

ISSN 0002-3590 (print.)

УДК 544.163'165:541.67:541.451:615.84:537.622:544.77

Поступила в редакцию 03.05.2016

Received 03.05.2016

Е. Г. Петрова, Д. А. Котиков, В. О. Натаров, В. В. Паньков*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь***ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

Суперпарамагнитные наночастицы ферритов в системе $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,25; 0,5; 0,7$) были синтезированы путем соосаждения, распылительного пиролиза и нитрат-цитратного метода. Были исследованы зависимости фазового состава, морфологии и магнитных свойств наночастиц от их химического состава и условий проведения синтеза. С ростом температуры и продолжительности синтеза наблюдается повышение степени закристаллизованности и размеров частиц. При этом также повышаются значения намагниченности насыщения наночастиц за счет перераспределения катионов между подрешетками шпинельной структуры, сопровождающегося уменьшением степени обращенности. Для метода распылительного пиролиза зависимость удельной намагниченности от состава феррита выражена слабо, в то время в случае нитрат-цитратного метода и метода соосаждения эта зависимость проходит через максимум. Наибольшее значение удельной намагниченности ($30 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$) соответствует образцу $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, полученному нитрат-цитратным методом.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, магний-цинковый феррит, степень обращенности, пиролиз, соосаждение, нитрат-цитратный метод.

E. G. Petrova, D. A. Kotsikau, V. O. Natarov, V. V. Pankov*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus***PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MAGNETIC $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ NANOPARTICLES PREPARED BY DIFFERENT METHODS**

Superparamagnetic ferrite nanoparticles in the system of $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.25; 0.5; 0.7$) have been prepared by coprecipitation, spray pyrolysis and the nitrate-citrate approach. The dependence of the phase composition, morphology and magnetic properties of the nanoparticles on their chemical composition and synthesis conditions have been studied. The crystallinity degree and particle size tend to increase with the increase of the synthesis temperature and duration. The saturation magnetization of the nanoparticles increase as well due to cation redistribution between spinel structure sublattices, which is accompanied by reduction of the inversion degree. In the case of spray pyrolysis method, the correlation between saturation magnetization and ferrite composition is weak, while for coprecipitation and the nitrate-citrate approach it goes through a maximum. The highest saturation magnetization of $30 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ relates to $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sample obtained by the nitrate-citrate approach.

Keywords: magnetic nanoparticles, magnesium-zinc ferrite, inversion degree, pyrolysis, coprecipitation, nitrate-citrate approach.

Введение. Последнее время все большую силу набирают исследования магнитных наночастиц в контексте их использования в биомедицине. Перспективность применения магнитных наночастиц в медицине объясняется такими свойствами, как малые размеры (до 200 нм), что позволяет им беспрепятственно проникать в клетку и воздействовать на внутриклеточные структуры, а также возможностью управления их движением при воздействии магнитного поля. В связи с этим открываются широкие возможности для использования наночастиц в магнитной гипертермии, сепарации биомолекул, адресной доставки лекарств, а также в качестве контрастных агентов в магниторезонансной томографии (МРТ) [1–4]. При этом большое значение имеют не только магнитные свойства наночастиц, но и их токсичность и биосовместимость.

Основным методом понижения токсического воздействия частиц на организм является нанесение на них биосовместимых покрытий, как правило, на основе органических полимеров – декстрана, полиэтиленгликоля и др. [5]. Однако процессы капсулирования наночастиц сложны для экспериментальной реализации и не всегда позволяют добиться нужного результата [6]. Возможным решением проблемы токсичности может быть использование магнитных наноча-

стиц на основе низкотоксичных элементов. Однако магнитные характеристики таких материалов зачастую уступают традиционно применяющимся кобальт- и марганецсодержащим аналогам, в связи с чем открытым остается вопрос повышения магнитных свойств наночастиц с сохранением их низкой токсичности.

Наиболее широко применяются в медицине наночастицы магнитных оксидов железа – магнетита и маггемита (Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответственно), а также ферритов на их основе [7]. Для последних характерна кристаллическая структура типа шпинели с общей формулой MeFe_2O_4 , где Me – ион двухвалентного металла. Кристаллическая решетка шпинели – это гранецентрированная решетка из ионов кислорода, в которой ионы металлов занимают 1/8 тетраэдрических и 1/2 всех октаэдрических пустот. Магнитный момент такого материала определяется взаимодействием между ионами металлов в соседних пустотах и, следовательно, зависит не только от природы ионов, но и от их взаимного расположения. Замещение ионов железа ионами других металлов может вызывать перераспределение катионов в кристаллической решетке и таким образом привести к изменению магнитных свойств материала [8]. Важным требованием к получению магнитных частиц для биомедицинских целей является однородность их размеров, что достигается использованием химических гидrolитических методов синтеза – соосаждение, зольгель синтез, гидротермальный синтез, микроэмульсионный синтез, пиролиз растворов и др. [9–11].

В работе получали наночастицы смешанных магний-цинковых ферритов с общей формулой $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($x = 0,25, 0,5, 0,7$) для потенциального использования в МРТ-контрастировании. Выбор цинка и магния в качестве допирующих ионов определен, наряду со способностью повышать магнитные свойства магнетита, их низкой токсичностью по сравнению с другими ионами [12]. Магнитные свойства частиц в данном случае будут обусловлены только распределением катионов железа (III) в кристаллической решетке, поскольку ионы магния и цинка обладают нулевым магнитным моментом. Большое влияние на распределение катионов будет оказывать выбор условий синтеза, таких как, например, температура и продолжительность синтеза [13]. В работе исследуется влияние этих параметров на примере трех методов получения наночастиц – метода соосаждения, метода аэрозольного пиролиза и нитрат-цитратного метода. Цель работы – установление взаимосвязи между условиями синтеза, составом и магнитными свойствами наночастиц магний-цинковых ферритов в контексте их потенциального использования в МРТ-контрастировании.

Экспериментальная часть. *Синтез методом соосаждения.* Образцы $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($x = 0,25, 0,5, 0,7$) получали из растворов неорганических солей – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – методом соосаждения. Исходные реагенты брали в стехиометрическом соотношении. В качестве осадителя использовали концентрированный раствор NaOH , взятый с определенным избытком по сравнению со стехиометрическим количеством. Избыточное количество NaOH подбирали таким образом, чтобы после сливания растворов значение pH реакционной смеси составляло ~ 11 , что позволяло достичь полного депротонирования аквакомплексов ионов всех металлов без образования водорастворимых гидроксидных комплексов. Суспензию нагревали до 90°C и выдерживали в течение 30 мин для завершения процессов формирования кристаллической структуры оксида. Полученный осадок отмывали методом магнитной декантации и высушивали при температуре 60°C .

Синтез методом аэрозольного пиролиза. Для проведения распылительного пиролиза готовили раствор, состоящий из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, взятых в стехиометрическом соотношении, а также хлорида натрия, взятом в массовом соотношении 5 : 1 по отношению к конечному продукту. Наличие NaCl препятствовало росту и агрегации формирующихся в ходе синтеза частиц. Раствор при помощи ультразвукового распылителя переводили в форму аэрозоля и с помощью газа-носителя, подаваемого со скоростью 5 л/мин, вносили в зону реакции, нагретую до 600°C . Образующийся порошок улавливали при помощи электростатического фильтра. Для получения наноразмерного продукта инертный компонент отмывали дистиллированной водой методом магнитной декантации.

Синтез нитрат-цитратным методом. Для проведения синтеза нитрат-цитратным методом с добавкой инертного компонента готовили водный раствор, содержащий $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в стехиометрических соотношениях. В раствор вносили NaCl (5:1 относительно массы продукта) и лимонную кислоту (3:1 по молям относительно продукта). Раствор нагревали, в результате чего происходило образование продуктов полимеризации цитратов металлов. При дальнейшем нагревании происходила термодеструкция органических производных металла с образованием смеси целевого продукта, угля и NaCl . Смесь нагревали до полного удаления следов угля. Полученный продукт в матрице NaCl дополнительно прокачивали в муфельной печи при контролируемой температуре ($300\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч). Для получения наноразмерного порошка матрицу NaCl вымывали дистиллированной водой методом ультрацентрифугирования или магнитной декантации.

Методы исследования материалов. Структуру полученных наноматериалов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 (Со $K\alpha$ -излучение) в интервале $2\theta = 10\text{--}90^\circ$. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных отражений.

Размер и морфологию частиц изучали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопов LEO 906E, JOELEM100 CX и LEO 1420. Для просмотра в просвечивающем электронном микроскопе порошкообразные образцы диспергировали ультразвуком в воде или метаноле. Суспензию наносили на опорные медные сетки, покрытые пленкой коллодия. В случае метода распылительного пиролиза нанесение оксидного слоя также производили непосредственно в процессе синтеза, помещая ситалловые пластины в зону накопления продукта. Полученные пленки образцов декорировали тонкой пленкой золота.

Измерения магнитных характеристик проводили с помощью Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd ($T = 7\text{--}300\text{ K}$, $H_{\text{max}} = 18\text{ Tл}$). Значения намагниченностей насыщения получали из аппроксимации кривых намагниченности в координатах ($M - 1/B$).

Результаты и их обсуждение. *Структура и фазовый состав наноразмерных ферритов.* На рис. 1 представлены типичные рентгенограммы ферритовых порошков, полученных различными методами синтеза. Для всех использованных методов синтеза наблюдается формирование однофазных материалов с рефлексами, характерными для шпинельной структуры. Большая ширина рефлексов свидетельствует о наноразмерном характере образовавшихся частиц. Только в случае рентгеновских спектров наночастиц, полученных нитрат-цитратным методом, наблюдается набор узких рефлексов с более высокой интенсивностью, чем в случае методов соосаждения и пиролиза. Это свидетельствует о протекании процессов рекристаллизации частиц в ходе нитрат-цитратного синтеза, что объясняется относительно высокой ($\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$) температурой и продолжительностью синтеза по сравнению с другими исследованными в работе методами.

На рис. 1, б сопоставляются значения постоянных решетки для всех составов магнитных частиц и всех методов их получения. Наблюдаемое увеличение параметра решетки с ростом содержания цинка согласуется с литературными данными и может объясняться различием в ионных радиусах цинка и магния (0,074 и 0,066 нм соответственно) [14]. Отличие значений параметров решетки феррошпинели $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученной различными методами синтеза, можно объяснить в том числе и различием распределения катионов по подрешеткам шпинельной фазы. С ростом температуры и продолжительности термообработки происходит упорядочение шпинельной структуры, что выражается в уменьшении значения постоянной решетки. Этим можно объяснить наименьшие значения параметра ячейки в случае нитрат-цитратного метода синтеза. Промежуточные значения постоянной решетки для наночастиц $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных аэрозольным пиролизом, также объясняется высокой температурой их синтеза по сравнению с методом соосаждения, для которого температура получения не превышает $100\text{ }^\circ\text{C}$. Однако малое время термообработки в этом случае не позволяет достичь существенного перераспределения катионов по подрешеткам.

Расчет размеров кристаллитов, проведенный по уширению дифракционных отражений, показал незначительные отличия в размерах ОКР для порошков различных составов, полученных одинаковым методом, и составил $\sim 15\text{ нм}$ в случае соосаждения, $\sim 10\text{ нм}$ для метода пиролиза

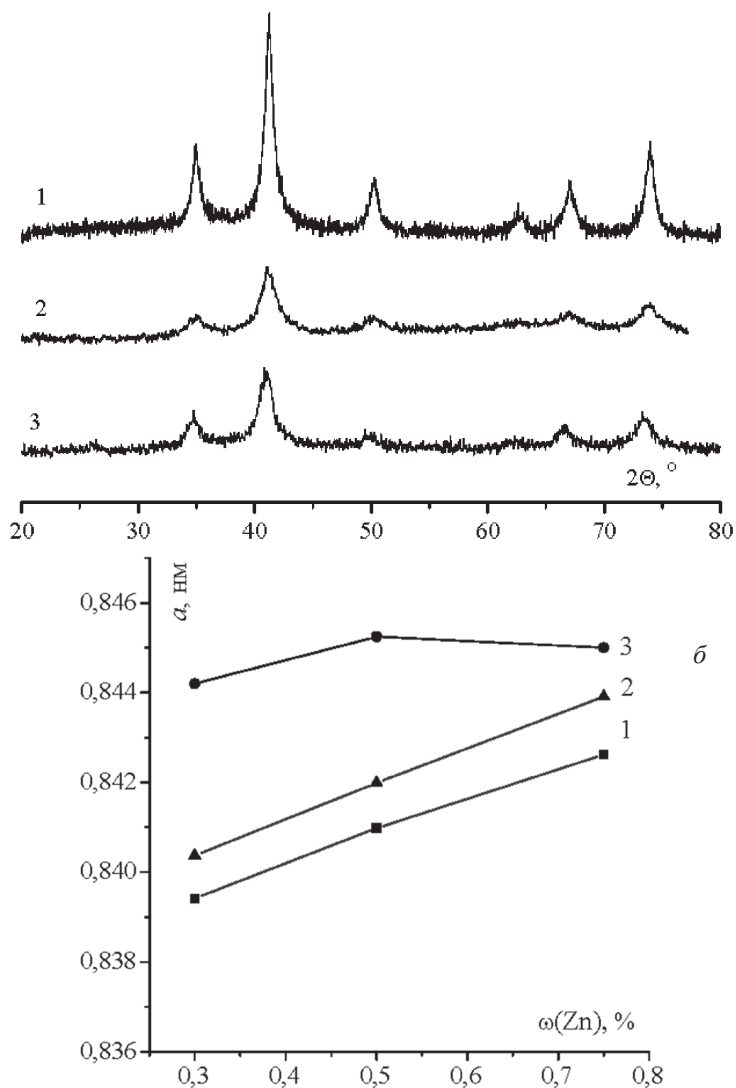


Рис. 1. Типичный вид рентгенограмм (а) и параметры элементарной ячейки (б) для образцов $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, полученных разными методами: 1 – нитрат-цитратный; 2 – аэрозольный пиролиз; 3 – метод соосаждения

Fig. 1. Typical X-ray diffractogram (a) and lattice cell parameters (b) for the samples of $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ obtained by different methods: 1 – nitrate-citrate; 2 – spray pyrolysis; 3 – coprecipitation

и ~25 нм для нитрат-цитратного метода. Во всех случаях наблюдается незначительное уменьшение размера наночастиц с ростом содержания цинка.

Особенности морфологии и микроструктуры наноразмерных ферритов. Размеры полученных наночастиц, их распределение по размерам и степень агломерации изучали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 2 представлены снимки наночастиц, полученных различными методами. Видно, что для метода соосаждения характерно образование высокодисперсных наночастиц с размерами около 10 нм, что хорошо согласуется с размерами частиц, рассчитанными по данным РФА. Благодаря использованию относительно низкотемпературного метода синтеза агрегации наночастиц в ходе их образования не происходит. При высушивании они образуют высокопористую аэрированную структуру, которая впоследствии легко разрушается с образованием коллоидных растворов. Использованный метод просвечивающей электронной микроскопии позволил наблюдать отдельные кристаллографические плоскости наночастиц, что указывает на их кристаллическую, несмотря на малый размер, природу.

Для нитрат-цитратного метода, содержащего стадию автогорения, характерно образование более крупных частиц (40–70 нм) и их спекание в устойчивые агрегаты. Для устранения агломерации

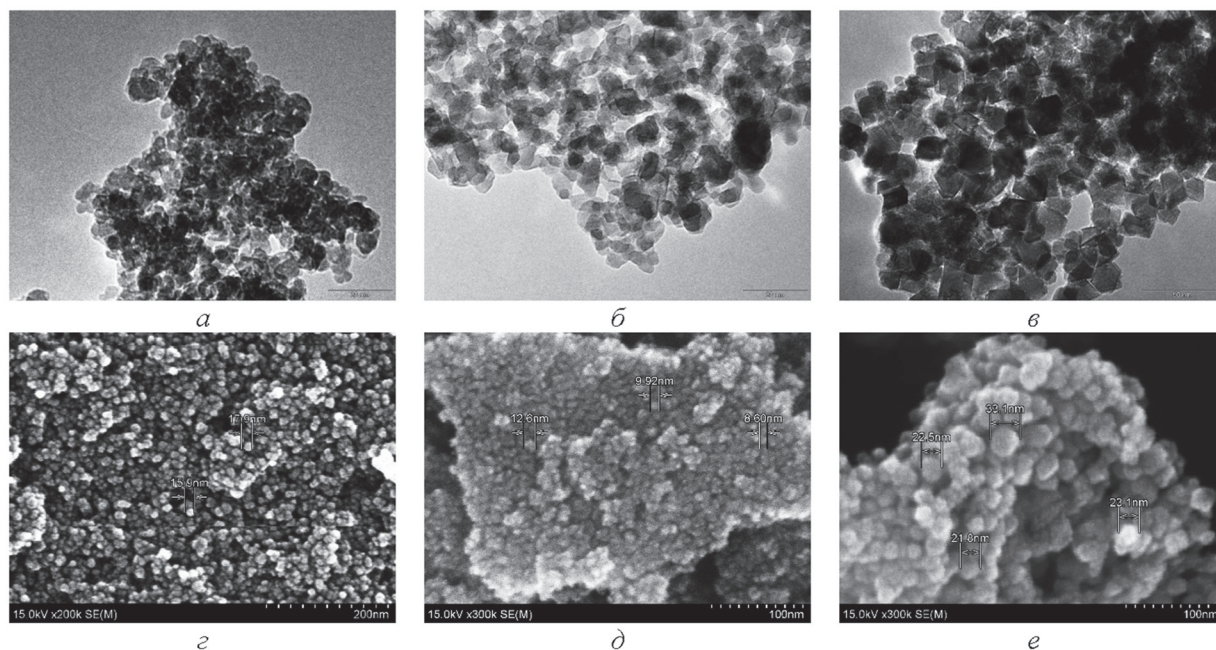


Рис. 2. ПЭМ-снимки образцов состава $Mg_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ (а, б, в) и СЭМ-снимки образцов состава $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (г, д, е), полученных методами соосаждения, аэрозольного пиролиза и нитрат-цитратным методом соответственно

Fig. 2. TEM images of $Mg_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ (а, б, в) samples and SEM images of $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (г, д, е) samples obtained by coprecipitation, spray pyrolysis and nitrate-citrate methods, respectively

в работе предложен метод, основанный на внесении в раствор прекурсоров инертного компонента (NaCl), способствующего пространственному разделению частиц в ходе синтеза и последующей термообработки. Впоследствии при удалении инертного компонента удается получить неагломерированные наночастицы, которые приобрели за счет процессов рекристаллизации округу (рис. 2, в), с широким распределением по размерам (20–90 нм).

Классический метод аэрозольного пиролиза также подразумевает образование агрегатов наночастиц, даже несмотря на непродолжительность воздействия высоких температур. Для борьбы с этим явлением, так же как и в случае нитрат-цитратного метода, предлагается вносить в раствор перед распылением NaCl, что позволяет не только устранить агрегацию, но и ограничить рост наночастиц. Средний размер полученных пиролитическим методом наночастиц составил 10–40 нм, и его можно легко регулировать, изменяя параметры проведения пиролиза.

Магнитные свойства наноразмерных ферритов, полученных различными методами. Для сравнительного анализа магнитных свойств наночастиц ферритов в системе $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ были выбраны такие их характеристики, как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила, а также рассчитанные на основании величины намагниченности насыщения значения степени обращенности шпинельной структуры. На рис. 3 приведены типичные кривые намагниченности для полученных различными методами образцов состава $Mg_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$, записанные при комнатной температуре. Видно, что на кривых намагничивания во всех случаях отсутствует гистерезис, что соответствует суперпарамагнитному состоянию частиц при указанной температуре. Как видно из представленных данных, наибольшие значения намагниченности насыщения для каждого из изученных составов соответствуют наночастицам, полученным с использованием нитрат-цитратного метода синтеза. Объяснить это можно с позиций различного распределения катионов при использовании разных методов синтеза. Известно, что в шпинельных ферритах с ростом температуры термообработки степень обращенности понижается вплоть до величины $2/3$, соответствующей случайному распределению катионов в кристаллической решетке [15]. Соответственно для высоких температур синтеза можно предсказать сравнительно более низкие значения степени обращенности, что означает более высокие величины намагниченности насыщения. В данном случае значение намагниченности насыщения ферритов, полученных нитрат-ци-

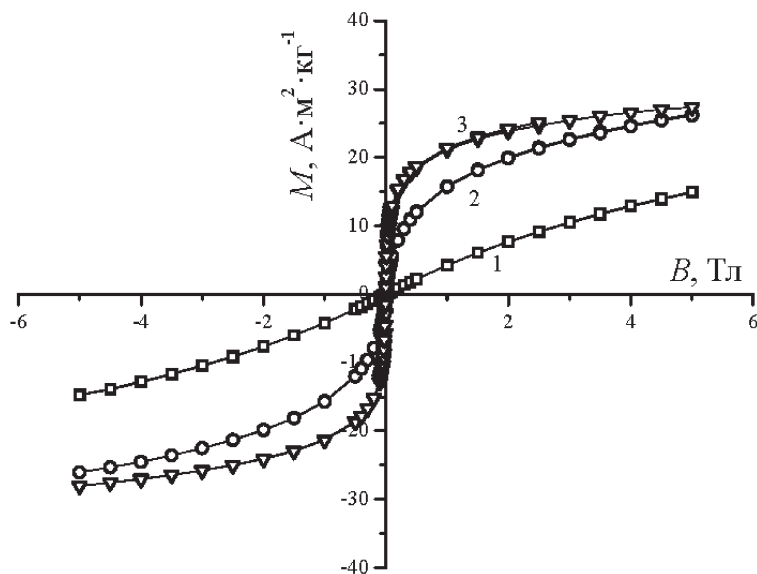


Рис. 3. Кривые удельной намагниченности ($T_{\text{комн}}$) порошков $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных различными методами: 1 – метод соосаждения, 2 – метод аэрозольного пиролиза, 3 – нитрат-цитратный метод
 Fig. 3. Magnetization curves (T_{room}) of $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders obtained by different methods: 1 – coprecipitation, 2 – spray pyrolysis, 3 – nitrate-citrate method

тратным методом (температура синтеза ~ 300 °С) существенно превышает аналогичную величину для метода соосаждения (90 °С). Наночастицы же ферритов, полученных методом пиролиза, обладают промежуточными значениями намагниченности насыщения, несмотря на наиболее высокую (600 °С) температуру синтеза. Это объясняется малым временем пребывания частиц в высокотемпературной зоне реакции (~ 1 – 2 с), за которое не успевают произойти существенного перераспределения ионов по подрешеткам.

В таблице приведены значения степеней обращенности для ферритов, полученных различными методами. Для нитрат-цитратного метода синтеза характерно в среднем наименьшее значение степени обращенности шпинельной структуры и, следовательно, наибольшие для каждого состава ферритов величины намагниченности насыщения, для метода соосаждения величины степени обращенности максимальны, а метод пиролиза характеризуется промежуточными значениями степени обращенности. Зависимость намагниченности насыщения от состава ферритов, также представленная в таблице, не является линейной. Для смешанных ферритов, полученных при помощи нитрат-цитратного метода и метода соосаждения, максимальная намагниченность насыщения соответствует промежуточному составу $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Известно, что ионы магния преимущественно занимают октаэдрические позиции в решетке феррошпинели, вытесняя ионы железа в тетраэдрические пустоты. В результате за счет взаимной компенсации магнитных моментов ионов железа тетра- и окта-подрешеток значение удельной намагниченности феррита невелико. Введение в кристаллическую решетку ионов цинка, занимающих преимущественно тетраэдрические позиции, вызывает обратный переход части ионов железа в октаэдрические пустоты, и значение удельной намагниченности возрастает [16]. Однако при высоком

Значения намагниченности насыщения (M) и степени обращенности (i) для нанопорошков $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных различными методами

Состав	Соосаждение		Нитрат-цитратный		Пиролиз	
	$M, \text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	i	$M, \text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	i	$M, \text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	i
$\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	16	0,93	23	0,90	23	0,90
$\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	23	0,91	30	0,86	23	0,91
$\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	15	0,94	29	0,89	27	0,90

содержании цинка его ионы начинают переходить из тетра- в окта-позиции, и удельная намагниченность материала понижается. Максимальная намагниченность насыщения для полученных соосаждением и нитрат-цитратным методом промежуточных составов, таким образом, соответствует оптимальному содержанию цинка с минимальной степенью обращенности кристаллической структуры.

В случае нанопорошков, полученных методом пиролиза, значение степени обращенности является практически постоянным и не зависит от состава феррита. Возможным объяснением такого эффекта является малое время пребывания прекурсоров в зоне реакции и быстрое формирование фазы продукта из раствора прекурсора с однородным распределением ионов всех металлов. В случае низкого содержания цинка ($Mg_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$), так же как и для рассмотренных ранее методов, происходит формирование шпинельной структуры, в которой ионы цинка расположены преимущественно в тетра-пустотах кристаллической решетки. С ростом содержания цинка ($Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, $Mg_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$) при быстром испарении воды и образовании твердой фазы часть ионов цинка не успевает полностью перейти в тетра-пустоты и остается в окта-позициях (которым соответствовало их исходное положение в капле распыляемого раствора). В результате снижается количество ионов железа в окта-положениях и, следовательно, удельная намагниченность материала. Противоположный эффект наблюдается для ионов магния в случае $Mg_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$, несмотря на высокое сродство ионов магния к окта-позициям, часть из них остается в тетра-подрешетке, т. е. количество ионов железа в окта-подрешетке увеличивается и удельная намагниченность возрастает. С понижением содержания магния в прекурсорной доле его ионов в окта-положениях возрастает. Таким образом устанавливается своего рода равновесие, и для различных составов значение степени обращенности практически не изменяется, что объясняет малое различие между величинами удельной намагниченности.

Заключение. Наночастицы магний-цинковых ферритов различного состава в системе $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,25; 0,5; 0,7$) были синтезированы путем соосаждения, распылительного пиролиза и нитрат-цитратного метода. Установлено, что каждый синтез приводит к формированию однофазного продукта с кристаллической решеткой типа шпинели. Метод соосаждения приводит к формированию наночастиц с невысокой степенью закристаллизованности, размерами менее 10 нм и узким распределением по размерам. Проведение синтеза при повышенных температурах сопровождается повышением степени закристаллизованности и размеров частиц, составляющих 40–70 нм в случае пиролиза и 20–90 нм – для нитрат-цитратного метода. Исследование магнитных характеристик показало, что магнитные свойства нанопорошков магний-цинковых ферритов возрастают при увеличении температуры и продолжительности их термообработки за счет перераспределения катионов между подрешетками шпинельной структуры, сопровождающегося уменьшением степени обращенности. Все полученные наночастицы при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии. Установлено, что для метода распылительного пиролиза зависимость удельной намагниченности от состава феррита выражена слабо, в то время в случае нитрат-цитратного метода и метода соосаждения эта зависимость проходит через максимум. Наибольшее значение удельной намагниченности ($30 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$) соответствует образцу $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, полученному нитрат-цитратным методом.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X15MC-018).

Acknowledgements. This work has been done with financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant # X15MC-018).

Список использованных источников

1. Разработка систем доставки лекарственных средств с применением микро- и наночастиц / А. В. Соснов [и др.] // Качественная клиническая практика. – 2008. – № 2. – С. 4–12.
2. Подольцев, А. Д. Синтез оптимальной магнитной системы с постоянными магнитами для адресной доставки магнитных наночастиц в заданную область биологических сред / А. Д. Подольцев, И. П. Кондратенко // Техн. электродинамика. – 2013. – № 4. – С. 3–9.

3. Preparation of size-controlled (30–100 nm) magnetite nanoparticles for biomedical applications / K. Nishio [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – Vol. 310. – P. 2408–2410.
4. Development of functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for interaction with human cancer cells / A. Petri-Fink [et al.] // *Biomaterials.* – 2005. – Vol. 26. – P. 2685–2694.
5. Gupta, A. K. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications/ A. K. Gupta, M. Gupta // *Biomaterials.* – 2005. – Vol. 26. – P. 3995–4021.
6. Sperling, R. A. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles / R. A. Sperling, W. J. Parak // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2010. – Vol. 368. – P. 1333–1383.
7. Магнитные наноструктуры на основе нанокластеров оксидов железа / И. П. Суздаев [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2010. – Т. 5, № 11–12. – С. 104–111.
8. Hocheppied, J. Nonstoichiometric zinc ferrite nanocrystals: synthesis and unusual magnetic properties / J. Hocheppied, P. Bonville, M. Pileni // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 905–912.
9. Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation / I. Nedkov [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – Vol. 300. – P. 358–367.
10. Preparation of superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method: contribution of sonochemically generated oxidants / Y. Mizukoshi [et al.] // *Ultrason. Sonochem.* – 2009. – Vol. 16. – P. 525–31.
11. Boer, J. Nanosize powders prepared by flame pyrolysis / J. Boer, W. Burckhardt // *Key engineering materials.* – 1999. – Vol. 132–136. – P. 153–162.
12. Structure, morphology and magnetic properties of $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites prepared by polyol and aqueous coprecipitation methods: a low-toxicity alternative to $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites / A. Daigle [et al.] // *Nanotech.* – 2011. – Vol. 22. – P. 305708–14.
13. Raman study of cations distribution in $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticles / S. W. da Silva [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2012. – Vol. 14. – P. 798–807.
14. Franco Jr., A. Spin-wave stiffness parameter in ferromagnetic systems: Nanoparticulate powders of $(Mg, Zn)Fe_2O_4$ mixed ferrites / A. Franco Jr., H.V.S. Pessoni, F.L.A. Machado // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 118. – P. 173904–173911.
15. O’Neill, H.S.C. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution / H.S.C. O’Neill, A. Navrotsky // *American Mineralogist.* – 1983. – Vol. 68. – P. 181–194.
16. Бушкова, В. С. Синтез и изучение свойств наноперритов, полученных методом золь-гель с участием автогонения / В. С. Бушкова // *Journal of nano- and electronic Physics.* – 2015. – В. 7 (1). – С. 010123–010132.

References

1. Sosnov A.V., Ivanov R.V., Balakin K.V., Shobolov D.L., Fedotov Yu.A. and Kalmykov Yu.M., "Development of the drug delivery systems via micro- and nanoparticles", *Kachestvennaya klinicheskaya praktika* [Quality clinical practice], 2008, no. 2, pp. 4–12.
2. Podol'tsev A.D. and Kondratenko I.P., "Synthesis of the optimal magnetic system with constant magnets for targeted delivery of magnetic nanoparticles to the desired area of biological media", *Tekhnichna elektrodinamika* [Technical electrodynamic], 2013, no. 4, pp. 3–9.
3. Nishio K., Ikeda M., Gokon N., Tsubouchi S., Narimatsu H., Mochizuki Y., Sakamoto S., Sandhu A., Abe M. and Handa H., "Preparation of size-controlled (30–100 nm) magnetite nanoparticles for biomedical applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, vol. 310, pp. 2408–2410.
4. Petri-Fink A., Chastellain M., Juillerat-Jeanneret L., Ferrari A. and Hofmann H., "Development of functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for interaction with human cancer cells", *Biomaterials*, 2005, vol. 26, pp. 2685–94.
5. Gupta A.K. and Gupta M., "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications", *Biomaterials*, 2005, vol. 26, pp. 3995–4021.
6. Sperling R.A. and Parak W.J., "Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles", *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2010, vol. 368, pp. 1333–1383.
7. Suzdalev I.P., Maksimov Yu.V., Imshennik V.K., Novichikhin S.V., Ivanovskaya M.I., Kotikov D.A., Pan'kov V.V. and Lyubina Yu.V., "Magnetic nanostructures based on iron oxide nanoclusters", *Rossiiskie nanotekhnologii* [Russian Nanotechnologies], 2010, vol. 5, no. 11–12, pp. 104–111.
8. Hocheppied J., Bonville P. and Pileni M., "Nonstoichiometric zinc ferrite nanocrystals: synthesis and unusual magnetic properties", *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, pp. 905–912.
9. Nedkov I., Merodiiska T., Slavov L., Vandenbergh R.E., Kusano Y. and Takada J., "Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, vol. 300, pp. 358–367.
10. Mizukoshi Y., Shuto T., Masahashi N. and Tanabe S., "Preparation of superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method: contribution of sonochemically generated oxidants", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, vol. 16, pp. 525–31.
11. Boer J. and Burckhardt W., "Nanosize powders prepared by flame pyrolysis", *Key engineering materials*, 1999, vol. 132–136, pp. 153–162.
12. Daigle A., Modest J., Geiler A.L., Gillette S., Chen Y., Geiler M., Hu B., Kim S., Stopher K., Vittoria C. and Harris V.G., "Structure, morphology and magnetic properties of $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites prepared by polyol and aqueous coprecipitation methods: a low-toxicity alternative to $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites", *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, pp. 305708–14.

13. Da Silva S.W., Nakagomi F., Silva M.S., Franco Jr.A., Garg V.K., Oliveira A.C. and Morais P.C., "Raman study of cations distribution in $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, vol. 14, pp. 798–807.
14. Franco Jr.A., Pessoni H.V.S. and Machado F.L.A., "Spin-wave stiffness parameter in ferromagnetic systems: Nanoparticulate powders of $(Mg, Zn)Fe_2O_4$ mixed ferrites", *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 118, pp. 173904–11.
15. O'Neill H.S.C. and Navrotsky A., "Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution", *American Mineralogist*, 1983, vol. 68, pp. 181–194.
16. Bushkova, V.S., "Synthesis of the nanoferrites obtained by sol-gel autocombustion method", *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2015, vol. 7(1), pp. 010123–32..

Информация об авторах

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

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

Натаров Валентин Олегович – магистрант хим. фак., Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: che.natarovVO@bsu.by.

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

Для цитирования

Физико-химические свойства магнитных наночастиц $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, полученных различными методами / Е. Г. Петрова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 31–36.

Information about the authors

Petrova Elena Gennad'evna – M. Sc. (Chemistry), Ph. D. student, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petrovaeg@bsu.by.

Kotsikau Dzmitry Anatolevich – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, assistant professor at Physical Chemistry Department of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kotsikau@bsu.by.

Natarov Valentin Olegovich – Master student, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.natarovVO@bsu.by.

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

For citation

Petrova E. G., Kotsikau D. A., Natarov V. O., Pankov V. V. Physico-chemical properties of magnetic $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by different methods. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no.1, pp. 31–36.