

**В. В. Паньков<sup>1</sup>, Т. Г. Шутова<sup>2</sup>, К. С. Ливонович<sup>2</sup>, Д. А. Котиков<sup>1</sup>,  
Е. Г. Петрова<sup>1</sup>, В. О. Натаров<sup>1</sup>, С. В. Труханов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup> *Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

<sup>3</sup> *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь*

## СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ (Mg, Zn)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

Методом соосаждения с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> из растворов солей получены наночастицы твердых растворов в системе (Mg, Zn)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> ( $x \leq 0,3$ ). Для ряда составов (Mg<sub>0,1</sub>Fe<sub>2,9</sub>O<sub>4</sub>, Mg<sub>0,05</sub>Zn<sub>0,1</sub>Fe<sub>2,85</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>0,18</sub>Fe<sub>2,82</sub>O<sub>4</sub>) обнаружен рост намагниченности насыщения по сравнению с незамещенным магнетитом ( $M_S = 64 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ ), что объясняется склонностью ионов цинка и малых количеств ионов магния занимать в решетке магнетита преимущественно тетраэдрические пустоты. В случае совместного замещения цинком и магнием в системе (Mg, Zn)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> вплоть до  $x = 0,3$  значения намагниченности насыщения незначительно снижаются относительно магнетита, однако остаются на постоянном уровне ( $M_S \approx 58 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ ), предположительно благодаря стабилизирующему влиянию ионов магния. Ультразвуковым диспергированием нанопорошков в водных растворах полиэлектролитов получали коллоидные растворы наночастиц в неагломерированном состоянии. Наилучшей седиментационной устойчивостью (45 дней) обладают наночастицы, модифицированные слоем положительно заряженного полиэлектролита. Их гидродинамический диаметр не превышает 200 нм, причем преобладает фракция частиц с размерами 40–80 нм.

*Ключевые слова:* наночастицы (Mg, Zn)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, соосаждение, намагниченность насыщения, полиэлектролиты, адсорбция.

**V. V. Pankov<sup>1</sup>, T. G. Shutava<sup>2</sup>, K. S. Livanovich<sup>2</sup>, D. A. Kotsikau<sup>1</sup>, E. G. Petrova<sup>1</sup>, V. O. Natarov<sup>1</sup>, S. V. Trukhanov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup> *Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>3</sup> *Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

## (Mg, Zn)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> NANOPARTICLES: SYNTHESIS, MAGNETIC PROPERTIES, SURFACE FUNCTIONALIZATION

The nanoparticles of (Mg, Zn)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> ( $x \leq 0.3$ ) solid solutions have been prepared by coprecipitation with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> from solutions of salts. For a number of compositions (Mg<sub>0,1</sub>Fe<sub>2,9</sub>O<sub>4</sub>, Mg<sub>0,05</sub>Zn<sub>0,1</sub>Fe<sub>2,85</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>0,18</sub>Fe<sub>2,82</sub>O<sub>4</sub>), an increase of saturation magnetization has been detected, as compared to non-substituted magnetite ( $M_S = 64 \text{ emu/g}$ ). This can be explained by the tendency of zinc and small amounts of magnesium ions to occupy preferentially tetrahedral sites of the magnetite lattice. In the case of zinc and magnesium joint substitution in the (Mg, Zn)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> system up to  $x = 0.3$ , the values of saturation magnetization decrease slightly comparing to that of magnetite, but remain constant ( $M_S \approx 58 \text{ emu/g}$ ). By ultrasound assisted dispersion of nanopowders into polyelectrolyte aqueous solutions, colloidal solutions of non-agglomerated nanoparticles have been prepared. The nanoparticles modified with a layer of positively charged polyelectrolyte demonstrate the best sedimentation stability up to 45 days. Their hydrodynamic diameter is lower than 200 nm, with predominance of the fraction with the size of 40–80 nm.

*Keywords:* (Mg, Zn)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, coprecipitation, saturation magnetization, polyelectrolytes, adsorption.

**Введение.** В последние годы становятся все более очевидными преимущества магнитных наночастиц (МНЧ) для биологических и медицинских приложений [1]. Это позволяет использовать их в таких целях, как адресная доставка лекарств, магнитная и радиочастотная локальная гипертермия опухолей, а также контрастирование изображений в магнитно-резонансной томографии (МРТ) [2–4]. Наиболее широко в этих целях используются наночастицы на основе ферромагнитных оксидов железа – магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и маггемита (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Магнитно-резонансная томография отличается от других современных методов медицинской диагностики прежде всего тем, что дает возможность многофакторного прижизненного неинва-

звивного изучения структур человеческого тела. Однако, несмотря на высокую точность изображений МРТ, в некоторых случаях необходимо повышать ее диагностическую чувствительность. Для этих целей используются специальные контрастные вещества, вводимые пациенту внутривенно. Благодаря своим уникальным физическим свойствам МНЧ в настоящее время активно исследуются в качестве нового поколения МРТ-контрастов [5, 6].

Одним из важнейших факторов, определяющих применимость МНЧ в медицине, является вопрос об их токсичности и биологической совместимости. Наиболее часто используемый метод снижения токсичности наночастиц – это нанесение на них покрытий, как правило, на основе органических полимеров, таких как полиэтиленгликоль или декстран [7, 8]. Слой гидрофильного полимера на поверхности частиц позволяет уменьшить их опсонизацию белками плазмы и выведение системой мононуклеарных фагоцитов (СМФ), а также обеспечить пролонгированное существование модифицированных наночастиц в кровотоке. Однако процессы инкапсуляции МНЧ могут приводить к образованию агрегатов частиц микронных размеров, способных инициировать тромбообразование и ускорить элиминирование МНЧ из кровотока. Поэтому важна разработка как эффективных методов синтеза, так и капсулирования МНЧ.

Другим методом снижения токсичности является подбор состава наночастиц с использованием низкотоксичных компонентов. Однако магнитные характеристики таких материалов часто уступают их более токсичным аналогам, в связи с чем остается открытым вопрос о нахождении путей управления магнитными свойствами МНЧ. Например, предложенные к использованию магний–цинковые ферриты  $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  со структурой шпинели [9–11], содержащие малотоксичные ионы магния и цинка [12], обладают меньшей намагниченностью по сравнению с  $Fe_3O_4$  и  $\gamma-Fe_2O_3$ , что ограничивает эффективность их применения. Вместе с тем известно, что легирование  $Fe_3O_4$  небольшим количеством ионов цинка или магния с образованием твердых растворов замещения  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ,  $Mg_xFe_{3-x}O_4$  ( $x < 1$ ) приводит к увеличению намагниченности магнетита. В данном случае, наряду с частичным замещением относительно токсичных ионов  $Fe^{2+}$  на малотоксичные ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ , и  $Zn^{2+}$ , имеет место и высокая намагниченность материала. Вместе с тем, в литературе нет сведений о закономерностях изменения структуры и свойств твердых растворов  $(Mg, Zn)_xFe_{3-x}O_4$ .

Данная работа посвящена установлению влияния степени замещения ионов железа наноразмерного магнетита ионами цинка и магния с образованием твердых растворов  $(Mg, Zn)_xFe_{3-x}O_4$  ( $x \leq 0,3$ ) на их магнитные свойства, степень дисперсности и возможность модификации поверхности наночастиц органическими соединениями (полиэлектролитами, белками, поверхностно-активными веществами). Важными при этом являются вопросы создания химически- и седиментационно-устойчивых дисперсий малотоксичных и биосовместимых наночастиц  $(Mg, Zn)_xFe_{3-x}O_4$ , стабилизированных полиэлектролитными оболочками, что открывает перспективы для создания на их основе препаратов, обеспечивающих эффективное повышение контрастности изображений при МРТ-исследованиях.

**Методика эксперимента.** Синтез *Mg, Zn-замещенного магнетита карбонатным соосаждением из раствора солей.* Образцы составов:  $Fe_3O_4$ ,  $Mg_{0,1}Fe_{2,9}O_4$ ,  $Mg_{0,2}Fe_{2,8}O_4$ ,  $Mg_{0,05}Zn_{0,1}Fe_{2,85}O_4$ ,  $Mg_{0,12}Zn_{0,08}Fe_{2,8}O_4$ ,  $Mg_{0,1}Zn_{0,1}Fe_{2,8}O_4$ ,  $Mg_{0,1}Zn_{0,2}Fe_{2,7}O_4$ ,  $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ ,  $Zn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$  получали модифицированным золь-гель методом из растворов кристаллогидратов солей соответствующих металлов ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Исходные реагенты брали в стехиометрическом соотношении  $(Fe^{3+} : Fe^{2+} : M_1^{2+} : M_2^{2+} = 2 : (1-x-y) : x : y$  моль). В качестве осадителя использовали концентрированный раствор карбоната натрия  $Na_2CO_3$  со значением pH 11. Условия позволяли достичь полного депротонирования аквакомплексов ионов всех металлов без образования водорастворимых гидроксидных комплексов. Растворы прекурсоров и осадителя сливали при комнатной температуре при интенсивном перемешивании, затем быстро нагревали до 90 °C и прекращали нагрев. Полученный магнитный осадок отмывали от сопутствующих синтезу солей методом магнитной декантации. Чтобы убедиться в количественном протекании реакции, анализировали оставшийся после отделения магнитной фазы раствор на содержание ионов  $Zn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ .

Независимыми параметрами при оптимизации методики соосаждения с использованием карбоната натрия являлись: концентрация растворов прекурсора и осадителя; порядок и скорость смешивания реагентов; температура смешивания и выдерживания реакционной смеси; pH реакционной смеси; время синтеза; скорость перемешивания. Несмотря на большое число внешних факторов, которые влияют на структурно-фазовый состав и морфологию образуемого продукта, данный подход предоставляет широкие возможности по управлению синтезом наночастиц.

*Структурные исследования материалов.* Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 (Co K $\alpha$ -излучение) в интервале  $2\Theta = 20\text{--}90^\circ$ . 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, JOEL EM100 CX и LEO 1420. Для просмотра в просвечивающем электронном микроскопе порошкообразные образцы, прокаленные при необходимой температуре, диспергировали ультразвуком в воде или метаноле. Суспензию наносили на опорные медные сетки, покрытые пленкой коллодия. Состав образцов (соотношение атомов металлов) уточняли методом энергодисперсионной рентген-флуоресцентной спектроскопии с помощью приставки элементного анализа сканирующего электронного микроскопа LEO 1420. Обработку спектров проводили с использованием встроенного программного обеспечения.

Получение коллоидных растворов наночастиц ферритов проводили с использованием ультразвуковой ванны (Сапфир, Россия) и погружного ультразвукового диспергатора (УЗГ-13-0,1/22, Россия). В качестве стабилизаторов наночастиц использовали поверхностно-активные вещества (бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия, додецил сульфат натрия, додецилбензолсульфонат натрия, стеарат натрия, TWEEN80), белки (бычий сывороточный альбумин, желатин) и полиэлектролиты (поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (ПДДА, 100–200 кДа); полиаллиламина гидрохлорид (ПАГ, 58,0 кДа), поли(этиленимин) (ПЭИ, 70 кДа), хитозан (ХН,  $M_w$  460 кДа, степень деацетилирования 75–85%), полистиролсульфонат натрия (ПСС, 70,0 кДа), декстрансульфат (ДекС),  $\lambda$ -каррагинан.

Модифицированные наночастицы ферритов отделяли от раствора стабилизатора центрифугированием (центрифуга Z 36 НК, «Hermle», Германия, 22000 мин<sup>-1</sup>) или с помощью постоянного магнита, после чего диспергировали в небольшом объеме дистиллированной воды. Средний гидродинамический диаметр частиц  $Z_{av}$ , индекс полидисперсности PDI и  $\zeta$ -потенциал наночастиц допированного магнетита определяли на приборе ZetaSizer NanoZS (Malvern, США). Распределение наночастиц по размерам рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения прибора. Величина  $d_N$  характеризует размер частиц, фракция которых максимально представлена в образце.

Изображения наночастиц, покрытых слоем полиэлектролита, получали при помощи сканирующего зондового микроскопа MultiMode Nanoscope III (Veeco, USA). Условия сканирования: скорость – 3–5 Гц. При сканировании использовали зонды NPS-1 из нитрида кремния с константами жесткости от 0,06 до 0,58 Н/м. Плотность информации составляла 512×512 пикселей. Изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения Nanoscope v531. Измерения магнитных характеристик проводили с помощью Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd ( $T = 7\text{--}300$  К,  $H_{max} = 18$  Тл).

**Результаты и их обсуждение.** Все полученные образцы наночастиц твердых растворов  $(Mg, Zn)_xFe_{3-x}O_4$  представляют собой мелкодисперсные порошки черного или темно-коричневого цвета. Рентгенофазовый анализ подтверждает, что при синтезе методом соосаждения при температуре  $\sim 90$  °С происходит образование кристаллического однофазного соединения со структурой шпинели, рефлексы которого хорошо проявляются. Параметры кристаллической решетки полученных составов приведены в табл. 1. Наблюдаемый рост величины параметра кристаллической решетки с увеличением содержания цинка объясняется различием ионных радиусов железа, цинка и магния ( $r(Zn^{2+}) = 0,074$  нм,  $r(Mg^{2+}) = 0,064$  нм,  $r(Fe^{3+}) = 0,065$  нм). Средний размер ОКР, рассчитанный по методу Шеррера (рефлекс 311), составляет  $\sim 10$  нм.

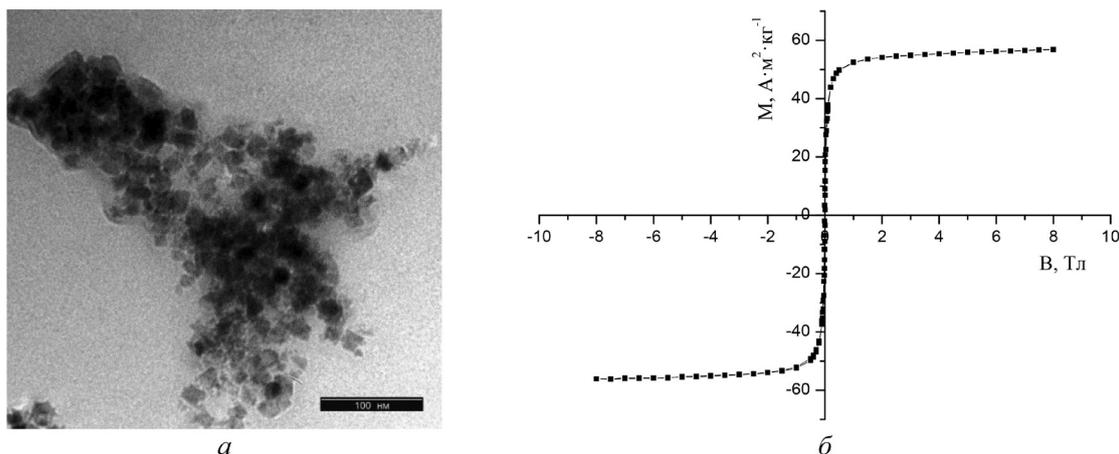


Рис. 1. Морфология наночастиц и зависимость намагниченности от индукции магнитного поля для нанопорошков  $\text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$ , полученных методом соосаждения с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Fig. 1. Morphology of nanoparticles and the curve magnetization for nanopowders  $\text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$ , prepared by coprecipitation with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Изображения синтезированных карбонатным соосаждением нанопорошков, сделанные на сканирующем электронном микроскопе, также свидетельствуют о прошедшем процессе их кристаллизации. Наночастицы имеют огранку, и их размер не превышает 20 нм (рис. 1, а), а также не зависит от химического состава частиц. Кривые намагничивания наночастиц  $(\text{Mg}, \text{Zn})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  демонстрируют при температуре 300 К типичное суперпарамагнитное поведение с отсутствием коэрцитивности и остаточной намагниченности (рис. 1, б).

Для ряда исследованных составов твердых растворов  $(\text{Mg}, \text{Zn})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  обнаружен эффект увеличения намагниченности насыщения по сравнению с незамещенным магнетитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $M_s = 64 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Такое увеличение намагниченности происходит при замещении цинком ( $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) до значений  $x$  в области 0,2 ( $M_s = 75 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ) и магнием ( $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) до значений  $x$  в области 0,1 ( $M_s = 66 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Смешанное замещение  $[(\text{Mg}, \text{Zn})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4]$  также приводит к росту намагниченности насыщения. Например, для состава  $\text{Mg}_{0,05}\text{Zn}_{0,10}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$   $M_s = 70 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ . Более высокие степени замещения приводят уже к снижению намагниченности насыщения, однако уровень значений намагниченности наночастиц сохраняется по-прежнему высоким (табл. 1).

Таблица 1. Значения параметров решетки и намагниченности насыщения для наночастиц в системе  $(\text{Mg}, \text{Zn})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Table 1. Lattice parameters and saturation magnetization values for nanoparticles in  $(\text{Mg}, \text{Zn})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  system

Состав	$a$ , Å	$M_s$ , $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,3729	64
$\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$	8,3689	–
$\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	8,3662	66
$\text{Mg}_{0,05}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$	8,3735	70
$\text{Mg}_{0,12}\text{Zn}_{0,08}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$	8,3776	59
$\text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$	–	57
$\text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	8,3903	58
$\text{Zn}_{0,18}\text{Fe}_{2,82}\text{O}_4$	8,3885	75
$\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	8,3983	–

Структура магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  может быть представлена квазихимической формулой  $(\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]\text{O}_4)$ , где круглые и квадратные скобки обозначают соответственно тетраэдрические и октаэдрические позиции кристаллической решетки. Для магнетита количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в окта- и тетраэдрических позициях, одинаково, и вследствие антиферромагнитного взаимодействия между ними намагниченность оксида определяется только магнитным моментом

ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Вместе с тем в октаэдрической подрешетке происходит постоянный обмен электронами между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  через гибридную орбиталь, образуемую  $2p$ -орбиталью кислорода, что приводит к явлению двойного обменного взаимодействия.

В случае образования твердого раствора замещения  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  при легировании магнетита цинком ионы  $\text{Zn}^{2+}$ , имея предпочтение к тетраэдрическим позициям в решетке шпинели, замещают в ней ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Тогда структуру твердого раствора можно записать в виде  $(\text{Zn}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+})[\text{Fe}_{1+x}^{3+}, \text{Fe}_{1-x}^{2+}]\text{O}_4$ . В октаэдрической подрешетке появляются дополнительные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , которые имеют то же направление вектора магнитного момента (спина) неспаренных электронов, что и ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , изначально присутствовавшие в данной подрешетке. Так как ионы  $\text{Zn}^{2+}$  не имеют неспаренного электрона, твердые растворы  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  при небольшой степени легирования, как показывают наши данные и данные других авторов [13–14], обладают повышенной намагниченностью по сравнению с чистым  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Литературные данные свидетельствуют и о большей намагниченности твердого раствора замещения  $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  по сравнению с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , при  $x = 0,1$  [15]. Известно, что ион  $\text{Mg}^{2+}$  так же, как и ион  $\text{Zn}^{2+}$ , не обладает магнитным моментом, но в отличие от последнего замещает в основном ионы железа в октаэдрических позициях решетки шпинели. Это должно было бы приводить к снижению намагниченности замещенного магнетита вследствие уменьшения доли магнитных ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , как следует из формулы  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}]\text{O}_4$ . В данной работе нами также установлена повышенная намагниченность твердого раствора состава  $\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$  ( $M_s = 66 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ ) по сравнению с недопированным  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $M_s = 64 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ ). Данный экспериментальный факт может свидетельствовать о том, что ионы  $\text{Mg}^{2+}$  замещают ионы  $\text{Fe}^{3+}$  не в октаэдрических, а тетраэдрических позициях кристаллической решетки в соответствии с формулой  $(\text{Mg}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+})[\text{Fe}_{1+x}^{3+}, \text{Fe}_{1-x}^{2+}]\text{O}_4$ . Как и в случае Zn-замещенного феррита, это приводит к увеличению намагниченности оксида.

В случае когда концентрация ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  превышает  $x = 0,2$ , а ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в случае  $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$   $x = 0,1$ , в октаэдрической подрешетке начинается антиферромагнитное взаимодействие имевшихся ионов  $\text{Fe}_x^{3+}$  с вновь поступающими ионами  $\text{Fe}_x^{3+}$ . Направление векторов магнитных моментов электронов последних становится противоположным имевшимся. Такое взаимодействие определяется как сверхобменное. Таким образом, ионы  $\text{Fe}_x^{3+}$  с антипараллельными спинами уже не вносят вклад в общий магнитный момент и намагниченность твердых растворов  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  или  $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  уменьшается при возрастании параметра замещения  $x$  до определенного критического значения (рис. 2). При таких и больших значениях  $x$  сверхобменные взаимодействия через  $2p$ -орбиталь кислорода становятся преобладающими над двойными взаимодействиями между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  (окта) и  $\text{Fe}_x^{3+}$  (окта) и намагниченность для твердых растворов  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  снижается.

Вместе с тем установлено, что в случае совместного замещения магнетита ионами  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с образованием твердого раствора состава  $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ , снижения намагниченности

Тетраэдрические позиции		Октаэдрические позиции		
$(\text{Mg}, \text{Zn})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	$(\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+})\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}_{1-x}^{3+}$	$\text{Fe}_x^{3+}$	$\text{Fe}_{1-x}^{2+}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	↓↓↓↓↓ ↓↓↓↓↓	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑		↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑
$\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	↓↓↓↓□ ↓↓↓↓↓	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑	↑	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑
$\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	↓□□□ ↓↓↓↓↓	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑	↑↓	↑↑ ↑↑↑↑↑
$(\text{Mg}, \text{Zn})_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	↓□□□ ↓↓↓↓↓	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑	↑↓	↑↑ ↑↑↑↑↑

Рис. 2. Схема замещения ионов железа ионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  в твердых растворах  $(\text{Mg}, \text{Zn})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (магнитные моменты ионов:  $\text{Fe}^{3+} - 5 \mu_B$ ;  $\text{Fe}^{2+} - 4 \mu_B$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+} - 0 \mu_B$ )

Fig. 2. Substitution scheme of iron ions for  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  in  $(\text{Mg}, \text{Zn})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  solid solutions (magnetic moments of ions:  $\text{Fe}^{3+} - 5 \mu_B$ ;  $\text{Fe}^{2+} - 4 \mu_B$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+} - 0 \mu_B$ )

не происходит даже при значении  $x + y$ , достигающего 0,3. Например, для состава  $Zn_{0,2}Mg_{0,1}Fe_{2,7}O_4$  величина намагниченности  $M_s = 58 \text{ A}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ . Очевидно, что в этом случае имеет место синергический эффект взаимного влияния допирующих ионов и, вероятно, проявляется стабилизирующее действие ионов  $Mg^{2+}$  на структуру  $Fe_3O_4$ . Данный факт может быть связан с тем, что ионный радиус ионов  $Mg^{2+}$  (0,064 нм) соизмерим с радиусом ионов  $Fe^{3+}$  (0,065 нм) в отличие от ионов  $Zn^{2+}$ , которые имеют больший размер (0,074 нм). Поэтому замещение ионов железа ионами цинка приводит к понижению стабильности кристаллической структуры шпинели.

*Исследование характеристик модифицированных наночастиц.* В водных растворах синтезированные порошки твердых растворов ферритов формируют трудноразделимые агрегаты частиц, которые седиментационно неустойчивы. Суспензии немодифицированных наночастиц характеризуются мультимодальным распределением по размерам с высоким индексом полидисперсности ( $PDI > 0,4$ ). Эффективный гидродинамический диаметр частиц в них превышает 1,5 мкм (табл. 2). Для немодифицированных частиц в воде характерны невысокие значения  $\zeta$ -потенциала, недостаточные для электростатической стабилизации взвешенных частиц в воде. Различие  $\zeta$ -потенциала нестабилизированных ферритов связано с изменением состава поверхности частиц в замещенных ферритах по сравнению с магнетитом, а именно возрастанием числа кислотных центров [16, 17]. Это приводит к уменьшению изоэлектрической точки  $pI$  частиц.

Таблица 2. Характеристики дисперсий наночастиц  $(Mg, Zn)_xFe_{3-x}O_4$

Table 2. Characteristics of  $(Mg, Zn)_xFe_{3-x}O_4$  nanoparticle dispersions

Состав образца	Без стабилизатора				УЗ диспергирование, ПДДА*			
	$Z_{av}$ , нм	PDI	$d_N$ , нм	$\zeta$ -потенциал, мВ	$Z_{av}$ , нм	PDI	$d_N$ , нм	$\zeta$ -потенциал, мВ
$Mg_{0,1}Fe_{2,9}O_4$	2066±427	0,629±0,280	1281	-0,7±0,1	147,4±6,4	0,229±0,006	58,7	45,8±1,4
$Mg_{0,12}Zn_{0,08}Fe_{2,8}O_4$	1751±333	0,445±0,240	1484	-1,6±0,1	200,7±27,1	0,315±0,008	78,8	29,6±2,6
$Mg_{0,1}Zn_{0,2}Fe_{2,7}O_4$	2138±556	0,538±0,260	1281	-2,7±0,2	251,8±35,7	0,365±0,045	58,8	32,7±2,6
$Fe_3O_4$	1850±578	0,688±0,233	1281	13,1±1,0	125,6±10,5	0,263±0,043	68,1	42,0±2,0

Примечание. \*  $C_{ПДДА}/C_{Zn_xMg_yFe_{3-x-y}O_4} = 10$ .

При ультразвуковом диспергировании порошков в воде циклические изменения давления в кавитационных пузырьках и трение соударяющихся частиц вызывают локальные механические напряжения в материале дисперсной фазы, в результате чего расширяются уже имеющиеся и образуются новые микротрещины, что приводит к увеличению дисперсности порошков [18]. Стабилизаторы, присутствующие в растворе, адсорбируются на поверхности наночастиц и препятствуют их агрегированию [19].

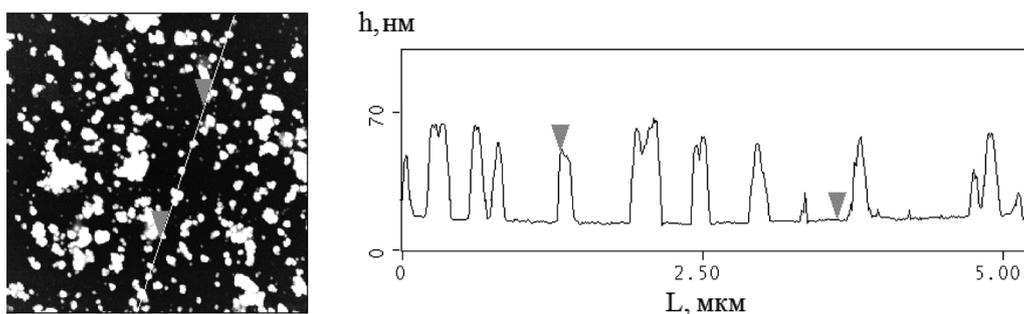
Максимум распределения частиц после ультразвуковой обработки в растворах низкомолекулярных поверхностно-активных веществ превышает 100 нм, при этом после отделения от раствора стабилизатора наночастицы необратимо коагулируют. Растворы белков, альбумина и желатина позволяют получить частицы  $Zn_{0,08}Mg_{0,12}Fe_{2,8}O_4$  субмикронных размеров. Максимум распределения частиц в растворе бычьего сывороточного альбумина находится в диапазоне 155–164 нм, а после отделения частиц от избытка белка средний гидродинамический диаметр частиц увеличивается до 350–380 нм. В растворе желатина он составляет 350–410 нм. После 12 сут хранения при комнатной температуре все растворы наночастиц, стабилизированных белками, коагулируют.

Наночастицы с узким распределением по размерам ( $PDI < 0,250$ ), средний диаметр которых по светорассеиванию  $Z_{av}$  не превышает 200 нм (табл. 3), были получены диспергированием порошка  $Zn_{0,08}Mg_{0,12}Fe_{2,8}O_4$  в растворах полиэлектролитов. На диаграммах распределения частиц по размерам преобладают наночастицы с размерами от 38 до 80 нм, а для 99,5–100% частиц гидродинамический диаметр составляет менее 200 нм. Увеличение отношения концентрации стабилизатора к твердому раствору феррита от 5 до 10 г/г уменьшает средний диаметр частиц на  $23 \pm 13$  %. После отделения избытка полиэлектролита диаметр наночастиц  $Zn_{0,08}Mg_{0,12}Fe_{2,8}O_4$ , покрытых слоем положительно заряженного полиэлектролита, в дистиллированной воде практически не изменяется в течение 45 сут. Коллоидные растворы, полученные диспергированием в растворах отрицательно заряженных полиэлектролитов, устойчивы в течение ограниченного периода времени (3–5 сут).

Таблица 3. Характеристики коллоидных растворов наночастиц  $Zn_{0,08}Mg_{0,12}Fe_{2,8}O_4$ , стабилизированных поликатионами

 Table 3. Characteristics of  $Zn_{0,08}Mg_{0,12}Fe_{2,8}O_4$  nanoparticle colloidal solutions stabilized by polycations

Стабилизатор	$\frac{C_{\text{стаб-тор}}}{C_{\text{нч}}}$ г/г	Время, дней					
		1			45		
		$Z_{\text{ав}}$ , нм	PDI	$d_N$ , нм	$Z_{\text{ав}}$ , нм	PDI	$d_N$ , нм
–	–	2104±222	0,373±0,146	–	–	–	–
ПДДА	5	144,8±2,5	0,219±0,042	44,0	113,3±3,8	0,147±0,027	68,1
	10	117,2±4,7	0,231±0,063	78,8	107,2±1,2	0,215±0,008	58,8
ПАГ	5	109,6±1,5	0,386±0,002	59,0	131,9±3,3	0,256±0,033	78,8
	10	95,09±3,2	0,227±0,008	58,8	104,4±3,8	0,207±0,010	58,8
ПЭИ	5	201,9±1,8	0,149±0,008	190	240,1±4,7	0,266±0,017	105,7
ХН	5	146,3±3,9	0,295±0,028	41,0	–	–	–
	10	90,6±3,7	0,198±0,022	58,8	95,6±1,1	0,174	61,6


 Рис. 3. СЗМ изображение и профиль по высоте для наночастиц  $Zn_{0,08}Mg_{0,12}Fe_{2,8}O_4$ , покрытых слоем ПАГ  
 Fig. 3. SPM image and height profile for  $Zn_{0,08}Mg_{0,12}Fe_{2,8}O_4$  nanoparticles covered by (poly)allyl amine hydrochloride

Согласно данным сканирующей зондовой микроскопии, образец наночастиц  $Zn_{0,08}Mg_{0,12}Fe_{2,8}O_4$ , покрытых слоем поликатиона ПАГ, состоит из неагломерированных частиц диаметром менее 100 нм (рис. 3). Наибольшее число частиц имеет размеры от 30 до 60 нм, которым соответствуют максимумы на диаграммах распределения частиц по размерам, рассчитанные по светорассеиванию (табл. 2). Также присутствует небольшая доля мелких (менее 30 нм) и более крупных частиц или агломератов с диаметром до 200 нм.

Устойчивые коллоидные растворы наночастиц  $(Mg, Zn)_xFe_{3-x}O_4$  характеризуются высокими положительными значениями  $\zeta$ -потенциала наночастиц (табл. 2), указывающими, что макромолекулы поликатиона прочно адсорбированы на их поверхности. Толщина такого слоя поликатиона зависит от его природы и условий адсорбции и может составлять 0,5–3,0 нм [19].

**Заключение.** Суперпарамагнитные наночастицы твердых растворов состава  $(Mg, Zn)_xFe_{3-x}O_4$  ( $x \leq 0,3$ ) со средним размером около 20 нм синтезировали методом соосаждения с использованием карбоната натрия в качестве осадителя. В результате были получены однофазные твердые растворы со шпинельной структурой, параметр решетки в которых возрастает с ростом содержания цинка. Установлено, что замещение катионов железа в магнетите  $Fe_3O_4$  ионами цинка и магния приводит к росту намагниченности насыщения, в случае  $Mg_xFe_{3-x}O_4$  до  $x = 0,1$ , а в случае  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  – до  $x = 0,2$ . В этом случае ионы  $Fe^{3+}$  в тетра-подрешетке замещаются ионами  $Zn^{2+}$  или  $Mg^{2+}$ , а ионы  $Fe^{2+}$  окисляются до ионов  $Fe^{3+}$  для сохранения электронейтральности, при этом направление их спина не изменяется. Дальнейшее увеличение степени замещения приводит к появлению в окта-подрешетке ионов  $Fe^{3+}$  с антипараллельной ориентацией спинов, в результате чего между ионами  $Fe^{3+}$  с противоположно направленными спинами возникает сверхобменное взаимодействие, приводящее к снижению намагниченности насыщения  $Mg_xFe_{3-x}O_4$  и  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ . Обнаружено, что в случае совместного замещения ионов железа в магнетите для системы  $(Mg, Zn)_xFe_{3-x}O_4$  вплоть до  $x = 0,3$  значения намагниченности насыщения незначительно

снижаются относительно магнетита, однако остаются на постоянном уровне. Причиной этого может служить стабилизирующее действие замещающих ионов  $Mg^{2+}$ , радиус которых мало отличается от радиуса ионов  $Fe^{3+}$ .

Неагломерированные частицы  $(Mg, Zn)_xFe_{3-x}O_4$  получали ультразвуковым диспергированием синтезированных порошков в водных растворах полиэлектролитов. Наилучшей седиментационной устойчивостью (до 45 дней) и узким распределением по размерам обладают системы, полученные при модификации поверхности наночастиц слоем положительно заряженного полиэлектролита. В коллоидных растворах преобладают наночастицы с размерами от 38 до 80 нм, а для 99,5–100% частиц гидродинамический диаметр не превышает 200 нм.

Такие наночастицы будут обладать высокой биосовместимостью в результате низкого концентрационного порога контрастирующего действия, снижения токсичности оксидной фазы и использования биополимеров для формирования оболочки, которая также придаст наночастицам требуемую агрегативно-седиментационную устойчивость.

### Благодарности

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

### Acknowledgements

This work has been performed with financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant № X15MC-018)

### Список использованных источников

1. Наноматериалы на основе твердых растворов ферритов для низкочастотной магнитной гипертермии злокачественных опухолей / Д. А. Котиков [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: НИИФХП БГУ, 2012. – Вып. 8. – С. 59–67.
2. Першина, А. Г. Использование магнитных наночастиц в биомедицине / А. Г. Першина, А. Э. Сазонов, И. В. Мильто // Бюллетень сибирской медицины. – 2008. – № 2. – С. 70–78.
3. Соснов, А. В. Разработка систем доставки лекарственных средств с применением микро- и наночастиц / А. В. Соснов, Р. В. Иванов, К. В. Балакин // Качественная клиническая практика. – 2008. – № 2. – С. 4–12.
4. Ultrasensitive detection and molecular imaging with magnetic nanoparticles / J. Yang [et al.] // *The Analyst*. – 2008. – Vol. 133. – P.154–160.
5. Wan, J. Facile synthesis of zinc ferrite nanoparticles as non-lanthanide T1 MRI contrast agents / J. Wan, X. Jiang, H. Li, K. Chen // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol.22. – P. 13500–13505.
6. Zinc ferrite nanoparticles as MRI contrast agents / C. Barcena [et al.] // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 2224–2226.
7. New environmental non-toxic agents for preparation of core-shell magnetic nanoparticles / A. E. Chekanova [et al.] // *Mendelev Communcation*. 2009. – Vol. 19. – P. 1–4.
8. Preparation of  $ZnFe_2O_4$  nanoparticles in the template of silk-fibroin peptide and their neuro-cytocompatibility in PC12 cells / J. Liu [et al.] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2013. – Vol. 107. – P. 19–26.
9. Petrova, E. Non-agglomerated magnetic nanoparticles for biodetection, imaging and drug delivery / E. Petrova, D. Kotikov, V. Pankov // *Proc. 14th European Conf. Solid State Chem. Bordeaux*. – Paris, NISC, 2013. – P. 65.
10. Structure and magnetic properties of manganese–zinc-ferrites prepared by spray pyrolysis method / D. Kotsikau [et al.] // *Solid State Sci.* – 2015. – Vol. 39. – P. 69–73.
11. Паньков, В. В. Физико-химические процессы синтеза многокомпонентных оксидов для создания новых функциональных магнитных и проводящих материалов / В. В. Паньков // *Вестник БГУ. Сер. 2*. – 2011. – № 3. – С. 30–37.
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.
13. Liu, J. Magnetic behavior of Zn-Doped  $Fe_3O_4$  nanoparticles estimated in terms of crystal domain size / J. Liu, Y. Bin, M. Matsuo // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol. 116 (1). – P. 134–143.
14. Petrova, E. Structural characterization and magnetic properties of sol-gel derived  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  nanoparticles / E. Petrova, D. Kotsikau, Vol. Pankov // *JMMM*. – 2015. – Vol. 378. – P. 429–435.
15. Magnetic Behaviors of Mg- and Zn-Doped  $Fe_3O_4$  Nanoparticles Estimated in Terms of Crystal Domain Size, Dielectric Response, and Application of  $Fe_3O_4$ /Carbon Nanotube Composites to Anodes for Lithium Ion Batteries / Z. Lv [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119 (46). – P. 26128–26142.
16. Карпова, С. С. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO,  $Fe_2O_3$  и  $ZnFe_2O_4$  на их газочувствительность по отношению к парам этанола / С. С. Карпова и др. // *Физика и техника*. – 2013. – Т. 47 (8). – С. 1022–1026.
17. Sanpo, N. Biocompatibility of transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles / N. Sanpo [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2014. – Vol. 16. – P. 2510–2522.
18. Santos, H. M. *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications* / H. M. Santos, C. Lodeiro, J. L. Capello-Martinez // J. L. Capelo-Martinez Ed. – Wiley-VCH: Weinheim. – 2009. – P. 1–16.
19. Lvov, Y. Making aqueous nanocolloids from low soluble materials: LbL shells on nanocores. / Y. Lvov, P. Pattekari, T. Shutava // *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials* / Eds. G. Decher, J. Schlenoff. – Wiley-VCH, NY, London, 2012. – Chapter 14. – P. 151–170.

## References

1. Kotikov D. A., Pan'kov V. V., Ivanovskaia M. I., Kashevskii B. E., Kashevskii S. B., Petrova E. G., "Nanomaterials based on ferrite solid solutions for low-frequency magnetic hyperthermia of malignant tumors", *Sviridovskie chteniia : sb. st. Vyp. 8* [Sviridov Readings: collection of papers, Issue. 8], BGU, Minsk, BY, 2012, pp. 59–67.
2. Pershina A. G., Sazonov A. E., Mil'to I. V., "Use of magnetic nanoparticles in biomedicine", *Biulleten' sibirskoi meditsiny* [Bulletin of Siberia medicine], 2008, no. 2, pp. 70–78.
3. Sosnov A. V., Ivanov R. V., Balakin K. V., "Development of drug delivery systems using micro- and nanoparticles", *Kachestvennaia klinicheskaia praktika* [Good clinical practice], 2008, no. 2, pp. 4–12.
4. Yang J., Gunn J., Shivang R., Zhang M., Wang Y. A., Gao X., "Ultrasensitive detection and molecular imaging with magnetic nanoparticles", *Analyst*, 2008, vol. 133, pp. 154–160.
5. Wan J., Jiang X., Li H., Chen K., "Facile synthesis of zinc ferrite nanoparticles as non-lanthanide T1 MRI contrast agents", *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, pp. 13500–13505.
6. Barcena C., Sra A. K., Chaubey G. S., Khemthong C., Liu J. P., Gao J., "Zinc ferrite nanoparticles as MRI contrast agents", *Chemical Communications*, 2008, pp. 2224–2226.
7. Chekanova A. E., Sorkina T. V., Nikiforov V. N., Davidova G. A., "New environmental non-toxic agents for preparation of core-shell magnetic nanoparticles", *Mendelev Communication*, 2009, vol. 19, pp. 1–4.
8. Liu J., Deng M., Huang Z., Yin G., Liao X., Gu J., "Preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in the template of silk-fibroin peptide and their neuro-cytocompatibility in PC12 cells", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, vol. 107, pp. 19–26.
9. Petrova E., Kotikov D., Pankov V., "Non-agglomerated magnetic nanoparticles for biodetection, imaging and drug delivery", *14th European Conference on Solid State Chemistry, Bordeaux, 7-10 July 2013, France*, NISC, Paris, FR, 2013, p. 65.
10. Kotsikau D., Ivanovskaya M., Pankov V., Fedotova Y., "Structure and magnetic properties of manganese–zinc-ferrites prepared by spray pyrolysis method", *Solid State Sciences*, 2015, vol. 39, pp. 69–73.
11. Pan'kov V. V., "Physico-chemical processes of multicomponent oxide synthesis for development of new functional magnetic and conducting materials", *Vestnik BGU. Seriya 2* [Bulletin of the Belarusian State University. Series 2], 2011, no. 3, pp. 30–37.
12. Daigle A., Modest J., Geiler A., Gillette S., Chen Y., Geiler M., Hu B., Kim S., Stopher K., Vittoria C., Harris V. G., "Structure, morphology and magnetic properties of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites prepared by polyol and aqueous coprecipitation methods: a low-toxicity alternative to Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites", *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, no. 30, p. 305708.
13. Liu J., Bin Y., Matsuo M., "Magnetic behavior of Zn-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles estimated in terms of crystal domain size", *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, no. 1, pp. 134–143.
14. Petrova E., Kotsikau D., Pankov V., "Structural characterization and magnetic properties of sol-gel derived Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, vol. 378, pp. 429–435.
15. Lv Zh., Wang Q., Bin Yu., Huang L., Zhang R., Zhang P., Matsuo M., "Magnetic Behaviors of Mg- and Zn-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Estimated in Terms of Crystal Domain Size, Dielectric Response, and Application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Carbon Nanotube Composites to Anodes for Lithium Ion Batteries", *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, no. 46, pp. 26128–26142.
16. Karpova S. S., Moshnikov V. A., Maksimov A. I., Miakin S. V., Kazantseva N. E., "Investigation of the effect of acid-base properties of ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> surface on their gas sensitivity toward ethanol vapours", *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* [Physics and technology of semiconductors], 2013, vol. 47, no. 8, pp. 1022–1026.
17. Sanpo N., Tharajak J., Li Y., Berndt Ch. C., Wen C., Wang Ja. Y., "Biocompatibility of transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, vol. 16, no. 7, pp. 2510–2522.
18. Capello-Martinez J. L. (ed.), *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, DE, 2009.
19. Lvov Y., Pattekar P., Shutava T., "Making aqueous nanocolloids from low soluble materials: LbL shells on nanocores", in Decher G., Schlenoff J. (ed.), *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, Wiley-VCH, NY, London, UK, 2012, Chapter 14, pp. 151–170.

## Информация об авторах

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

Шутова Татьяна Геннадьевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tshutova@yahoo.com.

Ливонович Константин Сергеевич – магистр хим. наук, мл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: konstantin.livonovich@yandex.by.

## Information about the authors

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

Shutava Tatsiana Gennad'evna – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36 F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tshutova@yahoo.com.

Livanovich Kanstantsin Sergeevich – M. Sc. (Chemistry), Junior Researcher, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36 F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: konstantin.livonovich@yandex.by.

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

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

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

*Труханов Сергей Валентинович* – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by.

### Для цитирования

Синтез и функционализация поверхности магнитных наночастиц  $(\text{Mg}, \text{Zn})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  / В. В. Паньков [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 2. – С. 15–24.

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

*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.

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

*Trukhanov Sergei Valentinovich* – Ph.D. (Physics), Senior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19 P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by.

### For citation

Pankov V. V., Shutava T. G., Livanovich K. S., Kotsikau D. A., Petrova E. G., Natarov V. O., Trukhanov S. V.  $(\text{Mg}, \text{Zn})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  nanoparticles: synthesis, magnetic properties, surface functionalization. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series], 2017, no. 2, pp. 15–24. (In Russian).