



# Синтез и свойства коллоидных наночастиц гексаферрита стронция, модифицированных покрытиями золота

Выполнила:  
ученица 10 «Л» класса СУНЦ МГУ  
Егорова Анна Павловна

Научный руководитель:  
Аспирант ФНМ МГУ  
Анохин Евгений Олегович

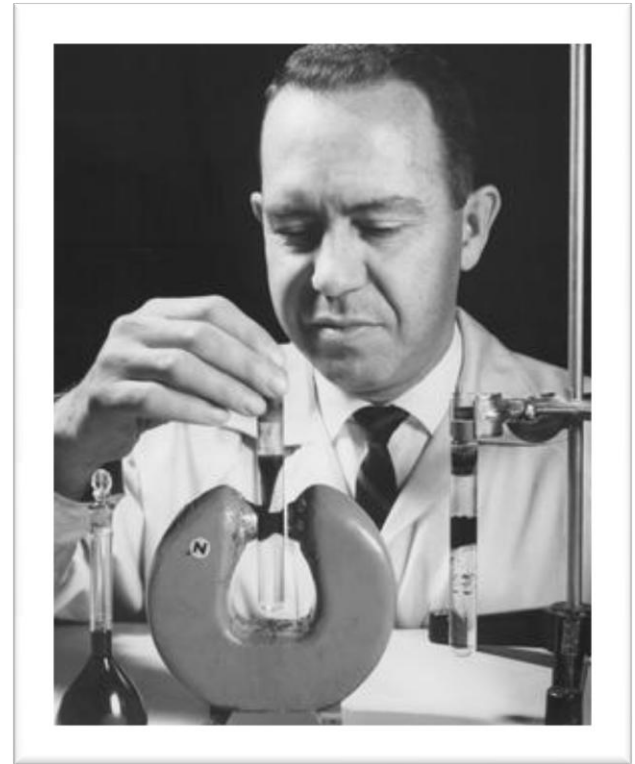
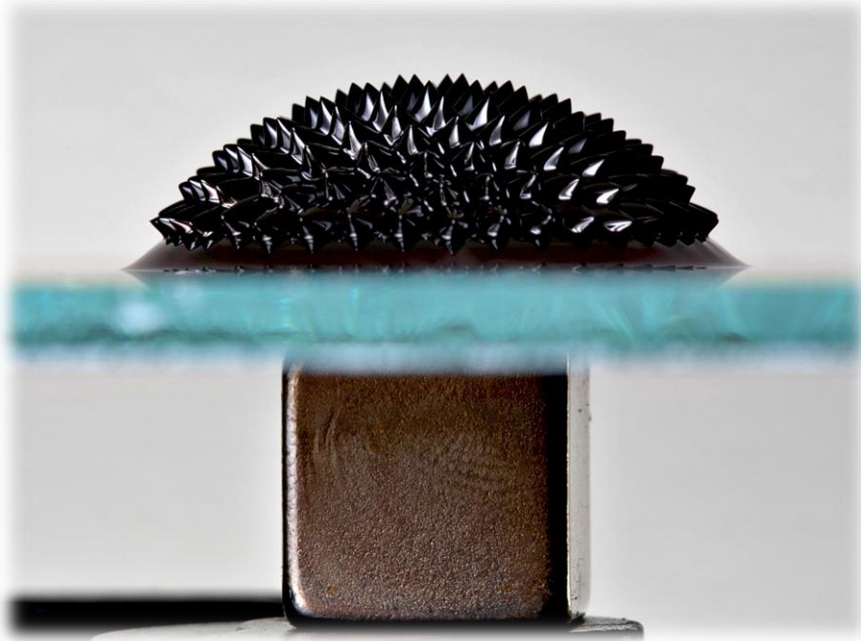


# Магнитные жидкости

Магнитные жидкости — суспензии магнитных частиц в подходящих жидкостях—носителях

Традиционные магнитные жидкости на основе суперпарамагнитных частиц :

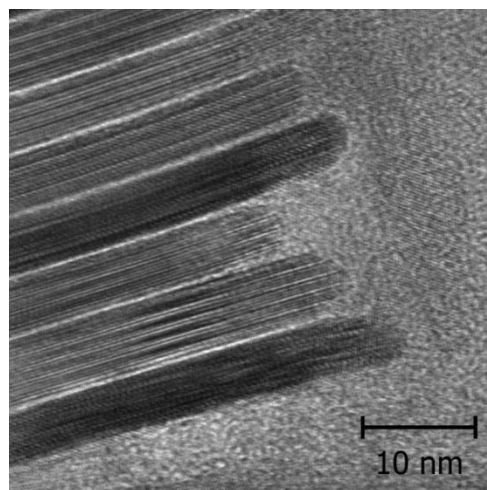
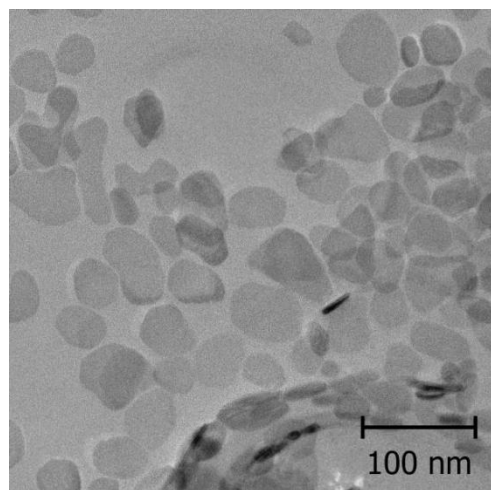
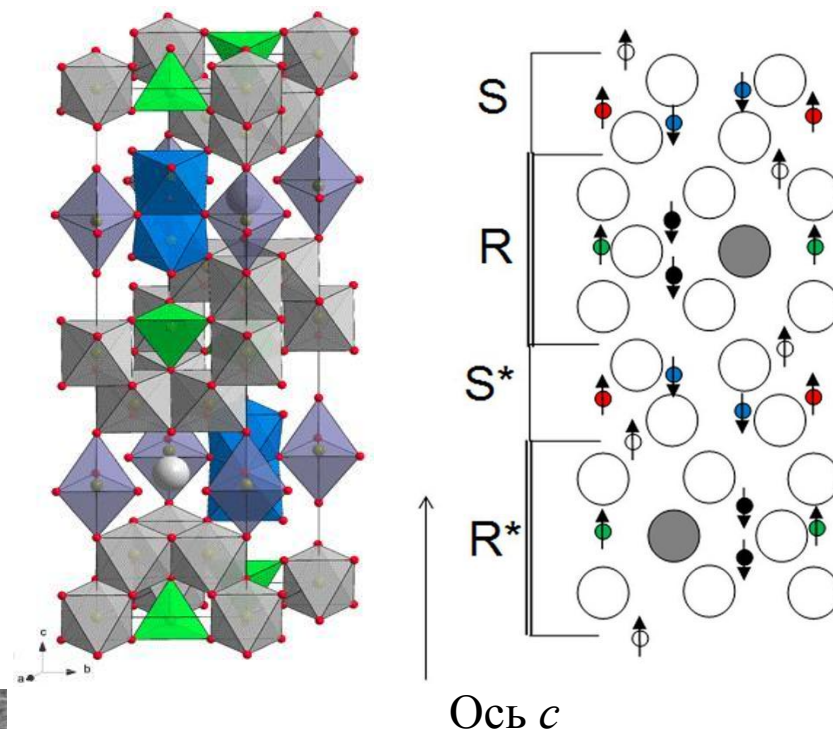
Стабильные растворы такого типа были впервые получены в 1964 году Папеллом



# Гексаферриты М–типа

$MFe_{12}O_{19}$ , где М – двухзарядный катион  $Sr^{2+}$  или  $Ba^{2+}$

Гексаферриты обладают сильной одноосной магнитокристаллической анизотропией, высокими температурами Кюри, относительно высокими намагниченностями насыщения, высокой коэрцитивной силой и остаточным магнетизмом, что и делает их важными материалами для производства постоянных магнитов.



Кристаллическая структура гексаферрита стронция М-типа  $SrFe_{12}O_{19}$  изоморфна минералу магнетоплюмбиту (гексагональная сингония, пространственной группой  $P6_3/mmc$ )

Микрофотографии коллоидных частиц гексаферрита

# Перспективные применения

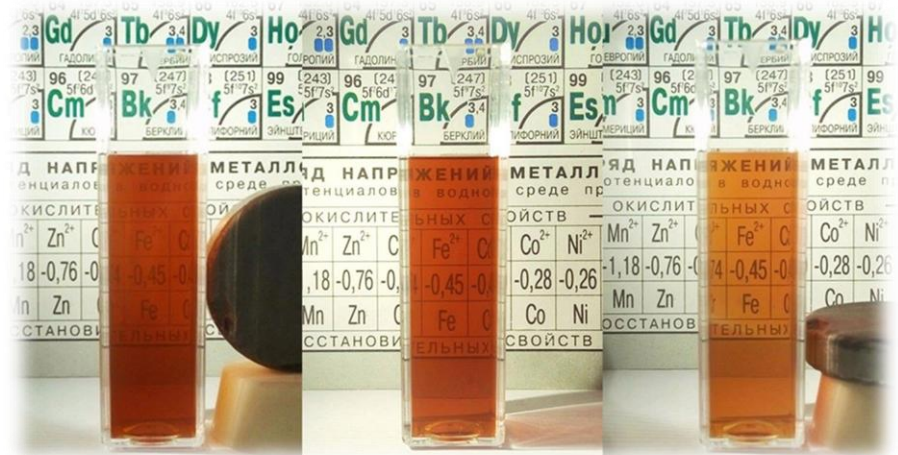
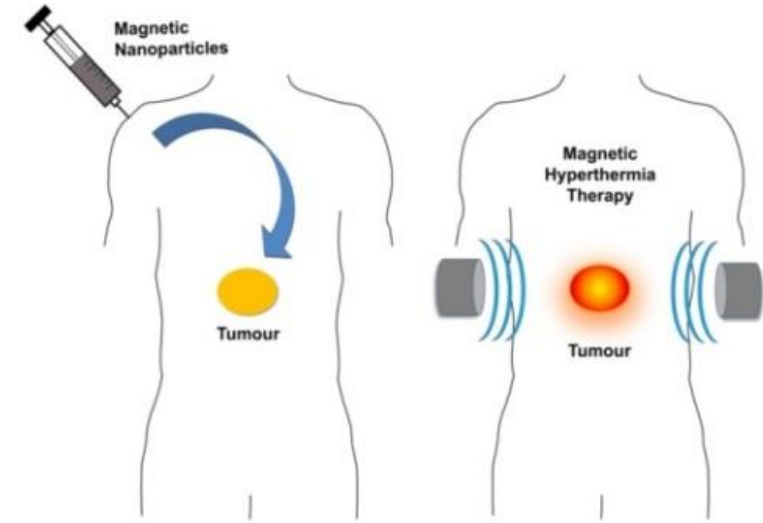
## Магнитная запись

### В биомедицине :

- Гипертермия раковых опухолей
- Направленная доставка лекарств
- Магнитомеханическая терапия

### В магнитооптике:

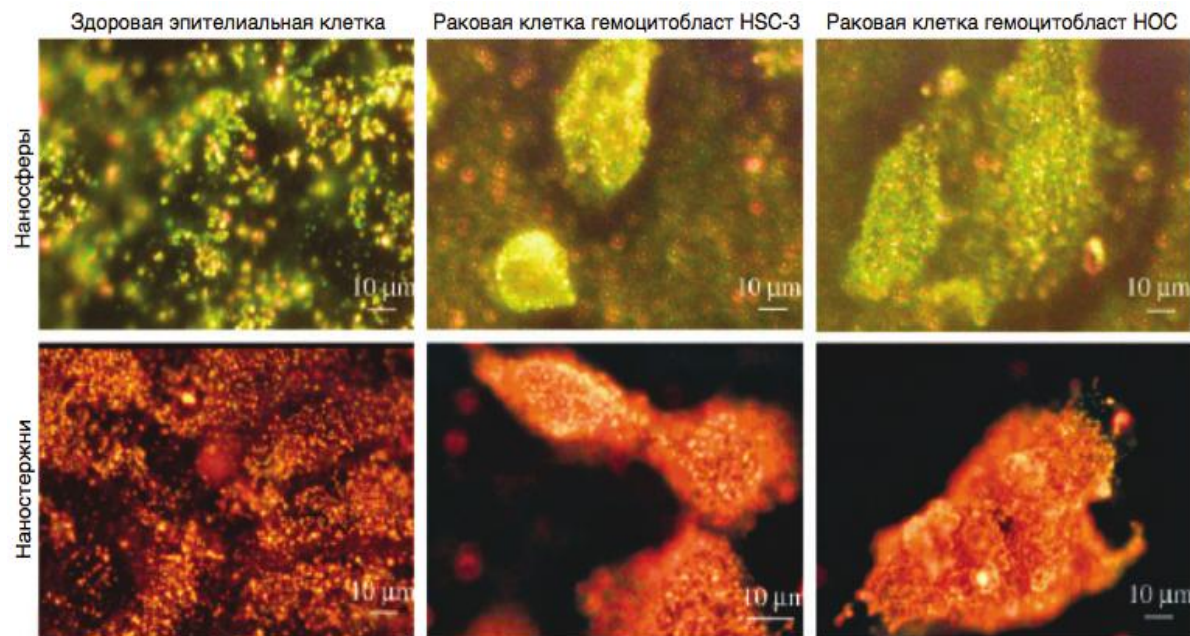
- Дефектоскопия
- Управление световыми потоками





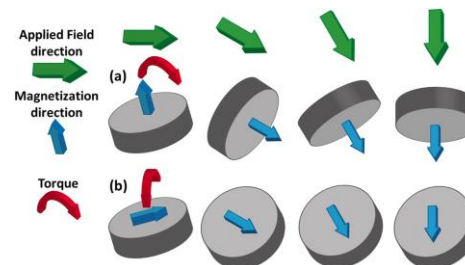
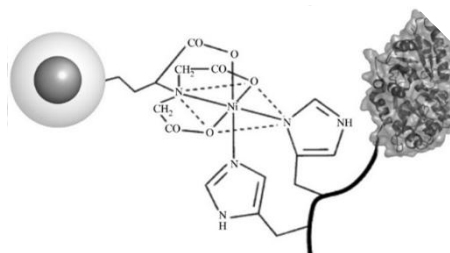
# Применения коллоидных частиц с покрытиями золота

Покрытые золотом коллоидные магнитные наночастицы активно используются в биомедицине, например, в магнитно-резонансной томографии, фототермической терапии, направленной доставке лекарств, разделении белков, биосенсорах, обнаружении ДНК и иммуносенсорах.



Диагностика раковых заболеваний. Фотографии здоровой клетки и раковых клеток, полученные с помощью оптической микроскопии в режиме темного поля. В качестве оптических меток использовались золотые наночастицы (наносферы и наностержни)

Пришитые к золоту маркерные молекулы способны обеспечить селективность проводимой магнитомеханической терапии



# Цель и задачи

Целью данной работы является разработка методов модификации поверхности магнитных коллоидных частиц покрытиями золота и исследование свойств модифицированных частиц.

В рамках данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Синтезировать стабильные коллоидные растворы на основе магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция;
- 2) Модифицировать их поверхность покрытиями  $\text{SiO}_2$ ;
- 3) Разработать методики функционализации коллоидных частиц покрытиями Au;
- 4) Изучить микроструктуру и свойства полученных материалов.

# Получение коллоидов гексаферрита

Приготовление стеклокерамики



- 1.1 Гомогенизировали в ступке смесь карбонатов, оксидов и борной кислоты
- 1.2 Поместили в печь на 1 час (нагрев до  $1350^\circ\text{C}$ ), закалили полученный расплав через металлические валки
- 1.3 Кристаллизовали стекло в течение двух часов при  $700^\circ\text{C}$ .

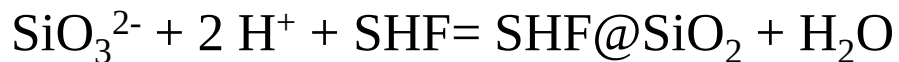
Получение коллоида

- 1.4 Перетерли полученную стеклокерамику в агатовой ступке
- 1.5 Немагнитную боратную матрицу удалили растворением в 3% соляной кислоте
- 1.6 Частицы диспергировали в дистиллированной воде



# Покрывтие частиц гексаферрита слоем $\text{SiO}_2$

Покрывтие частиц слоем оксида кремния производили по методу кислотного гидролиза силикат-анионов.



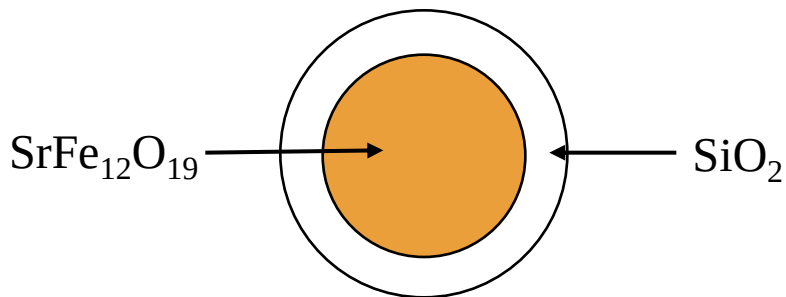
## Схема процесса

Кислый раствор гексаферрита (pH ~ 2.2-2.4)

Прикапывание раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   
при перемешивании

Контроль протекания процесса –  
измерение pH

Гексаферрит, покрытый  $\text{SiO}_2$  (pH ~ 8-9)





# Покрывание частиц слоем Au

Восстановление из среды этиленгликоля. **Проблема:** частая непредсказуемая потеря коллоидной стабильности в процессе смены растворителя.

## Синтез

Коллоид (EGly) +  $\text{HAuCl}_4$   
Кипячение при  $100^\circ\text{C}$

=



Повышаем  
температуру  
синтеза

Коллоид (EGly) +  $\text{HAuCl}_4$   
Кипячение при  $110^\circ\text{C}$

=

## Наблюдения и выводы

Отсутствие видимых  
изменений.  
Восстановление не  
произошло.

Осадок золотого цвета.  
Восстановление произошло,  
однако образовалось золото  
микронных размеров.



## Недостатки методов:

- 1) Неудобство перевода из фазы гликоля в воду и обратно.
- 2) Узкий интервал восстановления ( $100^\circ\text{C}$  - недостаточно,  $110^\circ\text{C}$  - излишне)

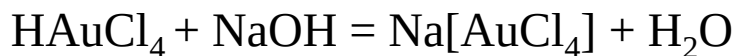


Изменяем методику

# Покрывание частиц слоем Au

Активная восстанавливающая форма этиленгликоля — монодепротонированный EGly<sup>−</sup>.

Предварительная нейтрализация кислоты до pH ~ 7.



## Синтез

Коллоид + EGly + Na[AuCl<sub>4</sub>]  
Комнатная температура, 48 часов

=

Уменьшаем  
количество EGly и Au

Коллоид + EGly + Na[AuCl<sub>4</sub>]  
Комнатная температура, 48 часов

=

## Наблюдения и выводы

Осадок сине-фиолетового цвета.

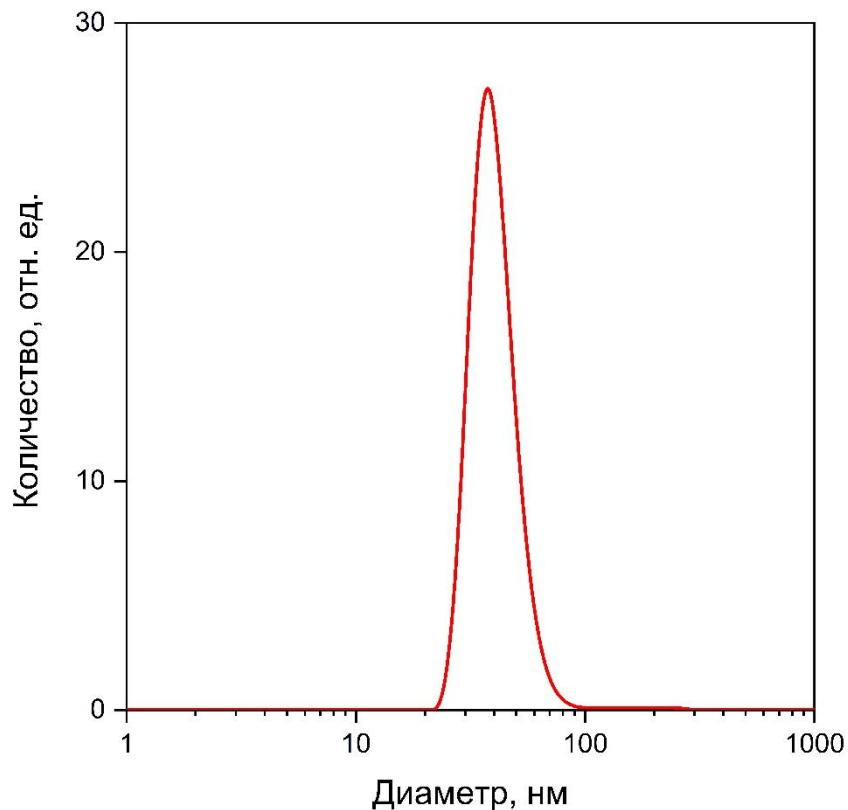
Слишком большое количество золота\*

\* - определено с помощью РЭМ

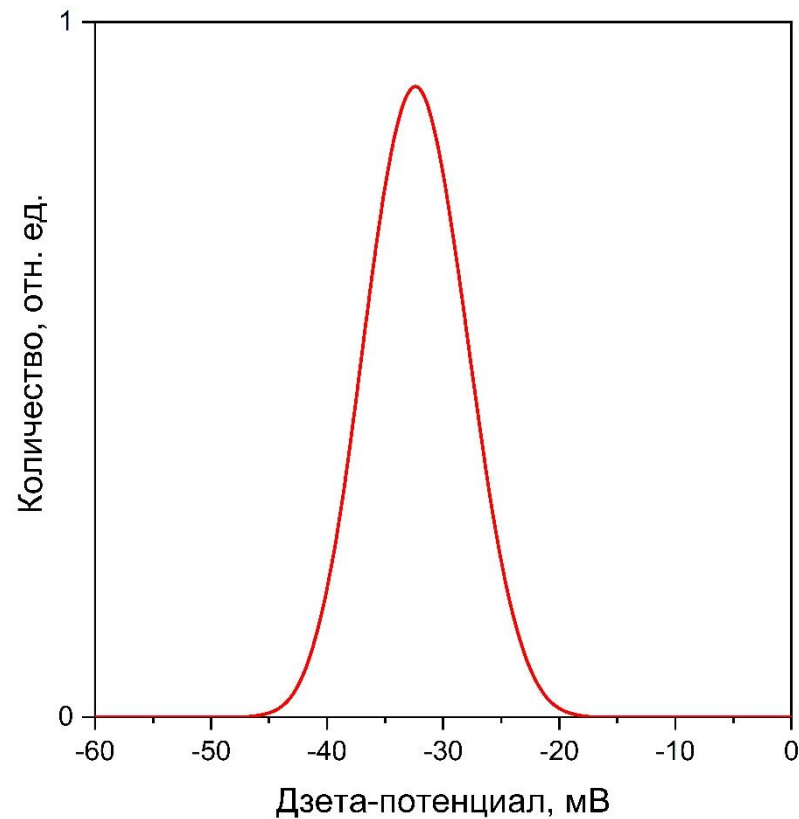
Получили стабильный коллоид. Изучили:

- Морфологию частиц — ПЭМ
- Свойства коллоидных частиц — ДСР и оптическая спектроскопия

# Стабильность и свойства коллоидов с Au

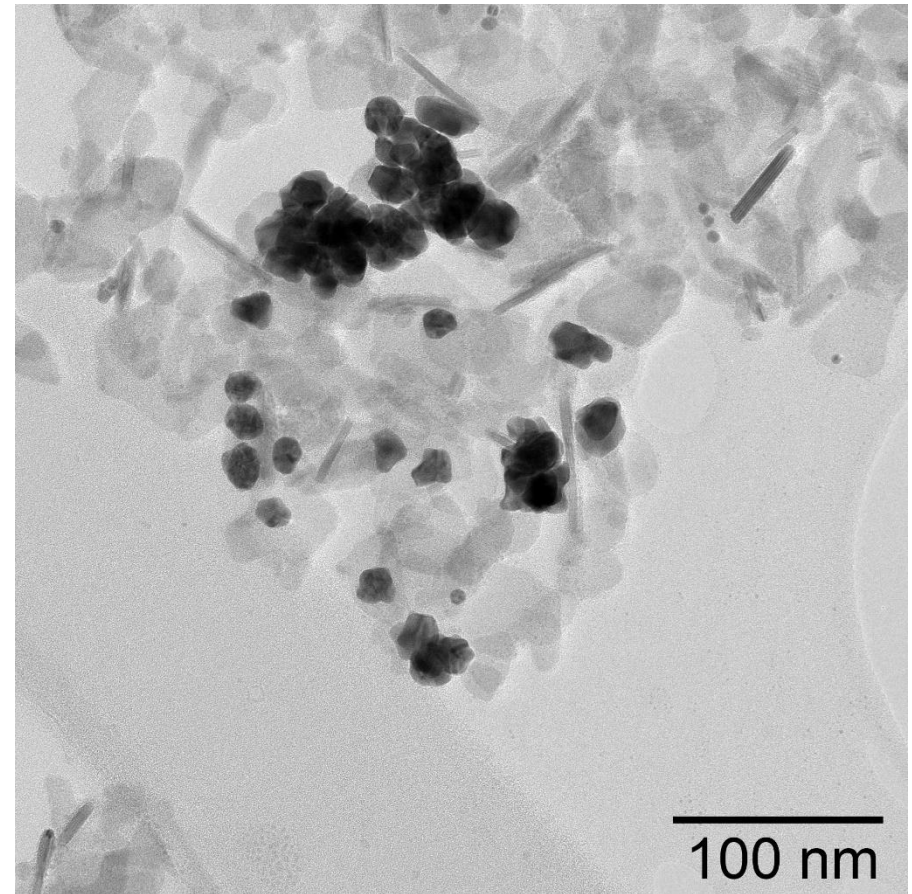
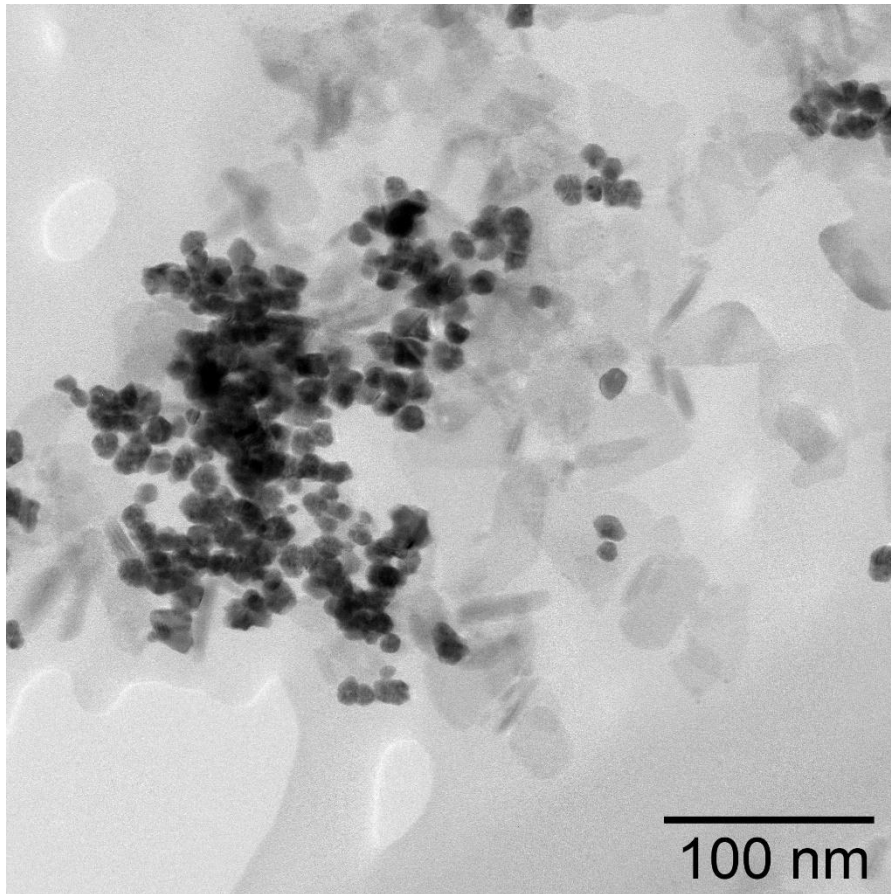


Средний  
гидродинамический  
диаметр около **50 нм**



Дзета-потенциал **-32 мВ**

# Морфология частиц



«Зерно на поверхности»

Зерно Au      $D_{\text{средний}} = 10 \text{ нм}$

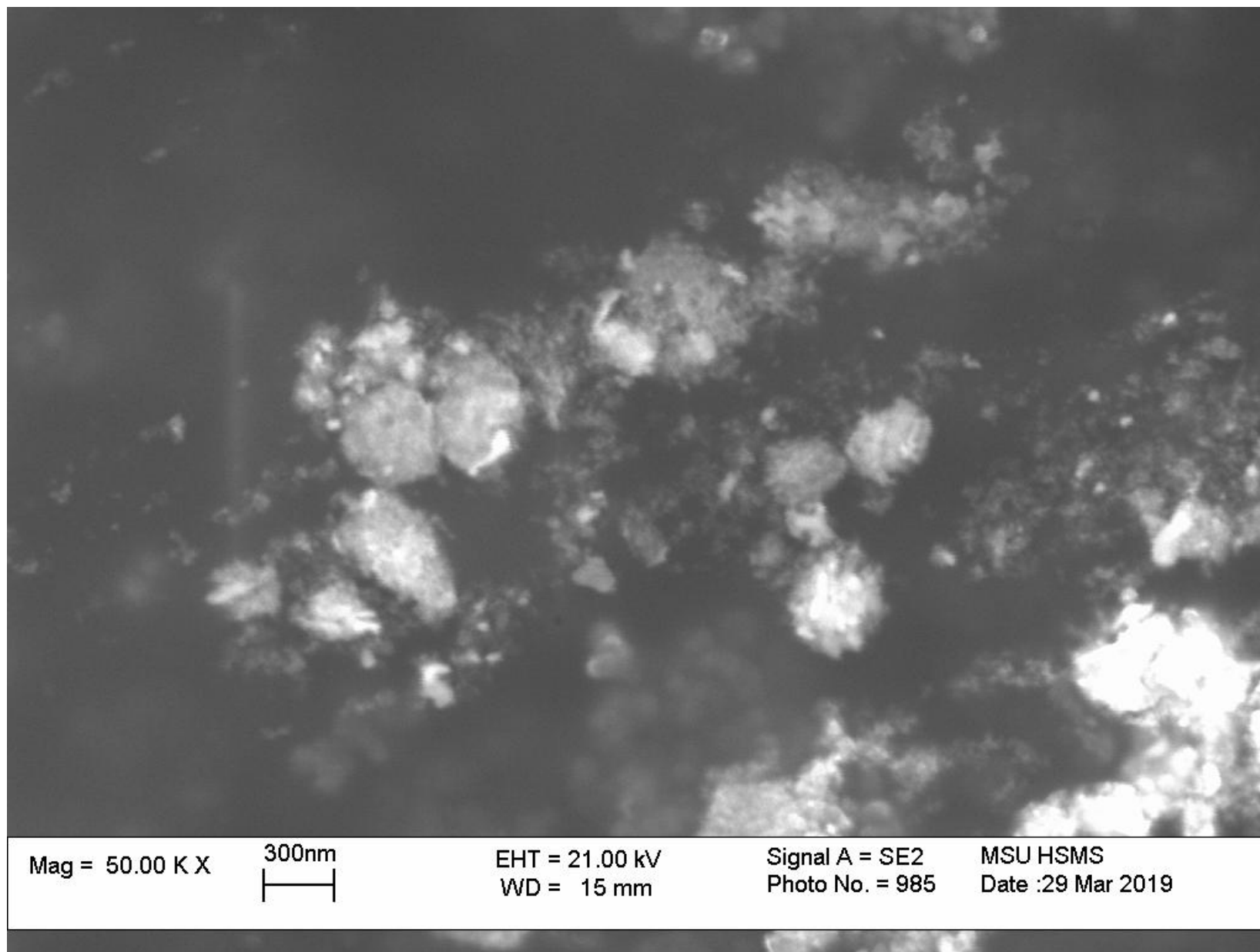


# Выводы

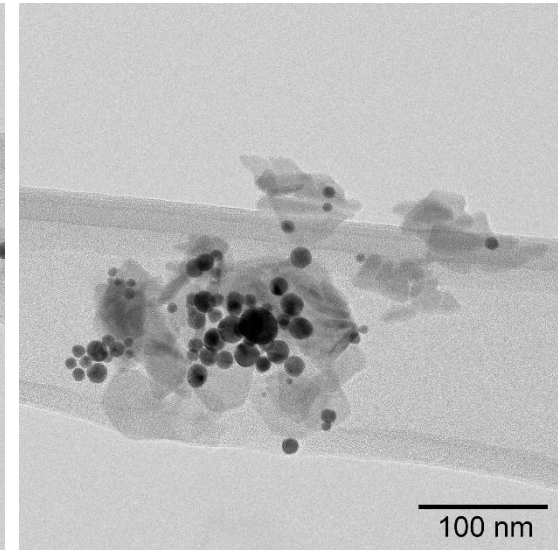
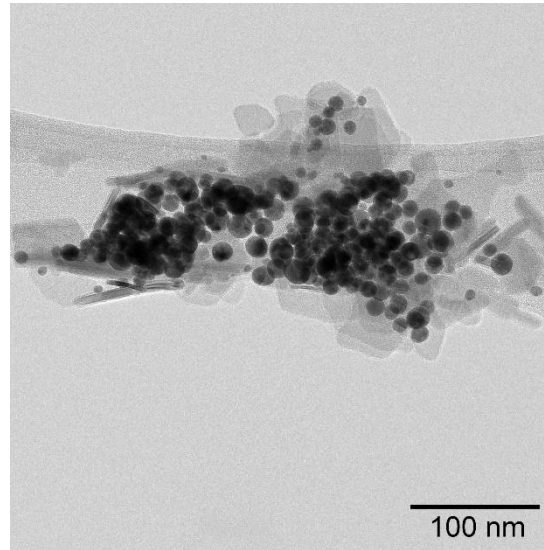
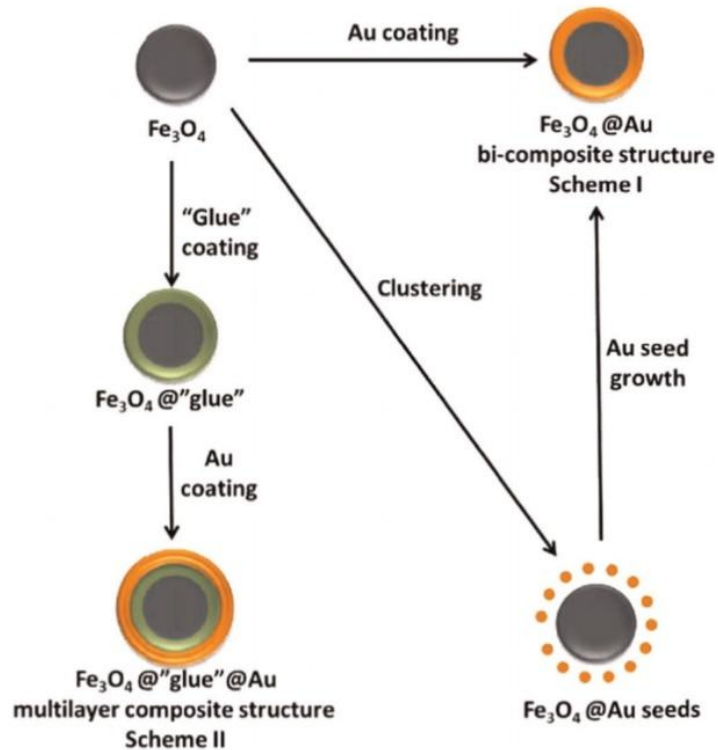
- 1) Методом растворения стеклокерамических прекурсоров получены стабильные коллоидные растворы гексаферрита стронция. Поверхность коллоидных частиц модифицирована покрытиями оксида кремния путем кислотного гидролиза силиката.
- 2) Разработана методика функционализации частиц гексаферрита золотом путём полиольного восстановления солей тетрахлорзолотоводородной кислоты в щелочной среде при комнатной температуре.
- 3) Показано, что частицы сохраняют коллоидную стабильность после процесса функционализации.
- 4) Показано, что композитные частицы обладают микроструктурой «зерно на поверхности» со средним диаметром зерна 10 нм.

Дополнительные слайды

# Образец с большим количеством восстановленного золота



# Модификация поверхности коллоидных частиц покрытиями золота



Попытки покрывать частицы гексаферрита из раствора напрямую не приводят к образованию структур с желаемой морфологией

## Стратегии синтеза частиц:

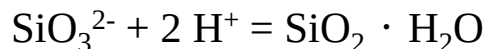
1. Непосредственно покрытие частиц золотом
2. Первичное образование зародышей на поверхности частиц с последующим доразращиванием
3. Предварительное нанесение «клеевого» слоя, на который затем осаждают золото



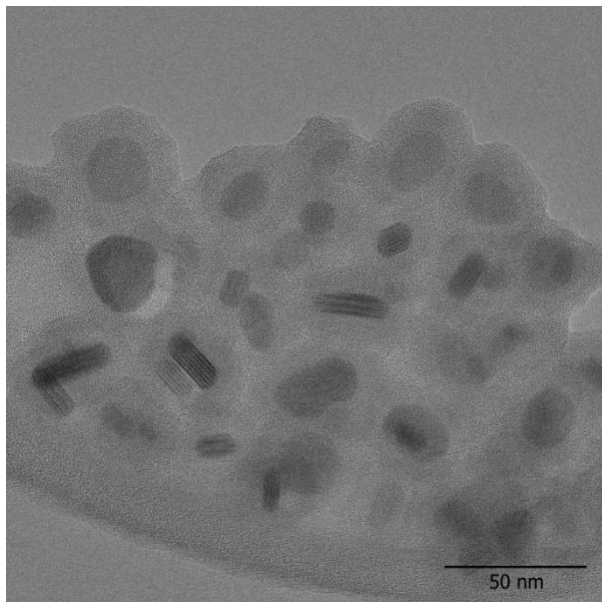
# Модификация поверхности

## Стадия 1. Покрытие $\text{SiO}_2$

Метод кислотного гидролиза силиката:



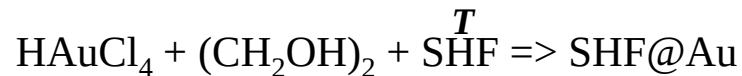
Данное покрытие расширяет границы стабильности коллоида и открывает различные возможности для дальнейшей модификации поверхности («клеевой слой»).



*ПЭМ  
микрофотография  
образца  
коллоидных  
частиц, покрытых  
с помощью  
силиката*

## Стадия 2. Покрытие Au

Полиольный синтез:



\*SHF = гексаферрит стронция  
 $T$

Данное покрытие обеспечивает возникновение уникальных оптических свойств в системе вследствие явления поверхностного плазмонного резонанса на поверхности наночастиц, а также перспективу селективного применения магнитных частиц в магнитомеханической терапии при использовании маркерных молекул, пришиваемых к золоту с помощью якорных групп.