



Синтез наночастинок магнетиту з використанням електрохімічного окислення

Національний фармацевтичний університет, м. Харків

Ключові слова: наночастинки, магнетит, електрохімічне окислення, магнітні рідини.

Наночастинки магнетиту перспективні для використання у фармацевтичній і медичній галузях для цільової доставки ліків, розділення біохімічних продуктів, магнітно-резонансної томографії, імунологічних досліджень тощо. Для отримання магнетиту високої чистоти із покращеними магнітними характеристиками визначено оптимальні умови електрохімічного окислення $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ на PbO_2 -аноді в кислому розчині $FeSO_4$ і показано, що його швидкість зростає при потенціалах, що вищі ніж 1.3 В. Інтенсифікації анодного процесу сприяє перемішування, яке за рахунок зменшення товщини приелектродного дифузійного шару дає можливість проводити окислення при густині струму 0.7–1.2 А/дм². У результаті електролізу отримали розчин із вмістом Fe^{3+} і Fe^{2+} (2:1), підключенням якого виділили осад Fe_3O_4 . Розміри частинок – 10–15 нм, магнітна сприйнятливості – 1.18. На основі цього магнетиту синтезували експериментальні зразки магнітної рідини (намагніченість насичення – 35 кА/м).

Синтез наночастинок магнетита с использованием электрохимического окисления

Е. Я. Левитин, И. Д. Рой, О. С. Крыский, Т. М. Чан

Наночастицы магнетита перспективны для использования в фармацевтической и медицинской отраслях для целевой доставки лекарств, разделения биохимических продуктов, магнитно-резонансной томографии, иммунологических исследований и т.п. Для получения магнетита высокой чистоты с улучшенными магнитными характеристиками определены оптимальные условия электрохимического окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ на PbO_2 -аноде в кислом растворе $FeSO_4$ и показано, что его скорость возрастает при потенциалах выше 1.3 В. Интенсификации анодного процесса способствует перемешивание, которое за счет уменьшения толщины приелектродного диффузионного слоя позволяет проводить окисление при плотности тока 0.7–1.2 А/дм². В результате электролиза получен раствор с содержанием Fe^{3+} и Fe^{2+} (2:1), подщелачиванием которого выделен осадок Fe_3O_4 . Размеры частиц – 10–15 нм, магнитная восприимчивость – 1.18. На основе данного магнетита синтезированы экспериментальные образцы магнитной жидкости (намагниченность насыщения – 35 кА/м).

Ключевые слова: наночастицы, магнетит, электрохимическое окисление, магнитные жидкости.

Актуальные вопросы фармацевтической и медицинской науки и практики. – 2014. – № 2 (15). – С. 42–44

Synthesis of magnetite nanoparticles with using electrochemical oxidation

Ye. Ya. Levitin, I. D. Roy, O. S. Kryskiv, T. M. Chan

Aim. Magnetite nanoparticles are perspective for use in the pharmaceutical and medical industries for targeted drugs delivery, separation of biochemical products, magnetic-resonance tomography and immunological studies.

Methods and results. Optimum conditions for electrochemical oxidation of $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ on PbO_2 -anode have been determined in the acidic solution of $FeSO_4$ to obtain a high purity magnetite with improved magnetic characteristics. It is shown that its speed increases at potentials higher than 1.3 V. Intensification of the anodic process is promoted by mixing, that thanks to reducing the thickness of the near-electrode diffusion layer allows the oxidation at current density of 0.7–1.2 А/dm².

Conclusion. As a result of electrolysis a Fe^{3+} and Fe^{2+} solution with content 2:1 has been obtained. Fe_3O_4 precipitate has been obtained by adding the base. Particle size is 10–15 nm, the magnetic susceptibility is 1.18. On the basis of magnetite the experimental samples of magnetic fluid has been synthesized (magnetization saturation is 35 kA/m).

Key words: Nanoparticles, Electrochemical Techniques, Magnetism.

Current issues in pharmacy and medicine: science and practice 2014; № 2 (15): 42–44

Отримання магнітних наноматеріалів і дослідження їхніх властивостей – один із напрямів сучасної науки, котрий активно розвивається [1]. Монодисперсні наночастинки магнетиту привертають увагу дослідників завдяки біосумісності, значним суперпарамагнітним властивостям, низькій токсичності та простому процесу синтезу [2]. є перспективними для використання в біомедичній галузі щодо цільової доставки ліків, розділення клітин і біохімічних продуктів, магнітно-резонансної томографії, імунологічних досліджень тощо [3–5].

Метод отримання відіграє ключову роль у визначенні морфології, розмірів і форми частинок магнетиту. Існує

кілька стратегій їх синтезу: механічні (диспергування), фізичні (застосування високоенергетичних впливів), хімічні (синтез або розкладання) і фізико-хімічні методи [6].

Класичний метод синтезу магнетиту (рідиннофазова хімічна конденсація В.С. Елмора [7] – осадження Fe_3O_4 із розчину солей $FeSO_4$ та $FeCl_3$) – простий і дешевий [8]. Отримання дрібнодисперсних наночастинок магнетиту цим методом ускладнюється миттєвими реакціями в суміші, які не дають можливості контролювати процес кристалізації [9] і супроводжуються утворенням побічних сполук, які погіршують магнітні властивості цільового продукту [10].

Для біологічних і медичних цілей необхідні наночастинки магнетиту високої чистоти [11].

Раніше описали метод отримання наночастинок магнетиту розміром від 30 до 100 нм шляхом окислення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ слабким окисником у деаерованому азотом водному розчині NaOH при різних температурах [12]. Нанокристали магнетиту із середнім розміром близько 5–6 нм синтезовані шляхом термічного розкладання алкоксидів феруму при температурах понад 320°C [13]. Відзначені методи ускладнені використанням спеціального обладнання або органічних розчинників, які можуть адсорбуватись на поверхні частинок, підвищуючи їхню гідрофобність.

Значного поширення набувають електрохімічні методи отримання наночастинок магнетиту [14,15]. Показано, що у нейтральному і лужному середовищах у прикатодному просторі можуть утворюватись ферумоксиди і/або гідроксиди (FeO , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$), які погіршують якість магнетиту [14].

Кінетика електрохімічних процесів є функцією більшої кількості параметрів, ніж кінетика хімічних реакцій, тому електрохімічні реакції можна тонше і повніше регулювати, отримуючи наночастинок заданого розміру [16]. У кінетиці процесів електрохімічного окислення і відновлення важливу роль відіграє природа електрода [17]. Матеріал електрода повинен відповідати вимогам: бути хімічно й електрохімічно стійким, мати селективну каталітичну активність, тобто забезпечувати достатню швидкість цільової електродної реакції і максимально сповільнювати побічні.

У багатьох промислових процесах доцільне використання діоксидсвинцевих анодів із титановим струмопідводом [18]. Плюмбум діоксид має високу електропровідність металічного характеру. При анодній поляризації він є хімічно- і корозійностійким до $\text{pH} \geq 2$. Титановий струмовідвід має хороші механічні властивості і знижує омичні втрати напруги на аноді.

Мета роботи

Визначити оптимальні умови електрохімічного окислення $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ для отримання магнетиту високої чистоти з покращеними магнітними характеристиками.

Матеріали і методи дослідження

Електрохімічні дослідження виконали у скляній коміріці ЯСЭ-2 з використанням потенціостата ПП-50-1.1 і реєструючого приладу ПДА1. Електрод порівняння – хлорид срібний ЭВЛ1М 3.1, потенціали перераховані за водневою шкалою. Досліджуваний розчин містив 80 г/л $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і H_2SO_4 (до $\text{pH}1$). pH розчину вимірювали pH -метром « pH-150 ».

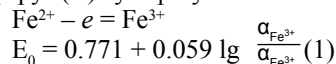
Співвідношення концентрацій $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ у розчині визначали перманганатометрично.

Розміри частинок магнетиту вимірювали на електронному мікроскопі ЭВМ-100Л, збільшення – 2×10^5 .

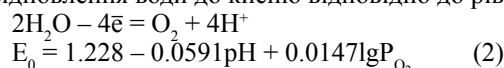
Намагніченість насичення оцінювали згідно з [19] за кривою намагнічування, котра знята для вимірюваного зразка в полі з напруженням 800 кА/м. Криву намагнічування знімали методом уштовхування зразка магнітної рідини, що поміщений у тонкостінну латунну ампулу, в зону постійного магнітного поля. Вимірювали з використанням мікrobeберметра Ф191.

Результати та їх обговорення

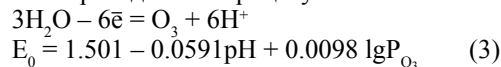
На діоксидсвинцевому аноді в кислому розчині ферум(II) сульфату основним процесом є окислення:



Для вивчення кінетики електрохімічного окислення в цій системі і вибору оптимальних умов проведення електролізу отримали поляризаційні криві – залежності між зміщенням потенціалу електрода і густиною струму, що перебігає через електрод. Аналіз цих кривих (рис. 1, криві 1, 2) показав: швидкість цього процесу зростає при потенціалах, що вищі ніж 1.3 В. Прискорення окислення Fe^{2+} пов'язане із проходженням суміжної реакції відновлення води до кисню відповідно до рівняння:



При потенціалах, що вищі ніж 1.7 В досягаються умови проходження процесу:



який є більш енергоємним, і тому небажаним. Залежність ходу поляризаційної кривої від перемішування (рис. 1, крива 2) свідчить про дифузійний контроль анодного процесу. Отже, для його інтенсифікації необхідно застосувати перемішування, що зменшує товщину приелектродного дифузійного шару і дає змогу проводити окислення при густині струму 0.7–1.2 А/дм². У такому режимі процес окислення Fe^{2+} добре керований і відбувається із достатньою швидкістю (рис. 2, крива 2).

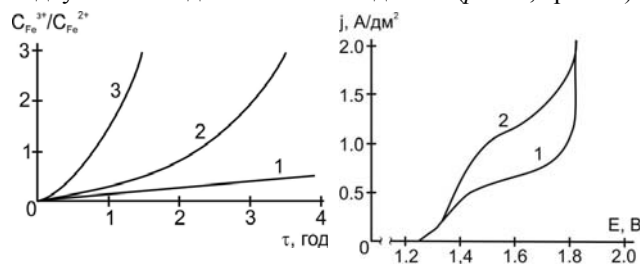


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві діоксидсвинцевого електрода у розчині FeSO_4 : 1 – без перемішування; 2 – з перемішуванням.

Рис. 2. Залежність співвідношення концентрацій $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ від часу електролізу (τ) при різних густинах струму (j). Густина струму (А/дм²): 1 – 0.25; 2 – 1; 3 – 2.5.

Як катод використовували титановий стрижень. Титан характеризується невисоким перенапруженням виділення водню. За відповідних умов електролізу (висока густина катодного струму, підкислення розчину) втрат заліза за рахунок катодного розрядження Fe^{2+} вдається уникнути, оскільки на катоді відбувається переважно відновлення катіонів гідрогену. Залізо, що виділяється у невеликій кількості в некомпактному дрібнодисперсному стані, знову розчиняється в кислому середовищі.

У результаті електролізу отримали розчин із вмістом Fe^{3+} і Fe^{2+} у молярному співвідношенні 2:1. При його підлужненні утворився осад Fe_3O_4 . Розміри частинок становили 10–15 нм, магнітна сприйнятливості – 1.18.

На основі цього магнетиту синтезовано експериментальні зразки магнітної рідини за методом [20]. Як середовище використано кісточкове масло, поверхнево-активна речовина – кислота олеїнова. Намагніченість насичення магнітної рідини – 35 кА/м.

Висновки

1. Запропонували електрохімічний спосіб окислення $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ з використанням діоксидсвинцевого анода і визначили оптимальні умови електролізу.

2. Магнетит, що отримали запропонованим способом, відрізняється високою чистотою і покращеними магнітними характеристиками. Це дає можливість використовувати його для створення нових магнітокерованих лікарських форм.

Список літератури

1. Баранов Д.А. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д.А. Баранов, С.П. Губин // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2009. – Т. 1. – № 1–2. – С. 129–147.
2. Chumming J. Electrochemical synthesis of Fe_3O_4 -Pb nanoparticles with core-shell structure and its electrocatalytic reduction toward H_2O_2 / J. Chumming, L. Xiangqin // *J. Solid State Electrochem.* – 2009. – Vol. 13. – P. 1273–1278.
3. Biomedical nanoparticle carriers with combined thermal and magnetic responses / [T.Y. Liu, S.H. Hu, D.M. Liu et al.] // *Nano Today.* – 2009. – Vol. 4. – P. 52–65.
4. Gelatin-coated magnetic iron oxide nanoparticles as carrier system: Drug loading and in vitro drug release study / [B. Gaihre, M.S. Khil, D.R. Lee, H.Y. Kim] // *Inter. J. Pharm.* – 2009. – Vol. 365. – P. 180–189.
5. Magnetic immobilization and electrochemical detection of leukemia K562 cells / [X. Jia, L. Tan, Y. Zhou et al.] // *Electrochem. Commun.* – 2009. – Vol. 11. – P. 141–144.
6. Lu A.-H. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 1222–1244.
7. Elmore W.C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures / W.C. Elmore // *Phys. Rev.* – 1938. – Vol. 54. – № 4. – P. 309–310.
8. Murbe J. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications / J. Murbe, A. Rechtenbach, J. Topfer // *Mater. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 110. – P. 426–433.
9. Synthesis of monodispersenocrystals of high crystallinity magnetite through solvothermal process / [J. Wang, M. Yao, G. Xu et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 113. – P. 6–9.
10. Блум Э.Я. Магнитные жидкости / Э.Я. Блум, М.М. Майоров, А.О. Цеберс. – Рига: Зинатне, 1989. – 388 с.
11. One-step synthesis of silica-coated magnetite nanoparticles by electrooxidation of iron in sodium silicate solution / [H. Setyawan, F. Fajaroh, W. Widiyastuti et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2012. – Vol. 14. – P. 807–816.
12. Preparation of size-controlled (30–100 nm) magnetite nanoparticles for biomedical applications / [K. Nishio, M. Ikeda, N. Gokon et al.] // *J. Magn. Mater.* – 2007. – Vol. 310. – P. 2408–2410.
13. Roberge P.R. Handbook of Corrosion Engineering / P.R. Roberge. – N.Y.: McGraw-Hill, 2012. – 1085 p.
14. Electro-precipitation of Fe_3O_4 nanoparticles in ethanol / [R.F.C. Marques, C. Garcia, P. Lecante et al.] // *J. Magn. Mater.* – 2008. – Vol. 320. – P. 2311–2315.
15. Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization / [L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendes et al.] // *Electrochem. Acta.* – 2008. – Vol. 53. – P. 3436–3441.
16. A versatile and «green» electrochemical method for synthesis of copper and other transition metal oxide and hydroxide nanostructures / [N. Liu, D. Wu, H. Wu et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 107. – P. 511–517.
17. Теоретическая электрохимия / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина, А.М. Тимонов. – М.: Студент, 2013. – 494 с.
18. Горбачов А.К. Технічна електрохімія. Ч. 1. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів / А.К. Горбачов. – Х.: Прапор, 2002. – 254 с.
19. Фертман В.Е. Магнитные жидкости / В.Е. Фертман. – Минск: Высшая школа, 1988. – 183 с.
20. Берковский В.М. Магнитные жидкости / В.М. Берковский, В.Ф. Медведев, М.О. Краков. – М.: Химия, 1990. – 239 с.
1. Baranov, D. A., & Gubin, S. P. (2009) *Magnitnye nanochasticy: dostizheniya i problemy khimicheskogo sinteza [Magnetic nanoparticles: recent advances and difficulties in chemical synthesis]* Radioelektronika. Nanosistemy. Informacionnye tehnologii, 1(1), 129–147. [in Russian].
2. Chumming, J., & Xiangqin, L. (2009) Electrochemical synthesis of Fe_3O_4 -Pb nanoparticles with core-shell structure and its electrocatalytic reduction toward H_2O_2 . *J. Solid State Electrochem.*, 13, 1273–1278. doi: 10.1007/s10008-008-0667-3.
3. Liu, T. Y., Hu, S. H., Liu, D. M., Chen, S. Y., & Chen, I. W. (2009) Biomedical nanoparticle carriers with combined thermal and magnetic responses. *Nano Today.*, 4, 52–65.
4. Gaihre, B., Khil, M. S., Lee, D. R., & Kim, H. Y. (2009) Gelatin-coated magnetic iron oxide nanoparticles as carrier system: Drug loading and in vitro drug release study. *Inter. J. Pharm.*, 365, 180–189. doi: 10.1016/j.ijpharm.2008.08.020.
5. Jia, X., Tan, L., Zhou, Y., Jiang, X., Xie, Q., Tang, H., & Yao, S. (2009) Magnetic immobilization and electrochemical detection of leukemia K562 cells. *Electrochem. Commun.*, 11, 141–144.
6. Lu, A.-H., Salabas, E. L., & Schuth, F. (2007) Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 1222–1244.
7. Elmore, W. C. (1938) Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures. *Phys. Rev.*, 54(4), 309–310. doi: 10.1002/anie.200602866.
8. Murbe, J., Rechtenbach, A., & Topfer, J. (2008) Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *Mater. Chem. Phys.*, 110, 426–433. doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.02.037.
9. Wang, J., Yao, M., Xu, G., Cui, P., & Zhao, J. (2009) Synthesis of monodispersenocrystals of high crystallinity magnetite through solvothermal process. *Mater. Chem. Phys.*, 113, 6–9.
10. Blum, E. Ya., Maiorov, M. M., & Tsebers, A. O. (1989) *Magnitnye zhidkosti [Magnetic fluids]*. Riga: Zinatne. [in Latvian].
11. Setyawan, H., Fajaroh, F., Widiyastuti, W., Winardi, S., Wuled, I., & Nandang, L. (2012) One-step synthesis of silica-coated magnetite nanoparticles by electrooxidation of iron in sodium silicate solution. *J. Nanopart. Res.*, 14, 807–816.
12. Nishio, K., Ikeda, M., Gokon, N., Tsubouchi, S., Narimatsu, H., Mochizuki, Y. et al. (2007) Preparation of size-controlled (30–100 nm) magnetite nanoparticles for biomedical applications. *J. Magn. Mater.*, 310, 2408–2410.
13. Roberge, P. R. (2012) *Handbook of Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill.
14. Marques, R. F. C., Garcia, C., Lecante, P., Ribeiro, J. L., Noe, L., Silva, N. J. O., et al. (2008) Electro-precipitation of Fe_3O_4 nanoparticles in ethanol. *J. Magn. Mater.*, 320, 2311–2315.
15. Cabrera, L., Gutierrez, S., Menendes, N., Morales, M. P., & Herrasti, P. (2008) Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization. *Electrochem. Acta.*, 53, 3436–3441.
16. Liu, N., Wu, D., Wu, H., Liu, C., & Luo, F. (2008) A versatile and «green» electrochemical method for synthesis of copper and other transition metal oxide and hydroxide nanostructures. *Mater. Chem. Phys.*, 107, 511–517.
17. Rotinyan, A. L., Tikhonov, K. Y., Shoshina, Y. A., Timonov, A. M. (2013) *Teoreticheskaya e'lektrokhimiya [Theoretical Electrochemistry]*. Moscow: Student. [in Russian].
18. Horbachov, A. K. (2002) *Tekhnichna elektrokimiya. Ch. 1. Elektrokhimichni vyrobnytstva khimichnykh produktiv [Technical electrochemistry. P. 1. Electrochemical production of chemicals]*. Kharkiv: Prapor. [in Ukrainian].
19. Fertman, V. E. (1988) *Magnitnye zhidkosti [Magnetic fluids]*. Minsk. Vysshaya shkola. [in Belarus].
20. Berkovskij, V. M., Medvedev, V. F., & Krakov, M. O. (1990) *Magnitnye zhidkosti [Magnetic fluids]*. Moscow: Khimiya. [in Russian].

Відомості про авторів:

Левітін Є.Я., д. фарм. н., професор, зав. каф. неорганічної хімії, Національний фармацевтичний університет, E-mail: Inorg_Chem@mail.ru.

Рой І.Д., к. техн. н., доцент каф. неорганічної хімії, Національний фармацевтичний університет.

Кризьків О.С., к. фарм. н., доцент каф. неорганічної хімії, Національний фармацевтичний університет.

Чан Т.М., асистент каф. неорганічної хімії, Національний фармацевтичний університет.

Надійшла в редакцію 24.03.2014 р.