

© Мельник І.В., 2015

Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН України

## ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК МАГНЕТИТУ ПОЛІСИЛОКСАНОВИМИ ШАРАМИ З АМІНО- ТА МЕРКАПТОПРОПІЛЬНИМИ ГРУПАМИ ТА ЇХ СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

*Наночастинки магнетиту володіють багатьма цікавими властивостями, які можуть бути використані в різних галузях, таких як біотехнології, каталіз і сорбція. У цьому огляді розглянено синтез, будову та сорбційні властивості функціоналізованих частинок магнетиту з аміновмісними та меркаптопропільними групами. Проаналізовано, як методика синтезу впливає на будову одержаних матеріалів, кількість функціональних груп, і насамкінець - на сорбційні властивості. На основі узагальнень запропоновано нові перспективні методики одностадійного одержання таких функціоналізованих матеріалів з концентрацією функціональних груп до 2 ммоль/г.*

**Ключові слова:** наночастинки магнетиту, золь - гель-метод, полісилоксановий поверхневий шар, 3-амінопропільні групи, 3-меркаптопропільні групи, адсорбція іонів міді (II) та іонів ртуті (II).

### Вступ

Останні п'ятнадцять років магнітні наночастинки знаходять широке використання в медицині [1], каталізі [2], біотехнологіях [3], а також в сорбції [4,5].

Магнетит – досить стійка сполука, проявляє суперпарамагнітні властивості, а отже при накладенні зовнішнього магнітного поля легко може вилучатися з розчину. Але при нагріванні до 150°C він переходить в оксид заліза Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, окиснюється в процесі аерації, чутливий до змін рН водного середовища [4], наночастинки магнетиту здатні до агрегації та седиментації. Це і є підґрунтям для подальших досліджень в області функціоналізації магнітних частинок, їх рівномірного покриття оксидами, полімерами з метою збереження магнітних властивостей і розширення областей застосувань. Одним із таких функціоналізуючих шарів може бути кремнеземний [6-11]. Його використання має ряд корисних особливостей. По-перше, він здатний усувати магнітну дипольну взаємодію між частинками, що сприяє диспергуванню наночастинок у рідких середовищах. По-друге, завдяки існуванню силанольних груп на поверхні кремнезему покриті ним магнітні наночастинки можуть бути легко змодифіковані різними функціональними групами [12, 18, 22, 23]. Так у хімії кремнезему з'явилися нові магнітні частинки, покриті діоксидом кремнію [6-9].

Для багатьох міст України характерна складна екологічна обстановка, зумовлена наявністю і концентрацією підприємств чорної та кольорової металургії, теплоенергетики, хімії та нафтохімії, гірничо-

добувної промисловості, цементних заводів, гальванічних цехів. У процесі виробництва утворюється велика кількість стічних вод, що містять іони важких металів, які ці підприємства зобов'язані очищувати від небезпечних для навколишнього середовища сполук. Логічно, що для реалізації процесів відділення і переробки шкідливих речовин повинні бути запропоновані сучасні методи - ефективні, безпечні для довкілля та відносно недорогі. Для виділення важких металів з їх водних розчинів запропоновано досить багато методів, що передбачають використання нанокмполімерів на основі наночастинок магнетиту [4,5]. Так, є роботи в яких вивчається вилучення йонів міді [12-17, 20], плюмбуму [12, 14, 16-21], кадмію [12, 16-18, 20], ртуті [20-24] магнітокеруваними адсорбентами, що містять полісилоксановий шар з функціональними групами. Використання магнітних часток з покриттям із функціоналізованого кремнезему дає можливість, по-перше, селективно сорбувати цільові компоненти з розчину, по-друге, відділяти нанокмполімери з зв'язаними металами з розчину за допомогою магніту, що неможливо реалізувати при використанні сорбентів без магнітного ядра.

Тому метою цього огляду є систематизувати дослідження і напрацювання з покриття наночастинок магнетиту полісилоксановими шарами, що містять аміно- та меркапто-групи, вказати їх переваги та недоліки, а також порівняти сорбційні властивості одержаних сорбентів щодо важких металів.

### Покриття наночастинок магнетиту полісилоксановими шарами

У літературі описано три основні методики синтезу магнітних наночастинок, покритих кремнеземом. Перший метод, відомий як золь - гель-процес, базується на використанні алкоксидів кремнію [6-8] та силікатів [9], як джерела полісилоксанового шару. Згідно з цим методом фаза кремнезему формується на колоїдних магнітних наночастинок у суміші спирт-вода в лужному середовищі. Другий підхід базується на формуванні магнітних часточок усередині пор заздалегідь синтезованого кремнезему із застосуванням сполук металу (солей або алкоксидів) як джерела магнітної фази [10, 14]. Згідно з третьою методикою, при формуванні зворотної мікроемulsії для приготування або суспендування магнітних наночастинок використовували неіоногенні сурфактанти, при цьому шар кремнезему формувався навколо них шляхом гідролізу та конденсації тетраетил ортосилікату (ТЕОС) [11].

Серед указаних методик для синтезу функціоналізованих кремнеземом магнітних наночастинок золь-гель синтез використовується найчастіше завдяки відносно м'яким умовам перебігу реакції, низькій вартості і відсутності сторонніх речовин (сурфактантів), які при наступних стадіях синтезу мають бути видалені. Так, у [6-8] показано, що, варіюючи співвідношення магнетит/тетраетоксисилан, можна впливати на розмір часток, товщину полісилоксанового покриття і, отже, на магнітні властивості. При зменшенні концентрації магнетиту в вихідній суспензії (при збереженні всіх інших параметрів синтезу) утворюються сферичні частки більшого розміру [6]. Також товщину полісилоксанового шару можна регулювати додаванням різної кількості ТЕОС [7,8]. У [7] досліджено вплив температури на функціоналізовані наночастки і показано, що в нанокompозитах, які містять  $\text{SiO}_2$  в кількості 0,2-0,5 г у поверхневому шарі на 1 г магнетиту і витримані при 400-500°C, фракція  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не спостерігається. Стабільність наночастинок, укритих полісилоксановим шаром різної товщини, в кислих розчинах вивчена в [8]. Показано, що стабільність композитів у 0,1М  $\text{HNO}_3$  спостерігалася при співвідношенні  $\text{Si}:\text{Fe} > 10$  протягом 2 днів, а для зразка, в якому співвідношення  $\text{Si}:\text{Fe} > 20$ , іони феруму (II) не спостерігались у розчині протягом 10 днів.

Отже, залежно від потреб можна синтезувати нанокompозити магнетит/кремнезем з різною товщиною (30-280 нм) полісилоксанової оболонки, а магнітні наночастинки з поліпшеною стабільністю в кислому середовищі являють собою привабливу основу для створення адсорбентів для застосування в сильно кислих середовищах.

### Синтез функціоналізованих наночастинок магнетиту з аміновмісними групами

У літературі наведено багато методик покриття наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  функціоналізованим шаром, вибір якого залежить від особливостей адсорбції цільових компонентів [3, 12-26]. Що стосується створення композитів з аміновмісними групами, то їх можна поділити на 4 групи: пряма модифікація магнетиту аміновмісними силанами [15, 17]; гідротермальний метод за участі таких компонентів, як солі заліза (III) з етиленгліколем, ацетатом натрію й алкандіаміном [16, 19]; покриття магнетиту полісилоксановим шаром, а потім модифікація аміновмісними силанами [12-14, 18]; а також одностадійно, використовуючи ТЕОС і аміновмісний силан [25, 26]. Перший спосіб не дозволяє створити щільного полісилоксанового покриття на поверхні наночастинок магнетиту та кількість аміногруп і, відповідно, сорбційні властивості дуже малі (табл.1). Другий – не пов'язаний з полісилоксанами. Третій – передбачає багатадійність, іноді введення додаткових реагентів, а четвертий – одностадійний і ще дає можливість вводити до складу поверхневого шару різні за природою функціональні групи (схема 1).

Для характеристики одержаних зразків складу магнетит/полісилоксановий шар/аміновмісний шар була використана група фізико-хімічних методів: низько-температурна адсорбція-десорбція азоту, ІЧ спектроскопія, елементний аналіз, рентгено-фазовий аналіз, СЕМ та ПЕМ.

Так, для ідентифікації складу одержаних композитів використана ІЧ спектроскопія. Усі ІЧ спектри, як чистого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  так функціоналізованого, містять інтенсивну і широку смугу поглинання  $\nu(\text{FeO})$  в області 550-650  $\text{cm}^{-1}$ . В ІЧ спектрах зразків з полісилоксановим шаром [12-14, 18, 25, 26] в області 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  спостерігається найбільш інтенсивна смуга поглинання, яка зумовлена коливаннями  $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$ , і свідчить

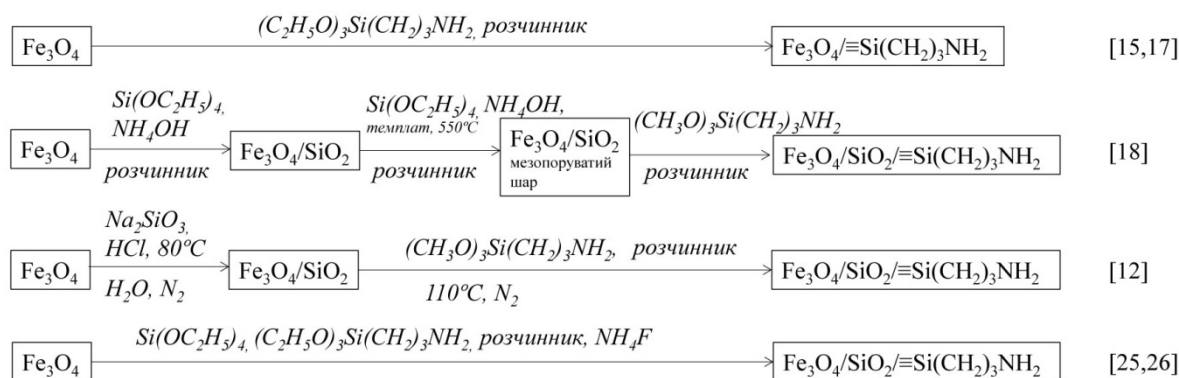


Схема 1. Схеми синтезу функціоналізованих наночастинок магнетиту 3-амінопропільними групами

про утворення в поверхневому шарі наночастинок каркасу полісилоксанових зв'язків. Смугу середньої інтенсивності при 1545-1555  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ спектрах одержаних зразків можна віднести до  $\delta(NH_2)$ , а при 1635-1645  $\text{cm}^{-1}$  - до  $\delta(H_2O)$ . А ще іноді в області 3300-3370  $\text{cm}^{-1}$  можна ідентифікувати дві малоінтенсивні смуги поглинання, які належать до  $\nu_{s,as}(NH)$  аміногруп. Крім того, в області 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  ІЧ спектра зразків складу магнетит/полісилоксановий шар/амінопропільна група виявляється група смуг низької інтенсивності, які належать до

деформаційних коливань метиленових груп. В області 2850-2980  $\text{cm}^{-1}$  ІЧ спектрів усіх зразків виявляються дві смуги поглинання, які також належать до коливань метиленових груп -  $\nu_{s,as}(CH)$  (рис.1).

З наведених вище даних ІЧ спектроскопії випливає, що на поверхні отриманих магнітокерованих частинок  $Fe_3O_4$  існують полісилоксанові шари з амініми функціональними групами [12-14, 18, 25, 26].

Високодисперсний стан одержаних матеріалів підтверджується фотографіями, отриманими з використанням СЕМ (рис.2). ПЕМ дає змогу встановити розмір вихідних наночастинок магнетиту (~14 нм) та їх форму, але на СЕМ того ж вихідного магнетиту видно сферичні частки розміром 60-70 нм, що свідчить про їх агрегацію. При функціоналізації вихідного магнетиту через аморфність оболонки (кремнезему) не вдається чітко встановити її розмір, на що також указують й інші автори [12, 13, 15, 20, 21, 23, 24]. У випадку зразка з 3-амінопропільними групами, видно, що магнетит змін не зазнає, судячи з ПЕМ фото (рис.2, зразок 2), але упаковка його ущільнюється, судячи з СЕМ фото (рис.2, зразок 2) порівняно з вихідним магнетитом (рис.2, зразок 1) розмір наносфер не змінюється і складає ~100 нм.

РФА функціоналізованих зразків свідчить, що ядро частинок зберігає структуру магнетиту  $Fe_3O_4$ , яка властива вихідному носію (JCPDS ICDD 19-629) (рис.3).

Величина питомої поверхні (табл. 1), розрахована з ізотерм адсорбції-десорбції азоту, залежить від способу одержання зразка, розміру частинок, поруватості поверхневого шару.

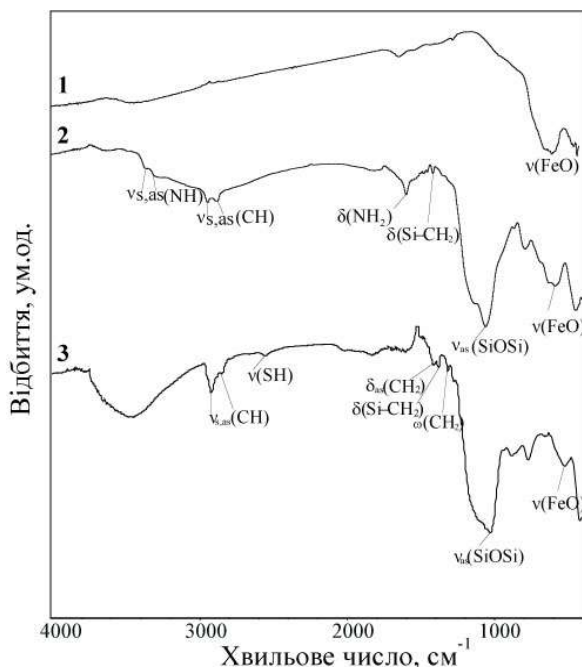


Рис.1. ІЧ спектри вихідного магнетиту (1) [25], функціоналізованого полісилоксановим шаром з 3-амінопропільними групами (2) [26] та меркаптопропільними групами (3) [3]

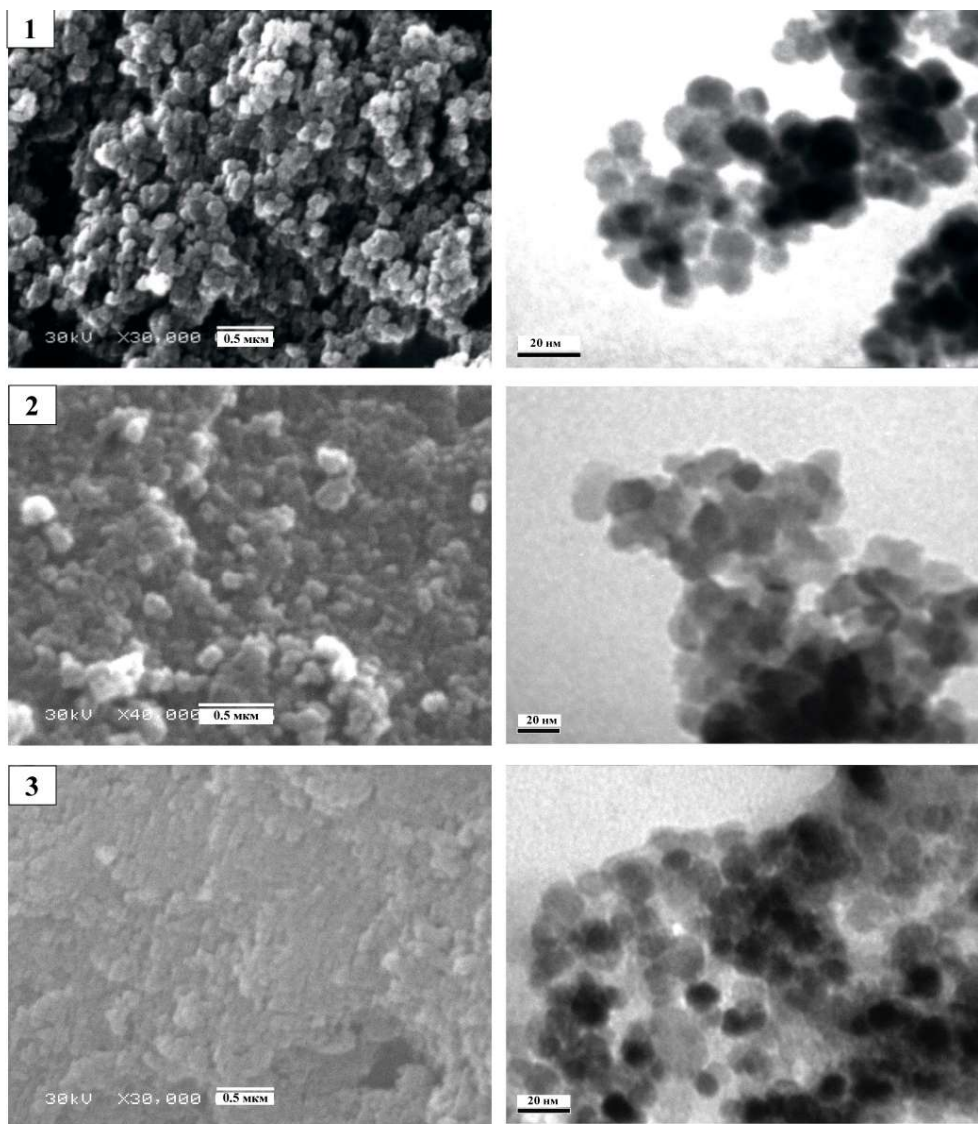


Рис. 2. СЕМ (зліва) та ПЕМ (справа) зображення для зразків вихідного магнетиту (1), функціоналізованого 3-амінопропільними групами (2) та 3-меркаптопропільними (3)

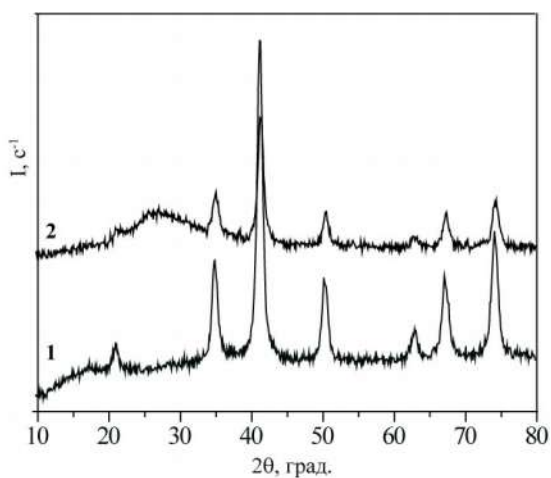


Рис.3. Дифрактограми вихідного магнетиту (1) та магнетитут, функціоналізованого полісилоксановим шаром з 3-амінопропільними групами (2) [25] (дифрактометр ДРОН-4-07, CuKα випромінювання та Ni-фільтр ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ))

Також нами [25] та іншими дослідниками [9,13-16, 18] вивчені магнітні властивості одержаних композитів. Відомо, що значення  $H_c$  залежить від розмірів і форми частинок магнетиту, а також від сили магнітної взаємодії між ними. У більшості випадків взаємодія між частинками призводить до зменшення  $H_c$ . Після ультразвукової обробки водної суспензії вихідного магнетиту отриманий матеріал показав більші значення  $H_c$  у порівнянні з вихідним. Цей факт пояснений збільшенням відстані між частинками та зменшенням їх взаємодії. Полісилоксанова оболонка сприяє ще більшому віддаленню ядер часток одне від одного, що може бути причиною збільшення значення  $H_c$  для зразка  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{АПТЕС}$ , а у випадку зразка  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{БТМПА}$  взаємодіючі суперпарамагнітні

Порівняльна характеристика магнетит/аміновмісних композитів

Зразок	S <sub>пит.</sub> , м <sup>2</sup> /г	C <sub>ф.гр.</sub> , ммоль/г	ССС, мг/г			Література
			(Cu <sup>2+</sup> )	(Pb <sup>2+</sup> )	(Cd <sup>2+</sup> )	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				1,44		[9]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>				2,43		[9]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	216,2	1,61	29,8	76,6	22,5	[12]
2N-MSM-e	513	4,04	32	-	-	[13]
N-MSU-F-S/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	165,1	1,16	57,9	222,4		[14]
NN-MSU-F-S/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	129,1	1,99	50,6	219,0		[14]
NNN-MSU-F-S/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	89,6	4,06	53,3	190,5		[14]
APTES-NPs		0,69	8,55			[15]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /γ-АПС.			4,6	9,9	1,2	[17]
NH <sub>2</sub> -MS	159,3			128,21	51,81	[18]
MNPs-NH <sub>2</sub>				40,1		[19]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /АПТЭС	122	2,2	26,7			[27]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /БТМПА	33	1,9	44,5			[27]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TEOS/APTES/MTES	29	1,6	19,2			[27]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TEOS/APTES/PTES	43	1,6	26,5			[27]

частинки поведуться як більші частинки [25]. У більшості ж праць [9,13-16, 18] магнітні властивості одержаних композитних матеріалів майже не змінюються порівняно з вихідним магнетитом.

З даних елементного аналізу розрахована кількість функціональних груп (табл.1). Ця кількість і зумовлює сорбційні властивості одержаних матеріалів. Але у випадку застосування силанів з діаміно- та триаміногрупами кількість груп зростає, а сорбція знижується [14]. Це може бути пов'язано з стеричними труднощами при утворенні комплексів. Серед зразків з однією амінопропільною групою зразки, одержані одностадійно [25, 27] проявляють непогані сорбційні властивості по відношенню до іонів міді (II) (табл. 1).

### Синтез функціоналізованих наночастинок магнетиту з 3-меркаптопропілними групами

Для функціоналізації наночастинок магнетиту 3-меркаптопропілними групами наночастки магнетиту спочатку покривали полісилоксановими шарами із застосуванням ТЕОС [20, 21] або Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> [22-24], а потім одержані матеріали модифікували 3-меркаптопропілтриметоксисиланом (МПТМС). Нами запропонована методика одностадійного синтезу [3] магнітних наночастинок з 3-меркаптопропілними групами (схема 2). Крім того, введення силану з алкільною групою, який має більшу швидкість гідролізу, призводить до підвищення вмісту

сірковмісних функціональних груп унаслідок сумісної конденсації з МПТМС.

Склад і будова зразків вивчена такими фізико-хімічними методами: низько-температурна адсорбція-десорбція азоту, ІЧ спектроскопія, елементний аналіз, EDS аналіз, РФА, СЕМ і ПЕМ.

За допомогою EDS аналізу поверхневого шару частинок [3,23, 28] і елементного аналізу зразків на сірку [3,21, 28] (табл.2) встановлено, що вони справді містять полісилоксановий шар і сірковмісні радикали. Причому, більш високий вміст останніх у поверхневому шарі спостерігається для біфункціональних зразків.

Присутність на поверхні частинок магнетиту як полісилоксанових шарів, так і функціональних груп підтверджена даними ІЧ спектроскопії [3, 20-24]. В спектрах усіх отриманих зразків в області 1020-1120 см<sup>-1</sup> спостерігається інтенсивна і широка смуга поглинання, яка належить до коливань ν<sub>as</sub>(SiOSi) полісилоксанового каркасу. Смуга слабкої інтенсивності при 2557-2570 см<sup>-1</sup> в ІЧ спектрах зразків належить до валентних коливань меркаптогрупи ν(SH), але в деяких зразках вона відсутня [3, 22, 23]. В ІЧ спектрах функціоналізованих зразків також присутні смуги поглинання в областях 540-560 см<sup>-1</sup>, 1625-1635 см<sup>-1</sup> і 2860-2970 см<sup>-1</sup>, які можна віднести відповідно до коливань ν(FeO), δ(H<sub>2</sub>O) і ν<sub>s,as</sub>(CH). Крім того, в області 1300-1500 см<sup>-1</sup> присутня група малоінтенсивних смуг поглинання, які пов'язані

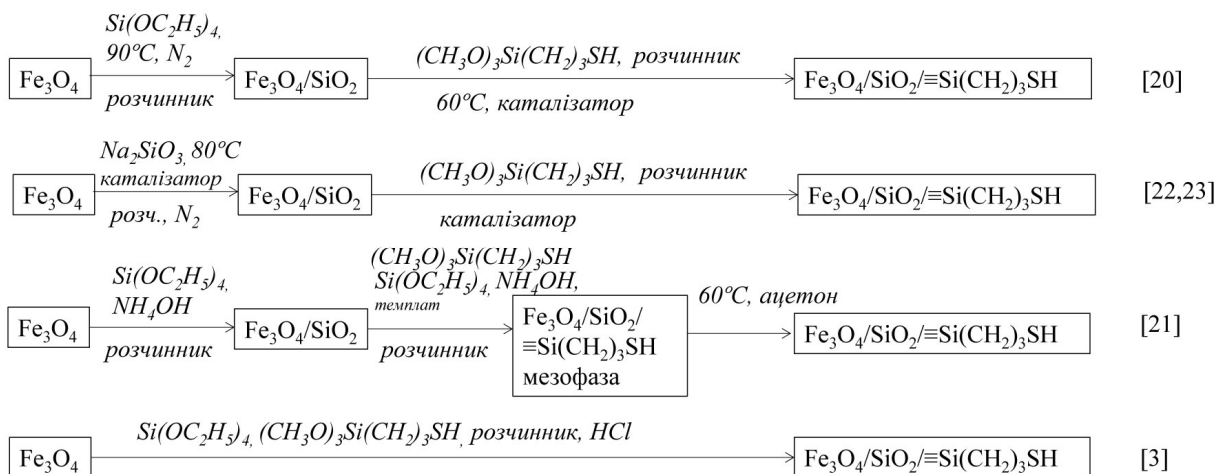


Схема 2. Схеми синтезу функціоналізованих наночастинок магнетиту 3-меркаптопропільними групами

з коливаннями пропільного ланцюжка (рис.1, зразок 3). Отже, синтезовані зразки являють собою частинки магнетиту, що мають на поверхні полісилоксановий шар з 3-меркаптопропільними групами.

Дифрактограми, наведені для цих зразків (рис.4), містять піки, які відповідають кристалічній фазі магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS № 19-629) кубічної сингонії.

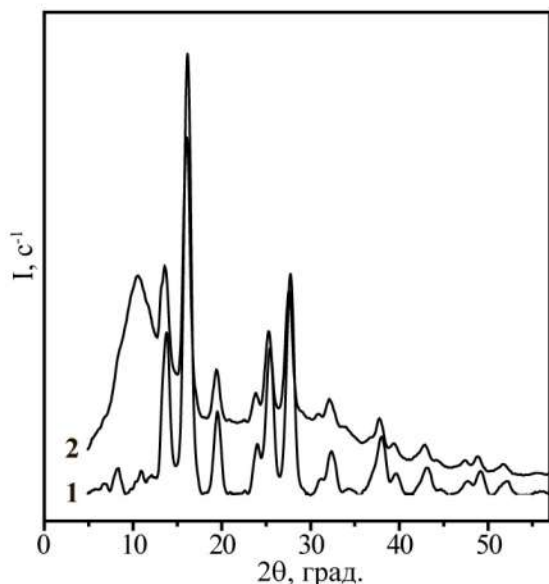


Рис.4. Дифрактограми вихідного магнетиту (1) та функціоналізованого полісилоксановим шаром з 3-меркаптопропільними групами [28] (Bruker SMART APEX-II,  $\text{MoK}\alpha$  випромінювання ( $\lambda=0,7107 \text{ \AA}$ ))

ПЕМ та СЕМ мікрофотографії, наведені на рис.2 для зразку з 3-меркаптопропільними групами ілюструють також, що в ході синтезу

магнетит не зазнає змін, а ось утворені наносфери мають менший розмір на СЕМ порівняно з вихідним магнетитом,  $\sim 70$  нм. Методика синтезу таких матеріалів відрізнялася тим, що рідкий золь вводився поступово, кожні півгодини протягом двох годин, і це, мабуть, сприяло збільшенню відстані між вихідними частинками магнетиту та зменшенню агрегації.

Сорбційні властивості одержаних матеріалів вивчені по відношенню до іонів ртуті(II) та свинцю(II) (табл.2). Порівняно з зразком, який не містить функціональних груп [9], зрозуміло, що введення 3-меркаптопропілтриметоксисилану поліпшує сорбційні властивості таких матеріалів. Відомо, що на кількість величини адсорбції впливає кількість функціональних груп та їх доступність. Якщо порівняти зразки з 21 і 23, одержані модифікацією магнетиту з мезопоруватим силоксановим шаром 21 і модифікацією композиту магнетит/кремнезем, то цікаво, що зразок з меншою кількістю груп (табл.2,  $\text{SH-mSi@Fe}_3\text{O}_4$ ) проявляє вищі сорбційні властивості, ніж зразок  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$  з більшою кількістю функціональних груп, мабуть, через поруватість полісилоксанового шару.

Якісно магнітні властивості отриманих сорбентів оцінено за аналогією до дослідників [9, 11-14, 16, 18, 19, 21, 23, 24, 26, 27], і наведено на рис.5. Головною ознакою наявності магнітних властивостей одержаних функціоналізованих матеріалів є можливість їх вилучення із сорбційного середовища протягом 5 хв.

Порівняльна характеристика магнетит/меркаптовмісних композитів

Зразок	C <sub>ф.гр.</sub> , ммоль/г	ССС, мг/г		Література
		(Hg <sup>2+</sup> )	(Pb <sup>2+</sup> )	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>		2,35	2,43	[9]
γ-MPTMS-SCMNPs		83,8	70,4	[20]
SH-mSi@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,4	260	91,5	[21]
TF-SCMNPs		207,7		[22]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -SH	0,8	148,8		[23]
Functionalized magnetic mesoporous sorbent		14		[24]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TEOS/MPTMS	0,8	160,5	82,9	[3,28]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TEOS/MPTMS/MTES	1,8	357,1	165,8	[3,28]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TEOS/MPTMS/PTES	1,2	237,7	91,2	[3,28]



Рис.5. Вилучення функціоналізованого магнітного адсорбенту з сорбційного середовища

### Висновки

На основі комплексного аналізу методик одержання функціоналізованих магнітних наночастинок з деякими аміно- та меркапто-групами показано, що багатостадійність, яка передбачає темплатний синтез або модифікацію часток, не дає змогу ввести велику кількість функціональних груп при збереженні магнітних властивостей. А саме кількість доступних функціональних груп зумовлює для даних матеріалів поліпшення сорбційних властивостей по відношенню до катіонів металів. Запропоновані методики одержання функціоналізованих частинок магнетиту дозволяють проводити синтез одностадійно, без додаткових обробок, і одержувати матеріали з великою кількістю функціональних груп, які можуть бути використані як твердофазні екстрагенти.

### Список літератури

1. Thanh N.Th.K. Magnetic nanoparticles: from fabrication to clinical applications/ N.Th.K.Thanh - CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL 2012. - 616 p.
2. Zhang Z. Magnetically separable polyoxometalate catalyst for the oxidation of dibenzothiophene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Z. Zhang, F. Zhang, Q. Zhu, W. Zhao, B. Ma, Y. Ding // Journal of Colloid and Interface Science - 2011. - V.360, Is.1. - P. 189-194.
3. Pogorilyi R.P. Immobilization of urease on magnetic nanoparticles coated by polysiloxane layers bearing thiol- or thiol- and alkyl-functions/ R.P. Pogorilyi, I.V. Melnyk, Y.L. Zub, G.A. Seisenbaeva and V.G. Kessler. //J. Mater. Chem. B - 2014. - Is.2. - P.2694-2702.
4. Гончарук В.В. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями / В.В. Гончарук, В.М. Радовенчик, М.Д. Гомеля - К., 2003. - 264 с.
5. Туранская С.П. Синтез, свойства и применение магнитоуправляемых адсорбентов /С.П. Туранская, А.Н. Каминский, Н.В. Кусяк, В.В. Туров, П.П. Горбик // Поверхность - 2012. - Вып. 4(19) - С. 266–292.
6. Im S.H. Synthesis and characterization of monodisperse silica colloids loaded with superparamagnetic iron oxide nanoparticles / S.H. Im, T. Herricks, Y.T. Lee, Y. Xia // Chemical Physics Letters - 2005. - V.401 - P.19-23.
7. Семко Л.С. Синтез, структура и свойства нанокompозитов на основе магнетита, модифицированного оксидами кремния и титана / Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук, А.М. Кордубан, Л.С. Дзюбенко // Химия, физика и технология поверхности – 2007. - Вып 13. - С.370-396.
8. Pogorilyi R.P. New product from old reaction: uniform magnetite nanoparticles from iron-mediated synthesis of alkali iodides and their protection from leaching in acidic media / R.P.Pogorilyi, I.V.Melnyk, Y.L.Zub,

- S. Carlson, G. Daniel, P. Svedlindh, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler // *RSC Advances* - 2014. - V.4, Is.43. - P. 22606-22612.
9. Hu H. Synthesis of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@silica core-shell microspheres and their application for removal of heavy metal ions from water / H. Hu, Z. Wang, L. Pan // *Journal of Alloys and Compounds* - 2010. - V.492. - P. 656-661.
  10. Alam S. Comparative study on the magnetic properties of iron oxide nanoparticles loaded on mesoporous silica and carbon materials with different structure / S. Alam, C. Anand, R. Logudurai, V. V. Balasubramanian, K. Ariga, A. C. Bose, T. Mori, P. Srinivasu, A. Vinu // *Microporous and Mesoporous Materials* - 2009. - V.121. - P.178-184.
  11. Li L. Superparamagnetic silica composite nanospheres (SSCNs) with ultrahigh loading of iron oxide nanoparticles via an oil-in-DEG microemulsion route / L. Li, E. S. G. Choo, J. Yi, J. Ding, X. Tang, J. Xue. // *Chem. Mater.* - 2008 - V.20. - P.6292-6294.
  12. Wang J. Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal / J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, D. Zhu // *Journal of Colloid and Interface Science* - 2010. - V.349 - P. 293-299.
  13. Kim Y. Preparation of functionalized mesostructured silica containing magnetite (MSM) for the removal of copper ions in aqueous solutions and its magnetic separation / Y. Kim, B. Lee, J. Yi // *Separation science and technology.* - 2003. - V.38, N11. - P. 2533-2548.
  14. Chung J. Sorption of Pb(II) and Cu(II) onto multi-amine grafted mesoporous silica embedded with nano-magnetite: Effects of steric factors / J. Chung, J. Chun, J. Lee, S.H. Lee, Y.J. Lee, S.W. Hong // *Journal of Hazardous Materials* - 2012. - V.239- 240. - P. 183-191.
  15. Ozmen M. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles / M. Ozmen, K. Can, G. Arslan, A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz // *Desalination* -2010. - V.254. - P. 162-169.
  16. Xin X. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles / X. Xin, Q. Wei, J. Yang, L. Yan, R. Feng, G. Chen, B. Du, H. Li // *Chemical Engineering Journal* - 2012. - V.184. - P.132-140.
  17. Кусяк Н.В. Адсорбція катіонів важких металів на поверхні нанорозмірного магнетиту / Н.В. Кусяк, О.М. Камінський, А.Л. Петрановська, П.П. Горбик // *Поверхность* - 2011. - Вып. 3(18). - С. 151-155.
  18. Tang Y. Amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous composite microspheres for Pb(II) and Cd(II) removal / Y. Tang, S. Liang, J. Wang, S. Yu, Y. Wang // *Journal of Environmental Sciences.* - 2013. - 25(4). - P. 830-837.
  19. Tan Y. High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles / Y. Tan, M. Chen, Y. Hao // *Chemical Engineering Journal* - 2012. - V.191. - P. 104-111.
  20. Huang C., Hu B. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry / C. Huang, B. Hu // *Spectrochimica Acta Part B* - 2008. - V.63. - P. 437-444.
  21. Li G. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica / G. Li, Z. Zhao, J. Liu, G. Jiang // *Journal of Hazardous Materials* - 2011. - V.192. - P. 277-283.
  22. Hakami O. Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water / O. Hakami, Y. Zhang, C. J. Banks // *Water research* - 2012. - V.46. - P. 3913-3922.
  23. Zhang S. Thiol modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal / S. Zhang, Y. Zhang, J. Liu, Q. Xu, H. Xiao, X. Wang, H. Xu, J. Zhou // *Chemical Engineering Journal* - 2013. - V.226. - P. 30-38.
  24. Dong J. Engineering and characterization of mesoporous silica-coated magnetic particles for mercury removal from industrial effluents / J. Dong, Z. Xu, F. Wang // *Applied Surface Science* - 2008. - V.254. - P. 3522-3530.
  25. Мельник І.В. Створення з допомогою золь-гель методу функціонального полісилоксанового шару на поверхні магнітних наночастинок / І.В.Мельник, Ю.Л.Зуб, Б.Алонсо, Н.В.Абрамов, П.П.Горбик // *Фізика і хімія скла* -



2011. - Т.37, N6. - С.830-840.
26. Melnyk I.V., Zub Y.L. Preparation and characterisation of magnetic nanoparticles with bifunctional surface layer  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2/\equiv\text{SiCH}_3$  (or  $\equiv\text{SiC}_3\text{H}_7-n$ ) / I.V. Melnyk, Y.L. Zub // *Microporous and Mesoporous Materials* - 2012. - V.154. - P.196-199.
27. Melnyk I.V. Magneto-sensitive adsorbents functionalized by nitrogen-containing groups / I.V. Melnyk, K. Gdula, A. Dąbrowski, Y.L. Zub // *Nanoscale Research letters*.- 2016. - (in press)
28. Melnyk I.V. Magnetic particles covered by 3-mercaptopropyl groups in the sorption of Ag(I), Hg(II), and Pb(II) / I.V. Melnyk, R. P. Pogorilyi, Y.L. Zub, K. Gdula, A. Dąbrowski, G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler // *Journal of Hazardous Materials* - 2016. - (in press)

### Summary

Melnyk I.V.

### FEATURES OF MAGNETITE NANOPARTICLES FUNCTIONALIZATION BY POLYSILOXANE LAYERS WITH COMPLEXING GROUPS AND THEIR APPLICATION IN SORPTION

Magnetite nanoparticles have many interesting properties that can be used in various areas such as biotechnology, catalysis and sorption. This review deals with the synthesis, structure and sorption properties of magnetite particles functionalized with amino- and mercapto-containing groups. The synthesis method affecting on the structure of the obtained material, the number of functional groups, and finally on the sorption properties are analyzed. The new one-step promising methods of obtaining such functionalized materials with functional groups concentration up to 2 mmol/g based on generalizations.

Keywords: magnetite nanoparticles, the sol-gel method, polysiloxane surface layer, 3-aminopropyl groups, 3 mercaptopropyl groups, adsorption of copper (II) and mercury (II) ions.