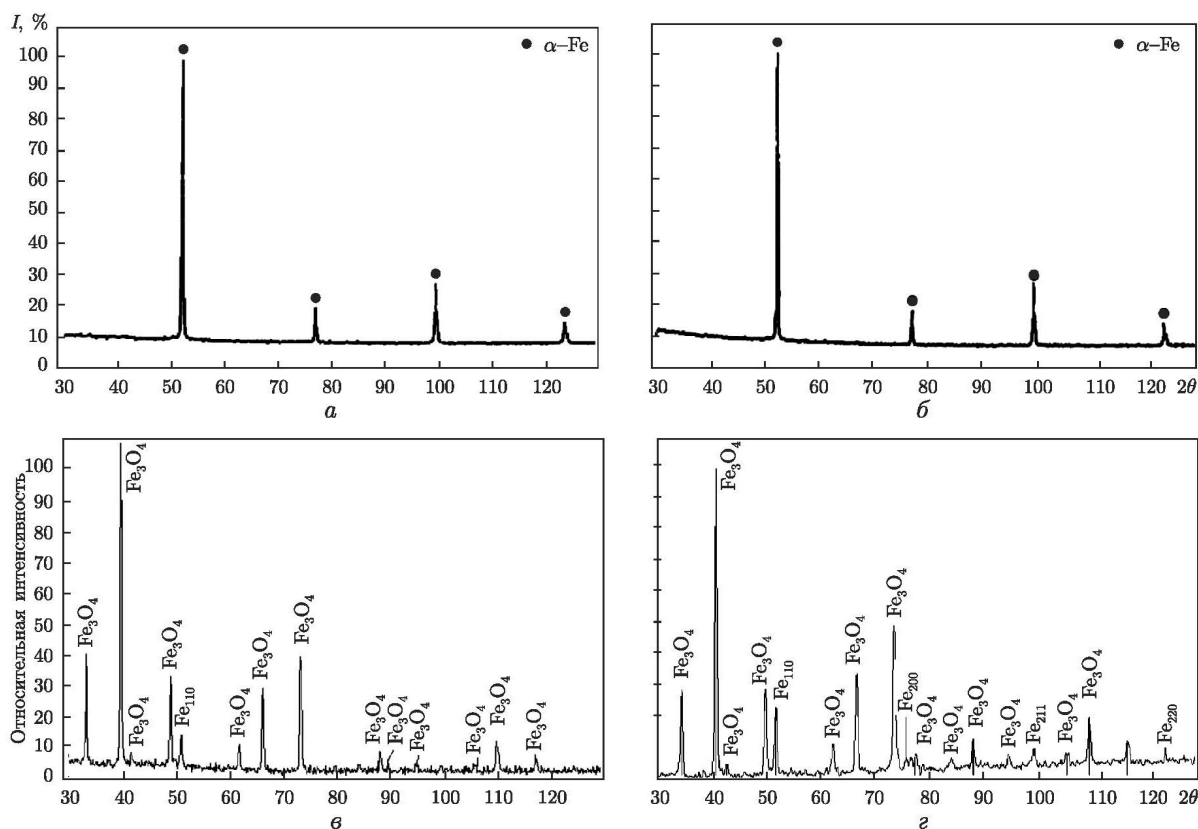


Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошков на основе железа, полученных при 400–450 °С синтезом из: а, б — цитратов; в, г — оксалатов железа

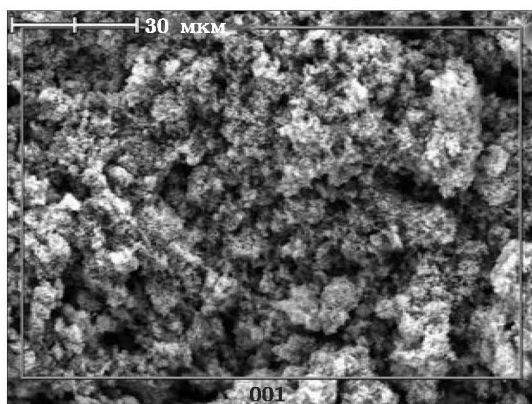


Рис. 3. Микрофотография порошка, полученного синтезом из солей цитратов железа при температуре 400 °С в водороде

Таким образом, при разложении солей цитратов железа при температуре 400 °С в водороде получен наноразмерный порошок чистого α -Fe, тогда как путем разложения при тех же условиях солей оксалата железа получается смесь α -Fe и Fe_3O_4 .

Проведенное электронномикроскопическое исследование полученного порошка α -Fe (рис. 3) показывает, что он достаточно однороден с развитой поверхностью, размерами

Таблица 1. Фазовый состав и области когерентного рассеяния порошков, синтезированных из цитратных и оксалатных солей железа

Температурный режим, °C	Фазовый состав	Содержание фаз, %	$D_{\text{окр}}$, нм
Синтез из солей цитратов			
120–250	FeC_2O_4	100	50
300	FeC_2O_4	100	50
325	FeC_2O_4	70	60
	$\alpha\text{-Fe}$	10	50
	Fe_3O_4	20	—
350	$\alpha\text{-Fe}$	98	150
	Fe_3O_4	2	—
400	$\alpha\text{-Fe}$	100	160
450	$\alpha\text{-Fe}$	100	100
Синтез из солей оксалатов			
120–250	$\alpha\text{-Fe}$	5	270
	Fe_3O_4	58	210
	Fe_2O_3	37	75
300	$\alpha\text{-Fe}$	18	270
	Fe_3O_4	78	210
	Fe_2O_3	4	100
350	$\alpha\text{-Fe}$	43	240
	Fe_3O_4	57	210
400	$\alpha\text{-Fe}$	89	220
	Fe_3O_4	11	100
450	$\alpha\text{-Fe}$	96	215
	Fe_3O_4	4	90

некоторых структурных элементов, близкими к размерам $D_{\text{окр}}$, измеренных с помощью метода рентгенофазового анализа.

Таким образом, термическое разложение солей оксалата и цитрата железа в диапазоне температур 250–450 °C с пассивацией поверхности полученного порошка путем контролируемого постепенного замещения водорода на воздушную смесь позволяет получить нанопорошки на основе железа с размером частиц в диапазоне ~ 100 нм.

Фазовый состав полученных нанопорошков железа зависит от состава исходной шихты: при разложении цитрата железа при 400–450 °C получен нанопорошок $\alpha\text{-Fe}$, при разложении оксалата железа при тех же температурах — смесь $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3O_4 .

Разложение солей цитрата железа при температуре 400 °C позволяет получить нанопорошок чистого $\alpha\text{-Fe}$.

1. Хенч Л. Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. — Москва: Техносфера, 2007. — 305 с.
2. Куцевська Н. Ф. Фізико-хімічні умови синтезу наноконпозиційних ферромагнітних порошків для біомедичного використання. — Автореф. дис. ... д-ра техн. наук 05.16.06. — Київ: Ін-т колоїдної хімії і хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, 2003. — 39 с.
3. Лиопо В. А., Гимпель Н. Н., Васильев Е. К. Рентгеновский фазовый анализ с использованием базы данных // Применение рентгеновских лучей в науке и технике. — Иркутск: ИГУ, 1995. — С. 125–131.
4. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — Москва: МИСиС, 1994. — 328 с.

5. Чечерников В. И. Магнитные измерения. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1969. – 388 с.
6. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии / Пер. с нем. – Москва, 1972. – Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Пер. с англ. – Москва, 1984. – Т. 1–2.
7. Новинюк Л. В. Цитраты аммония-железа – эффективные источники биодоступного железа // Пищевые ингредиенты, сырье и добавки. – 2007. – № 1. – С. 40–43.
8. Ломаев С., Сюгаев А., Решетников С. и др. Влияние условий получения нанокристаллических порошков железа на их коррозионное поведение в нейтральных средах // Защита металлов. – 2007. – № 43. – С. 207–215.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 13.09.2013

Н. В. Бошицька, Н. Ф. Кушчевська, Г. А. Баглюк, В. Я. Куровський,
Д. А. Гончарук

Порівняльна характеристика нанопорошків на основі заліза, одержаних низькотемпературним синтезом із оксалатів та цитратів

Проведено порівняльне дослідження нанодисперсних порошків, отриманих розкладанням солей оксалату та цитрату заліза в діапазоні температур 250–450 °C та їх відновленням в середовищі водню і модифікованої методики подальшої пролонгованої пасивації поверхні отриманого порошку заліза шляхом контрольованого заміщення захисного середовища водню повітряною сумішшю протягом 5–8 годин. Показано, що фазовий склад одержаних нанопорошків заліза істотно залежить від складу вихідної шихти: при розкладанні цитрату заліза при 400–450 °C отримано нанопорошок α -Fe, при розкладанні оксалату заліза при тих же температурах — суміш α -Fe та Fe_3O_4 . Середній розмір отриманих порошків становить ~ 100 нм.

N. V. Boshitskaya, N. F. Kushchevskaya, G. A. Baglyuk, V. Ya. Kurovskii,
D. A. Goncharuk

Comparative characteristic of nanopowders on the basis of Fe obtained by the low-temperature synthesis from oxalates and citrates

A comparative investigation of nanopowders produced by the decomposition of oxalate and citrate salts of iron in the temperature range of 250–450 °C and their reduction in hydrogen and a modified method of subsequent prolonged passivation of the iron powder surface obtained by the controlled substitution of hydrogen protective atmosphere by air mixture over a period of 5–8 h is performed. It is shown that the phase composition of the obtained iron nanopowders significantly depends on the composition of the initial charge: at the decomposition of iron citrate at 400–450 °C, α -Fe nanopowder was obtained, while the decomposition of iron oxalate at the same temperatures gave a mixture of α -Fe and Fe_3O_4 . The average size of the obtained powders is ~ 100 nm.