

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 544.163;544.77;541.67;539.216.1

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-406-412>

Поступила в редакцию 12.06.2018

Received 12.06.2018

Е. Г. Петрова¹, Я. А. Шавшукова¹, Д. А. Котиков¹, К. В. Лазнев², В. В. Паньков¹¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь²Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОБАЛЬТ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСПЫЛЕНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ТЕРМОЛИЗОМ

Аннотация. Наночастицы состава $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ получали методом распылительной сушки на воздухе в присутствии NaCl из раствора нитратов, а также из суспензии предварительно осажденных частиц. Полученные прекурсоры подвергали термообработке в диапазоне 300–900 °С в матрице инертного компонента с целью увеличения степени кристалличности без существенного роста размеров наночастиц. Микроструктуру, морфологию и магнитные свойства наночастиц исследовали методами РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ/СЭМ и магнитометрии. При получении ферритов из растворов солей происходит частичное окисление ионов Co^{2+} до Co^{3+} , что приводит к образованию двух шпинельных фаз – феррита и кобальтита. С ростом температуры обжига доля кобальтита снижается, а феррита – растет. При распылении и последующем обжиге суспензий наночастиц формирования фазы кобальтита не происходит. Повышение температуры термообработки приводит к частичной рекристаллизации частиц и упорядочиванию кристаллической структуры феррита, что вызывает рост удельной намагниченности материалов: от 32,79 Ам²кг⁻¹ (до обжига) до 91,3 Ам²кг⁻¹ (обжиг при 900 °С). При этом средний диаметр наночастиц после термообработки не превышает 100 нм.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, ферриты, кристалличность

Для цитирования. Синтез наноразмерных кобальт-цинковых ферритов методом низкотемпературного распыления с последующим термолизом / Е. Г. Петрова [и др.] // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 406–412. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-406-412>

E. G. Petrova¹, Ya. A. Shavshukova¹, D. A. Kotsikau¹, K. V. Laznev², V. V. Pankov¹¹Belarusian State University, Minsk, Belarus²Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS OF NANO-DIMENSIONAL COBALT-ZINC FERRITES BY THE LOW-TEMPERATURE SPRAY-DRYING WITH SUBSEQUENT THERMOLYSIS

Abstract. $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles were produced by spray-drying in air in presence of NaCl from the solution of nitrates, as well as from the suspension of coprecipitated particles. The precursors obtained were annealed at 300–900 °C in the matrix of the inert component in order to increase the crystallinity degree without substantial increase of the nanoparticle size. Microstructure, morphology and magnetic properties of nanoparticles were studied by XRD, FT-IR spectroscopy, TEM / SEM and magnetometry. For the ferrites obtained from nitrate solutions partial oxidation of Co^{2+} ions to Co^{3+} occurs, which leads to the formation of two spinel phases, ferrite and cobaltite. With the increase of annealing temperature the content of cobaltite decreases and content of ferrite increases. No cobaltite formation was observed for annealing the spray-dried suspension. An increase in the temperature of the heat treatment leads to partial recrystallization of the particles and the ordering of the ferrite crystal structure, which causes an increase in the specific magnetization of the materials: from 32.8 emu/g (before annealing) to 91.3 emu/g (annealing at 900 °C). The average diameter of nanoparticles after heat treatment does not exceed 100 nm.

Keywords: magnetic nanoparticles, ferrites, crystallinity

For citation. Petrova E. G., Shavshukova Ya. A., Kotsikau D. A., Laznev K. V., Pankov V. V. Synthesis of nano-dimensional cobalt-zinc ferrites by the low-temperature spray-drying with subsequent thermolysis. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 406–412 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-406-412>

Введение. Магнитные наноматериалы находят широкое применение в различных отраслях медицины и промышленности в качестве перспективных материалов для магнитной гипертермии опухолей, контрастирования изображений магнитно-резонансной томографии, сепарации биомолекул, создания сенсоров и др. [1–3]. Для указанных целей часто используют материалы на

основе ферритов-шпинелей, для которых в широких пределах возможно управлять магнитными и структурными характеристиками, изменяя условия синтеза и состав [4–6]. При этом для большинства применений важно, чтобы кристаллические порошки были неагломерированы, обладали максимальным значением удельной намагниченности, узким распределением по размерам, диаметром частиц менее 100 нм. Поэтому актуальным является вопрос разработки эффективных высокопроизводительных процессов получения суперпарамагнитных неагломерированных наноразмерных ферритов с высокой степенью кристалличности. Однако для подобных частиц существенный вклад в намагниченности вносит «мертвый» поверхностный слой (1–2 нм) с разупорядоченными магнитными спинами [7]. Благодаря этому величина удельной намагниченности наночастиц, как правило, ниже, чем для массивных материалов.

Существующие на сегодня способы синтеза позволяют обеспечить получение суперпарамагнитных наночастиц в диапазоне 5–50 нм. Однако дополнительная их термообработка с целью увеличения кристалличности и, следовательно, намагниченности приводит к агрегированию, спеканию и существенному увеличению размеров частиц. Нами ранее был предложен способ [8], в котором для предотвращения процессов агломерации и спекания дополнительный термолиз нанообъектов проводился в матрице инертного компонента, в качестве которой использовали растворимые в воде соли – KCl, NaCl, KNO₃ и т.д. После проведения термообработки твердой фазы такой инертный компонент легко удалялся путем растворения с высвобождением мелкодисперсных неагломерированных магнитных наночастиц. Аналогичный подход можно использовать и для получения наночастиц более высокопроизводительным методом распылительной сушки, позволяющим получать сферические наночастицы в относительно мягких условиях (100–300 °С).

В данной работе получали наночастицы Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe₂O₄ методом распылительной сушки раствора нитратов и суспензии предварительно осажденных частиц в присутствии NaCl, после чего проводили термолиз с целью повышения степени кристалличности и, следовательно, удельной намагниченности материалов. Было изучено также влияние формы приготовления прекурсора (раствор солей либо суспензия наночастиц) на процессы формирования феррита.

Методика эксперимента. *Получение кобальт-цинковых ферритов методом распылительной сушки.* Для получения кобальт-цинкового феррита распылением раствора солей готовили раствор, содержащий взятые в стехиометрическом соотношении Fe(NO₃)₃·9H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O и Co(NO₃)₂·6H₂O. В случае распыления суспензии наночастиц предварительно проводили соосаждение кобальт-цинкового феррита из аналогичного раствора с использованием в качестве осадителя взятого в 5 %-ном избытке концентрированного раствора NaOH, а затем отмывали полученный осадок методом магнитной декантации. В раствор/суспензию вносили NaCl в массовом соотношении 5:1 по отношению к ферриту, и полученную систему подвергали распылительной сушке при 220 °С. Для распыления использовали установку Labultima – 222 ADVANCED Laboratory Spray Dryer (Индия), в качестве газа-носителя выступал воздух. Продукты распыления подвергали термообработке течение 30 мин на воздухе при температурах 300–900 °С, после чего отмывали от NaCl и высушивали на воздухе.

Методы исследования. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 (Со К α -излучения) в интервале $2\theta = 20\text{--}90^\circ$. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и плотность дислокаций оценивали по уширению дифракционных отражений. Для оценки степени кристалличности образцов пользовались формулой $(I_{311} / I_{\text{фон}}) \cdot 100\%$, где I_{311} – интенсивность рефлекса шпинели, соответствующего кристаллографическому направлению 311, $I_{\text{фон}}$ – интенсивность фоновой линии рентгенограммы. Размер и морфологию частиц изучали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопов LEO 906E, JOEL EM100 CX и LEO 1420. ИК-спектры образцов записывали на спектрометре AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области $\nu = 4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Для измерения удельной намагниченности материалов в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл использовалась сертифицированная автоматизированная установка [9].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены СЭМ-снимки продуктов распылительной сушки раствора (а) и суспензии (б) кобальт-цинковых ферритов в присутствии NaCl до отмывки. Принципиальное отличие в микроструктуре полученных прекурсоров состоит в том, что в случае распыления суспензии наночастиц при удалении растворителя из капли жидкости фор-

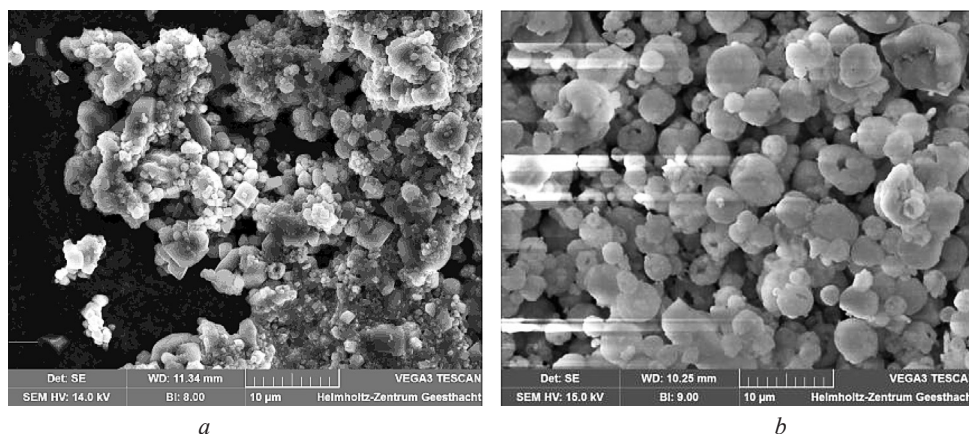


Рис. 1. СЭМ-снимки прекурсоров кобальт-цинковых ферритов, полученных в ходе распыления раствора (а) и суспензии наночастиц (б)

Fig. 1. SEM images of cobalt-zinc ferrites produced by spray-drying of solution (a) and suspension of nanoparticles (b)

мируются полые сферические агломераты, состоящие из множества наночастиц, распределенных в матрице NaCl. Диаметр таких сфер составляет 2–5 мкм. В случае же распыления растворов образования сфер не происходит, а формируются порошки, содержащие кристаллические соли и продукты их частичного разложения.

Полученные в ходе распылительной сушки порошки подвергали термообработке в матрице NaCl при температурах 300–900 °C с целью повышения кристалличности наноматериалов. На рис. 2 показаны рентгенограммы полученных в результате обжига ферритов. В случае продуктов распыления раствора солей в ходе обжига формируются две фазы со шпинельной структурой на базе оксидов трехвалентного железа и кобальта. При этом рост температуры термообработки приводит к росту интенсивности рефлексов, соответствующих ферриту, и снижению интенсивности пиков кобальтитовой фазы. Это может быть вызвано образованием твердого раствора со шпинельной структурой. Таким образом, в перспективе можно получить однофазный образец феррита, однако это потребовало бы больше времени для завершения твердофазной реакции. Образование двух фаз после распыления раствора объясняется тем, что на стадии непосредственно распыления температура в зоне реакции (220 °C) недостаточно высока, чтобы произошло разложение всех солей и взаимодействие продуктов их разложения. Поэтому в системе возникают точ-

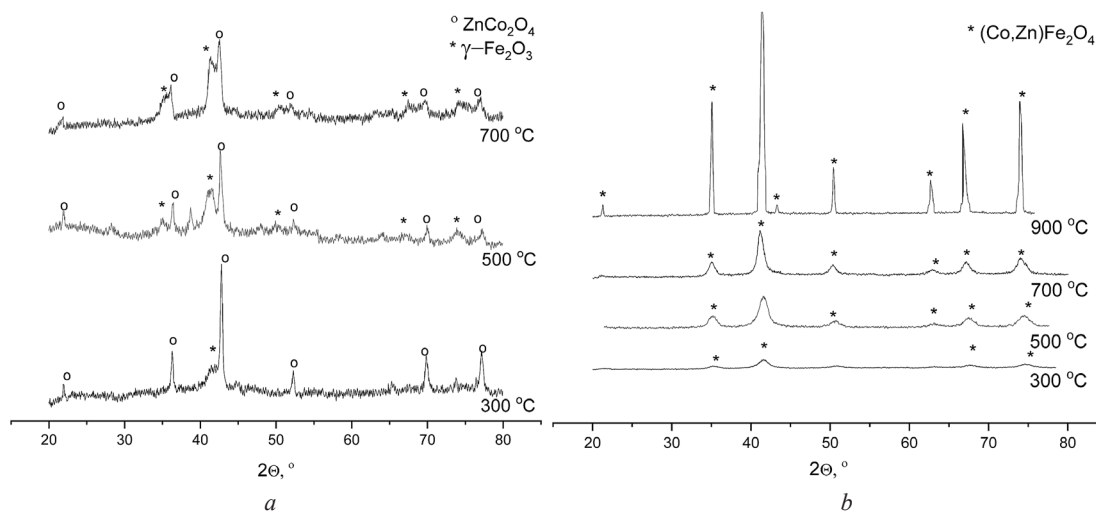


Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошков $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных после обжига при распылении из раствора нитратов (а) и суспензии осажденных наночастиц (б)

Fig. 2. X-ray diffractograms of $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanopowders produced by spray-drying of nitrate solution (a) and suspension of nanoparticles (b) after annealing at different temperatures

ки локальной неоднородности состава, в которых при повышенной температуре протекают реакции образования различных шпинельных фаз.

Для твердых растворов, полученных при распылении суспензии наночастиц феррита, вплоть до температуры 900 °С на рентгенограммах фиксируются только рефлексы, соответствующие только фазе феррита. В отличие от случая распыления растворов, изначально в системе уже присутствуют зародыши фазы феррита – осажденные заранее наночастицы. Поэтому процессы фазообразования в данном случае облегчены и побочных реакций не наблюдается. При повышении температуры термообработки интенсивность указанных рефлексов возрастает, а их ширина уменьшается, что свидетельствует о протекании процессов рекристаллизации и возрастании степени кристалличности полученных материалов. В табл. 1 представлены структурные параметры феррошпинелей, полученные в ходе обработки данных рентгенограмм. Видно, что с ростом температуры обработки увеличивается степень кристалличности ферритов, а также снижается плотность дислокаций, т.е. увеличивается степень упорядоченности структуры. Увеличение размеров ОКР с ростом температуры объясняется увеличением размеров частиц за счет спекания и перекристаллизации. Изменение постоянной решетки феррита с ростом температуры обжига может быть связано с перераспределением катионов металлов между окта- и тетраположениями шпинельной решетки.

Таблица 1. Структурные параметры кобальт-цинковых ферритов после обжига при различных температурах: постоянная решетки a , размер ОКР D , плотность дислокаций δ , микронапряжение решетки ϵ , рентгеновская плотность d_x и степень кристалличности

Table 1. Structural parameters of cobalt-zinc ferrites after annealing at different temperatures: lattice constant a , grain size D , dislocation density δ , microstrain ϵ , X-ray density d_x and crystallinity degree

Форма прекурсора	Температура обжига, °С	a , Å	D , нм	$\delta \cdot 10^2$, нм ⁻²	$\epsilon \cdot 10^3$	d_x , г/см ³	Степень кристалличности
Раствор нитратов	300	8.404	3.87	6,68	10,4	5,30	56,76
	500	8.404	7,91	0,36	2,4	5,31	84,00
	700	8.408	7,91	0,69	2,5	5,31	75,25
Суспензия наночастиц	300	8.344	5,54	3,26	7,3	5,42	87,20
	500	8.355	6,74	2,20	6,0	5,40	90,39
	700	8.406	8,01	1,56	5,0	5,30	91,73
	900	8.406	30,91	0,10	1,3	5,30	98,76

Интересно, что величина рентгеновской плотности зависит от температуры по-разному для материалов, полученных из суспензии и растворов. В случае использования суспензии наночастиц величина рентгеновской плотности снижается с ростом температуры, что может быть связано с увеличением объема элементарной ячейки за счет перераспределения катионов между подрешетками. Так, ионный радиус Fe^{3+} (0,078 нм) меньше, чем у Co^{2+} (0,088 нм) в аналогичном окружении [10].

Частичное окисление ионов Co^{2+} до Co^{3+} при обжиге продуктов распыления раствора подтверждено методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 показаны фрагменты ИК-спектров поглощения порошков, обожженных при различных температурах. На ИК-спектрах образцов, полученных при распылении растворов солей, фиксируется полоса колебания, соответствующая связи $\text{Co}^{3+} - \text{O}^{2-}$ ($\nu_3 = 660 \text{ см}^{-1}$) [11]. Полосы поглощения с частотами $\nu_1 = 540\text{--}570 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 390\text{--}410 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям связей Fe – O в тетра- и окта-положениях шпинельной решетки соответственно [12–14]. Следует отметить, что относительная интенсивность полосы поглощения, соответствующей колебанию связи железо–кислород в тетра-положении, уменьшается с ростом температуры обжига для полученных из суспензии ферритов. Это подтверждает высказанное ранее предположение о перераспределении катионов между подрешетками, протекающем при повышении температуры.

Таким образом, использование в качестве прекурсоров для получения наночастиц растворов солей с большей вероятностью приводит к протеканию побочных реакций и, следовательно, формированию неоднородного продукта. В случае использования суспензий наночастиц эти наночастицы в ходе термообработки выполняют функцию зародышей и центров кристаллизации, создавая тем самым благоприятные условия для формирования однофазных ферритов-шпинелей.

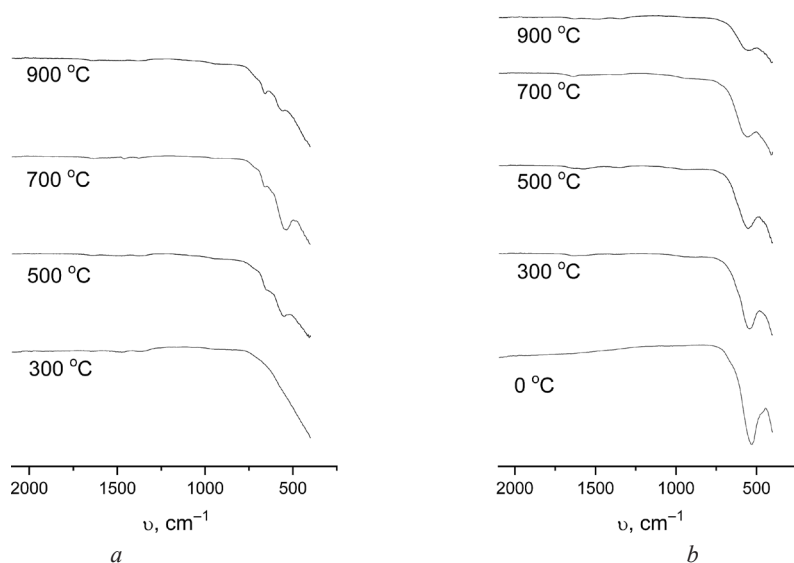


Рис. 3. Характеристические области ИК-поглощения нанопорошков $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных после обжига при распылении из раствора нитратов (*a*) и суспензии осажденных наночастиц (*b*)

Fig. 3. Characteristic absorption FT-IR spectra of the $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanopowders produced by spray-drying of nitrate solution (*a*) and suspension of coprecipitated nanoparticles (*b*) after annealing at different temperatures

На рис. 4 представлены ПЭМ-снимки наночастиц, полученных при распылении суспензий до и после обжига при 900 °С. Видно, что наночастицы до обжига обладают формой, близкой к сферической, и средним диаметром, не превышающим 10 нм. Частицам, полученным в ходе обжига, свойственна огранка, что подтверждает протекание процессов рекристаллизации. Для них характерна достаточно высокая степень однородности по размерам, а средний диаметр составляет 50–70 нм. Таким образом, заявленная ранее функция NaCl, заключающаяся в ограничении роста наночастиц при термолизе, полностью выполняется.

С целью установления влияния термообработки на магнитные свойства наночастиц измеряли величину удельной намагниченности материалов при комнатной температуре в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл. В таблице 2 приведены значения удельной намагниченности наночастиц, полученных при распылении суспензий, поскольку именно для них наблюдается формирование однофазных магнитных материалов. Как видно, с ростом температуры наблюдается повышение удельной намагниченности, что связано как с упорядочением поверхностного слоя, так и с увеличением размера частиц и перераспределением катионов между подрешетками шпинели.

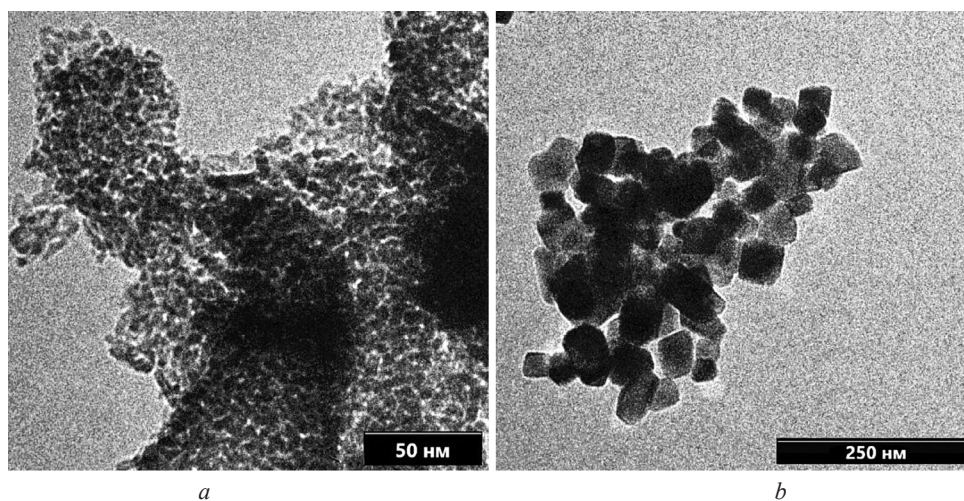


Рис. 4. ПЭМ-изображения наночастиц $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ до (*a*) и после термолиза при 900 °С (*b*)

Fig. 4. TEM-images of $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles before (*a*) and after thermolysis at 900 °С (*b*)

Таблица 2. Удельная намагниченность кобальт-цинковых ферритов, полученных из суспензии наночастиц после обжига при различных температурах (0,86 Тл)

Table 2. Specific magnetization of cobalt-zinc ferrites produced from the suspension after annealing at different temperatures (at field 0,86 T)

Температура обжига, °С	M , А·м ² ·кг ⁻¹
–	32,8
300	31,5
500	44,2
700	58,9
900	91,3

Заклучение. В работе получали наночастицы кобальт-цинкового феррита $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом низкотемпературной распылительной сушки из раствора нитратов и суспензии предварительно осажденных частиц. Продукты распылительной сушки подвергали термолизу на воздухе при температурах 300–900 °С в матрице инертного компонента – NaCl. В результате были получены высококристаллические наночастицы с диаметром < 100 нм. Степень упорядоченности структуры, как и степень кристалличности увеличиваются с ростом температуры обжига. При этом величина удельной намагниченности феррита возрастает от 32,8 А (до обжига) до 91,3 А·м²·кг⁻¹ (обжиг при 900 °С). Показано, что более предпочтительным для получения однофазных магнитных материалов является распыление суспензий наночастиц, поскольку при дальнейшей термообработке они выступают в качестве зародышей и центров рекристаллизации. В ходе распылительной сушки и последующего термолиза растворов солей могут протекать побочные процессы, приводящие к формированию двух фаз со шпинельной структурой – феррита и кобальтита. С увеличением температуры обжига доля примесной фазы кобальтита снижается, по-видимому, за счет формирования гомогенного твердого раствора.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17MC-016).

Acknowledgements. This work has been performed with a financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant № X17MC-016).

Список использованных источников

1. Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications / B. Issa [et al.] // Int. J. Mol. Sci. – 2013. – Vol. 14, № 11. – P. 21266–21305. <https://doi.org/10.3390/ijms141121266>
2. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications / S. Laurent [et al.] // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108, N. 6. – P. 2064–2120. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
3. Biological applications of magnetic nanoparticles / M. Colombo [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2012. – Vol. 41, N. 11. – P. 4306–4334. <https://doi.org/10.1039/c2cs15337h>
4. Tuning the magnetic properties of nanoparticles / A. G. Kolhatkar [et al.] // Int. J. Mol. Sci. – 2013. – Vol. 14, № 8. – P. 15977–16009. <https://doi.org/10.3390/ijms140815977>
5. Effect of the Zn content in the structural and magnetic properties of $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mixed ferrites monitored by Raman and Mössbauer spectroscopies / S. W. Da Silva [et al.] // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107, N. 9. – P. 09B5031-3. <https://doi.org/10.1063/1.3350903>
6. Annealing Effect on the Magnetic Properties of Polyol-made Ni–Zn Ferrite Nanoparticles / Z. Beji [et al.] // Chemistry of materials. – 2010. – Vol. 22. – P. 1350–1366. <https://doi.org/10.1021/cm901969c>
7. Kodama, R. H. Magnetic nanoparticles / R. H. Kodama // JMMM. – 1999. – Vol. 200. – P. 359–372. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(99\)00347-9](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00347-9)
8. Pankov, V. Modified aerosol synthesis for nanoscale hexaferrite particles preparation / V. Pankov // Mater. Sci. Eng. A. – 1997. – Vol. 224. – P. 101–106. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(96\)10565-7](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(96)10565-7)
9. Янушкевич, К. И. Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости / К. И. Янушкевич. Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. – Минск: БелГИМ, 2009. – 19 с.
10. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst. A. – 1976. – Vol. 32, N. 5. – P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>
11. Mechanochemical synthesis and characterization of nanodimensional iron–cobalt spinel oxides / E. Manova [et al.] // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 485. P. 356–361. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.107>
12. On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite / E. V. Gopalan [et al.] // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 485. – P. 711–717. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.033>

13. CoFe₂O₄ nanocrystalline powders prepared by citrate-gel methods: Synthesis, structure and magnetic properties / C. Cannas [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2006. – Vol. 8, N. 2. – P. 255–267. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-9028-7>

14. Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite / R. S. Turtelli [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 132. – P. 832–838. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.020>

References

1. Issa B., Obaidat I. M., Albiss B. A., Haik Y. Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, vol. 14, no. 11, pp. 21266–21305. <https://doi.org/10.3390/ijms141121266>

2. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2120. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>

3. Colombo M., Carregal-Romero S., Casula M. F., Gutiérrez L., Morales M. P., Böhm I. B., Heverhagen J. T., Prosperi D., Parak W. J. Biological applications of magnetic nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, no. 11, pp. 4306–4334. <https://doi.org/10.1039/c2cs15337h>

4. Kolhatkar A. G., Jamison A. C., Litvinov D., Willson R. C., Randall Lee T. Tuning the magnetic properties of nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, vol. 14, no. 8, pp. 15977–16009. <https://doi.org/10.3390/ijms140815977>

5. Da Silva S. W., Nakagomi F., Silva M. S., Franco Jr. A., Garg V. K., Oliveira A. C., Morais P. C. Effect of the Zn content in the structural and magnetic properties of Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ mixed ferrites monitored by Raman and Mössbauer spectroscopies. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107, no. 9, pp. 09B5031–3. <https://doi.org/10.1063/1.3350903>

6. Beji Z., Smiri L. S., Yaacoub N., Grenèche J.-M., Menguy N., Ammar S., Fiévet F. Annealing Effect on the Magnetic Properties of Polyol-made Ni–Zn Ferrite Nanoparticles. *Chemistry of materials*, 2010, vol. 22, pp. 1350–1366. <https://doi.org/10.1021/cm901969c>

7. Kodama R. H. Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, vol. 200, pp. 359–372. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(99\)00347-9](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00347-9)

8. Pankov V. Modified aerosol synthesis for nanoscale hexaferrite particles preparation. *Materials Science and Engineering: A*, 1997, vol. 224, pp. 101–106. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(96\)10565-7](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(96)10565-7)

9. Yanushkevich, K. I. *Method for measuring magnetization and magnetic susceptibility. The system of ensuring the uniformity of measurements of the Republic of Belarus*. Minsk, BelSIM, 2009. 19 p. (in Russian).

10. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, vol. 32, no. 5, pp. 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

11. Manova E., Paneva D., Kunev B., Estournès Cl., Rivière E., Tenchev K., Léaustic A., Mitova I. Mechanochemical synthesis and characterization of nanodimensional iron–cobalt spinel oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 485, pp. 356–361. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.107>

12. Gopalan E. V., Joy P. A., Al-Omari I. A., Sakthi Kumar D., Yoshida Y., Anantharaman M. R. On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 485, pp. 711–717. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.033>

13. Cannas C., Falqui A., Musinu A., Peddis D., Piccaluga G. CoFe₂O₄ nanocrystalline powders prepared by citrate-gel methods: Synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, vol. 8, no. 2, pp. 255–267. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-9028-7>

14. Turtelli R. S., Atif M., Mehmood N., Kubel F., Biernacka K., Linert W., Grössinger R., Kapusta Cz., Sikora M. Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 132, pp. 832–838. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.020>

Информация об авторах

Петрова Елена Геннадьевна – ассистент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: petrovaeg@bsu.by

Шавшукова Яна Андреевна – студент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shavshukova.yana@mail.ru

Котиков Дмитрий Анатольевич – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kotsikau@bsu.by

Лазнев Константин Владимирович – аспирант, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvlaznev@mail.ru

Паньков Владимир Васильевич – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической химии, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pankov@bsu.by

Information about the authors

Elena G. Petrova – Assistant Lecturer, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petrovaeg@bsu.by

Yana A. Shavshukova – Graduate Student, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shavshukova.yana@mail.ru

Dzmitry A. Kotsikau – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kotsikau@bsu.by

Konstantin V. Laznev – Postgraduate Student, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvlaznev@mail.ru

Vladimir V. Pankov – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pankov@bsu.by