

УДК 532.135, 537.622, 546.05

## МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ МРТ-ДИАГНОСТИКИ И ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ<sup>1</sup>

А. С. КОРСАКОВА<sup>1</sup>), Д. А. КОТИКОВ<sup>2</sup>), К. С. ЛИВОНОВИЧ<sup>3</sup>),  
Т. Г. ШУТОВА<sup>3</sup>), Ю. С. ГАЙДУК<sup>2</sup>), В. В. ПАНЬКОВ<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь

Методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии установлено образование однофазных твердых растворов оксида железа и оксида марганца со структурой шпинели в системе  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  ( $x = 0; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,8$ ). Максимальная намагниченность насыщения обнаружена для состава  $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$  ( $M_s = 68 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  при 300 К и  $M_s = 85 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  при 5 К), что связано с изменением катионного распределения по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам. Полученные материалы стабилизировали в виде коллоидных растворов с использованием ряда полиэлектролитов. Установлено, что лучшее стабилизирующее действие оказывал поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (PDDA) из-за особенностей его строения. Предложен способ управления магнитными свойствами магнетита путем частичного замещения входящих в его структуру ионов железа марганцем. Изменение величины намагниченности и коэрцитивной силы возможно за счет изменения степени замещения. Сравнительно высокие значения удельной намагниченности и однородность магнитных частиц по размеру могут представлять практический интерес для изготовления контрастных агентов в МРТ-диагностике.

**Ключевые слова:** наночастицы; намагниченность насыщения; контрастные агенты; МРТ-диагностика.

<sup>1</sup>Представленные в статье результаты были доложены и обсуждены на IX Международной научной конференции «Материалы и структуры современной электроники» (МССЭ-2020), проходившей 14–16 октября 2020 г. в БГУ.

### Образец цитирования:

Корсакова АС, Котиков ДА, Ливонович КС, Шутова ТГ, Гайдук ЮС, Паньков ВВ. Магнитные наночастицы для компонентов МРТ-диагностики и электронных устройств. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2021; 1:12–19.  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-12-19>

### For citation:

Korsakova AS, Kotsikau DA, Livanovich KS, Shutava TG, Haiduk YuS, Pankov VV. Magnetic nanoparticles for components of MRI diagnostics and electronic devices. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;1:12–19. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-12-19>

### Авторы:

**Алина Сергеевна Корсакова** – стажер младшего научного сотрудника лаборатории топлив, масел и кормов.  
**Дмитрий Анатольевич Котиков** – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры физической химии химического факультета.  
**Константин Сергеевич Ливонович** – младший научный сотрудник лаборатории органических композиционных материалов.  
**Татьяна Геннадьевна Шутова** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории органических композиционных материалов.  
**Юлиан Станиславович Гайдук** – научный сотрудник лаборатории физической химии конденсированных сред химического факультета.  
**Владимир Васильевич Паньков** – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры физической химии химического факультета.

### Authors:

**Alina S. Korsakova**, probationer of junior researcher at the laboratory of fuels, vegetable oils and feeds.  
[korsakova@bsu.by](mailto:korsakova@bsu.by)  
<https://orcid.org/0000-0001-8898-4726>  
**Dzmitry A. Kotsikau**, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.  
[kotsikau@bsu.by](mailto:kotsikau@bsu.by)  
<https://orcid.org/0000-0002-3318-7620>  
**Kanstantsin S. Livanovich**, junior researcher at the laboratory of organic composite materials.  
[konstantin.livonovich@yandex.by](mailto:konstantin.livonovich@yandex.by)  
<https://orcid.org/0000-0003-3083-3962>  
**Tatsiana G. Shutava**, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of organic composite materials.  
[tshutova@yachoo.com](mailto:tshutova@yachoo.com)  
<https://orcid.org/0000-0001-6601-2707>  
**Yulyan S. Haiduk**, researcher at the laboratory of physical chemistry of condensed matter, faculty of chemistry.  
[j\\_hajduk@bk.ru](mailto:j_hajduk@bk.ru)  
<https://orcid.org/0000-0003-2737-0434>  
**Vladimir V. Pankov**, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.  
[pankov@bsu.by](mailto:pankov@bsu.by)  
<https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>

## MAGNETIC NANOPARTICLES FOR COMPONENTS OF MRI DIAGNOSTICS AND ELECTRONIC DEVICES

A. S. KORSKOVA<sup>a</sup>, D. A. KOTSIKAU<sup>b</sup>, K. S. LIVANOVICH<sup>c</sup>,  
T. G. SHUTAVA<sup>a</sup>, Yu. S. HAIDUK<sup>b</sup>, V. V. PANKOV<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

<sup>b</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

<sup>c</sup>Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus,  
36 F. Skaryny Street, Minsk 220141, Belarus

Corresponding author: Yu. S. Haiduk (j\_hajduk@bk.ru)

The formation of single-phase solid solutions of iron oxide and manganese oxide with a spinel structure in  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  system ( $x = 0; 0.3; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2; 1.4; 1.8$ ) has been established by methods of X-ray phase analysis and infrared spectroscopy. The maximum saturation magnetization was found for the composition  $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$  ( $M_s = 68 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  at 300 K and  $M_s = 85 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  at 5 K), which is associated with a change in the cationic distribution over tetrahedral and octahedral voids. The materials obtained were stabilized in the form of colloidal solutions using a number of polyelectrolytes. It was found that poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) had the best stabilizing effect due to its structural features. A method for controlling the magnetic properties of magnetite by partial replacement of iron ions in the magnetite structure with manganese is proposed. Changing the magnitude of the magnetization and coercive force is possible by changing the degree of substitution. Relatively high values of specific magnetization, as well as uniformity of magnetic particles in size, can be of practical interest, for the manufacture of contrast agents in MRI diagnostics.

**Keywords:** nanoparticles; saturation magnetization; contrast agents; MRI diagnostics.

### Введение

В последние годы среди наноматериалов особый интерес представляют магнитные наночастицы (МНЧ) магнетита ( $Fe_3O_4$ ) [1], которые используются в электронике (например, как дисперсные системы для функциональных покрытий [2], материалы для радиопоглощения, хранения информации [3]) и магнитно-резонансной томографии (МРТ) [4]. Для применения в данных областях МНЧ должны обладать как можно большей намагниченностью и образовывать устойчивые суспензии в жидкой фазе. Твердые растворы с общей формулой  $Me_xFe_{3-x}O_4$  (где  $Me$  – двухзарядный катион металла), в зависимости от состава, могут иметь высокие значения намагниченности. Для образования твердого раствора замещения, когда примесный ион занимает узел кристаллической решетки, необходимо выполнение следующих условий:

- 1) заряд замещающих и замещаемых ионов должен быть одинаков, чтобы предотвратить образование точечных дефектов (катионных вакансий или катионов в межузловом пространстве);
- 2) ионные радиусы замещающих ионов по величине должны быть близки к радиусам ионов, образующих кристаллическую решетку.

Магнетит имеет кубическую гранцентрированную кристаллическую решетку, которая представляет собой плотнейшую упаковку ионов кислорода. Катионы железа при этом располагаются в двух типах пустот, образующихся при укладке анионов:  $A$  (тетраэдрические пустоты) и  $B$  (октаэдрические пустоты). По этой причине магнитные свойства твердых растворов  $Me_xFe_{3-x}O_4$  напрямую связаны с распределением катионов в кристаллической структуре. Так, магнитные моменты катионов железа, располагающихся в  $A$ -пустотах, направлены антипараллельно магнитным моментам катионов железа, находящихся в  $B$ -пустотах, поэтому имеет место эффект их компенсации. Вследствие этого введение в кристаллическую решетку магнетита катионов других металлов может изменять его магнитные характеристики [5]. В данной работе рассматриваются твердые растворы замещения  $Mn_xFe_{3-x}O_4$ , которые предположительно будут иметь большую намагниченность насыщения в сравнении с нелегированным магнетитом. Следует отметить, что шпинельная структура магнетита, легированного марганцем, может быть как кубической, так и тетрагональной в зависимости от степени замещения. Так, нелегированный магнетит  $Fe_3O_4$  относится к кубической сингонии, в то время как  $Mn_3O_4$  – к тетрагональной [6]. При переходе от  $Fe_3O_4$  к  $Mn_3O_4$  также изменяется степень обращенности: магнетит – обращенная шпинель, тогда как  $Mn_3O_4$  – нормальная шпинель. По литературным данным, структурный переход для образцов, синтезированных при комнатной температуре, наблюдается при  $1,8 < x < 1,9$  [7].

Известны разные способы получения МНЧ [1; 7–12]. Наиболее простым и удобным является метод соосаждения. Его высокая чувствительность к различным параметрам (характер осадителя, концентрация реагентов, температура синтеза, pH реакционной среды и т. д.) позволяет варьировать размер и свойства наночастиц [1; 10; 12].

Магнитно-резонансная томография – один из самых успешных неинвазивных методов клинического исследования живых организмов [13; 14]. Использование МНЧ позволяет повысить качество МРТ-изображений за счет накопления наночастиц в клетках опухоли. К недостаткам существующих агентов на основе оксида железа относятся их высокая стоимость, возникновение побочных эффектов, а также отсутствие селективности. Поэтому поиск и разработка новых специфичных контрастных агентов МРТ являются актуальной задачей.

Цель настоящей работы состоит в получении и исследовании однофазных магнитных частиц твердых растворов  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  для поиска составов с наибольшим значением намагниченности.

### Материалы и методы исследования

Твердые растворы состава  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  ( $x = 0; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,8$ ) синтезированы методом соосаждения при комнатной температуре из водных растворов неорганических солей соответствующих металлов. Исходные реагенты ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) брали в стехиометрическом соотношении ( $Fe^{3+}:Fe^{2+} = 2:1$  моль). Для части образцов стехиометрическое соотношение катионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  изменили на 5 % относительно суммарного химического количества  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ . В качестве осадителя использовали раствор NaOH, взятый с 10 % избытком по сравнению со стехиометрическим количеством. Избыточное количество NaOH подбирали таким образом, чтобы после сливания растворов значение pH реакционной смеси составляло  $\sim 11,0$ .

Наночастицы  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  стабилизировали адсорбцией на их поверхности полиэлектролитов: поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) – PDDA, хитозана 60 кДа – CH60, сополимера хитозана 60 кДа и полиэтиленгликоля 5 кДа ( $\chi = 0,15$ ) – CH60-PEG, сополимера хитозана 60 кДа и декстрана 6 кДа ( $\chi = 0,15$ ) – CH60-DEX, где  $\chi$  – степень замещения аминогрупп хитозана.

Для нанесения полиэлектролитных слоев на наночастицы смешивали 1 мл золя  $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$  с концентрацией 22,4 мг/мл, 18 мл дистиллированной воды и 1 мл водного раствора полиэлектролита с концентрацией 10 мг/мл. Наночастицы, покрытые слоем полиэлектролита, выделяли из раствора магнитной декантацией.

Исследования структуры полученных образцов проводились с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 (НПП «Буревестник», Россия) в  $CoK_{\alpha}$ -излучении (1,78897 Å), просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ-микроскопе LEO 900E (Carl Zeiss, Германия), ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet Avatar 330 (Thermo Fisher Scientific, США). Средний гидродинамический диаметр по светорассеянию ( $Z_{av}$ ), среднечисловой диаметр ( $d_{HD}$ ) и индекс полидисперсности (PDI) наночастиц определяли на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, США).

Для исследования магнитных характеристик использовался вибрационный магнетометр Cryogen Free Measurement System (Cryogenic Ltd., Япония), на котором были записаны петли гистерезиса при 5 и 300 К в поле с максимальной индукцией 8 Тл. Сравнение магнитных свойств полученных образцов проводилось путем сопоставления величин их намагниченности насыщения.

### Результаты и их обсуждение

Установлено, что все синтезированные составы  $Mn_xFe_{3-x}O_4$ , как и магнетит, имеют структуру кубической шпинели. Рентгенограммы образцов представлены на рис. 1. Наличие широких рефлексов дифракционных отражений может быть обусловлено наноразмерным состоянием частиц и (или) малой степенью кристалличности. На основании данных рентгеноструктурного анализа (табл. 1) установлено, что с увеличением степени замещения линейно возрастает как значение параметра кристаллической решетки  $a$ , так и объем элементарной ячейки  $V$ , поскольку ионный радиус  $Mn^{2+}$  превышает ионные радиусы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  вне зависимости от координационного окружения. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния)  $d$  с увеличением степени замещения возрастает нелинейно. Разница в размерах может свидетельствовать о различной скорости протекания гидролиза  $Mn(OH)_2$  и  $Fe(OH)_2$ . Плотность дислокаций и количество микронапряжений в твердых растворах уменьшаются также нелинейно. Известно, что микронапряжения играют ключевую роль в росте кристаллов. Они предотвращают процесс роста кристаллов и тем самым влияют на размер образующихся частиц.

Данные ИК-спектроскопии, представленные на рис. 2, подтверждают формирование шпинельной структуры для всех составов  $Mn_xFe_{3-x}O_4$ . Об этом свидетельствует наличие полос поглощения 425; 591; 624  $cm^{-1}$ , связанных с валентными колебаниями Fe—O ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в октаэдрических по-

зициях и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических позициях. Установлено, что характеристические частоты  $\nu_1$  ( $\approx 560 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_2$  ( $\approx 430 \text{ см}^{-1}$ ), относящиеся к валентным колебаниям  $\text{Me}-\text{O}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях, смещаются в область меньших частот при введении катионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Это обусловлено наличием комбинированных полос колебаний валентных связей  $\text{Fe}-\text{O}$  в октаэдрических позициях с ионами  $\text{Mn}^{2+}$  в ближайшем координационном окружении  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Mn}$ , что в конечном итоге приводит к увеличению длины связи ( $l_{\text{Mn}-\text{O}} > l_{\text{Fe}-\text{O}}$ ) и изменению значения силовой постоянной.

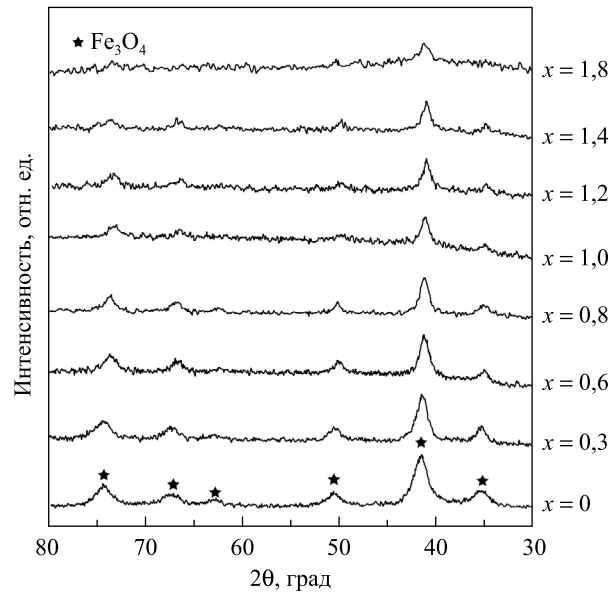


Рис. 1. Спектры РФА порошков  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 1,8$ ).  
Для наглядности спектры смещены по вертикали

Fig. 1. XRD spectra of  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  powders ( $0 < x < 1.8$ ).  
For clarity spectra are displaced vertically

Таблица 1

Рентгеноструктурные  
характеристики твердых растворов  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Table 1

X-ray structural characteristics of  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  solid solutions

$x$	$a$ , Å	$V$ , мкм <sup>3</sup>	$d$ , нм	$\delta$ , дисл/см <sup>2</sup>	$d_x$ , г/см <sup>3</sup>	$\varepsilon \cdot 10^3$
0	8,377	588	6	317	5,23	7,2
0,3	8,407	594	8	158	5,17	5,1
0,6	8,424	598	9	137	5,13	4,7
0,8	8,430	599	8	156	5,12	5,1
1,0	8,443	602	8	152	5,09	5,0
1,2	8,439	601	10	105	5,10	4,2
1,4	8,461	606	12	71	5,05	3,6

Примечание.  $a$  – параметр кубической кристаллической решетки;  $V$  – объем элементарной ячейки;  $d$  – размер областей когерентного рассеяния;  $\delta$  – плотность дислокаций;  $d_x$  – рентгеновская плотность;  $\varepsilon$  – микронапряжения кристаллической решетки; дисл/см<sup>2</sup> – число дислокаций на 1 см<sup>2</sup>.

Наночастицы, полученные методом соосаждения при комнатной температуре, имеют форму, близкую к сферической. Средний размер кристаллитов для  $\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$  составляет 9 нм, для  $\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$  – 11 нм, для  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  – 15 нм. Полученные результаты хорошо согласуются со средними размерами, рассчитанными по рентгенограммам соответствующих образцов.

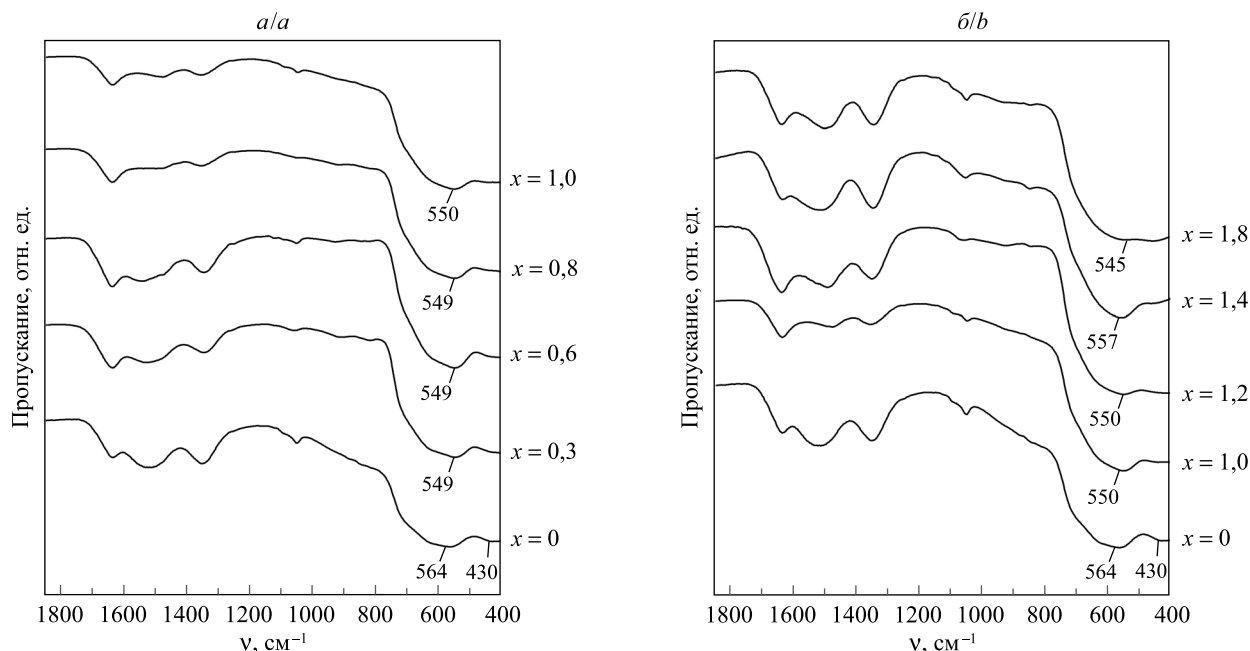


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров твердых растворов  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  ( $0 < x < 1,8$ ).  
 Для наглядности спектры смещены по вертикали

Fig. 2. Fragments of IR spectra of  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  solid solutions ( $0 < x < 1.8$ ).  
 For clarity spectra are displaced vertically

Как было отмечено выше, для твердых растворов со структурой шпинели магнитные моменты катионов, располагающихся в  $A$ -пустотах, направлены антипараллельно магнитным моментам катионов, находящихся в  $B$ -пустотах, и между ними устанавливается суперобменное взаимодействие. Общая же намагниченность материала  $M_s$  будет определяться избыточными по сравнению с  $A$ -подрешеткой катионами в  $B$ -подрешетке. Величина магнитного момента для иона  $Mn^{2+}$  ( $5 \mu_B$ ) с пятью неспаренными электронами больше, чем аналогичная величина для иона  $Fe^{2+}$  ( $4 \mu_B$ ), поэтому при замене ионов  $Fe^{2+}$  на  $Mn^{2+}$  должно происходить увеличение  $M_s$ . Экспериментальные данные зависимости намагниченности насыщения твердых растворов  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  от степени замещения приведены на рис. 3. Снижение  $M_s$  можно объяснить тем, что до некоторого значения ионы  $Mn^{2+}$  преимущественно распределяются по  $A$ -пустотам, а при дальнейшем увеличении их количества начинают занимать  $B$ -пустоты, что и приводит к уменьшению величины  $M_s$ . Отметим, что кривые намагничивания и размагничивания при комнатной температуре практически совпадают. Отсутствие заметного гистерезиса и коэрцитивной силы свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии частиц.

Применение магнитных частиц в водных средах ограничено их стабильностью. Золи стабилизированных гидроксид-ионами МНЧ были устойчивыми независимо от состава и не коагулировали продолжительное время. Однако для применения в биомедицине МНЧ должны быть устойчивы в физиологическом растворе при pH 7,0. Для состава  $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$  эффективность стабилизации была оценена путем адсорбции на поверхности частиц полиэлектролитов с различной плотностью заряда (PDDA и СН60), а также привитых сополимеров СН60 с полиэтиленгликолем и декстраном со степенью замещения  $\chi = 0,15$ .

В воде при pH 7,0 частицы  $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$  представлены различными фракциями, поскольку после уменьшения pH ранее стабилизированные гидроксид-ионами МНЧ начинают агломерировать. На кривой распределения частиц по размерам (рис. 4) имеются два пика: узкий при 78,8 нм и несимметричный широкий с максимумом 227,9 нм. Первый из них, по-видимому, соответствует гидратированным индивидуальным частицам  $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ , второй – их агрегатам.

Все используемые полиэлектролиты успешно стабилизируют МНЧ в водных растворах. Для покрытых полиэлектролитами частиц снижаются величины  $Z_{av}$  и PdI по сравнению с исходными золями (табл. 2). Для PDDA на кривой распределения по размерам характерно наличие одного узкого пика (см. рис. 4). В образцах, стабилизированных СН60, присутствует незначительное количество частиц большого диаметра, что приводит к высоким значениям  $Z_{av}$  и PdI. В случае частиц, стабилизированных СН60-PEG, в растворе содержится небольшая доля агрегатов со средним диаметром 141,8 нм, а СН60-DEX стабилизирует преимущественно агрегаты с диаметром 190 нм, состоящие из малого числа наночастиц.

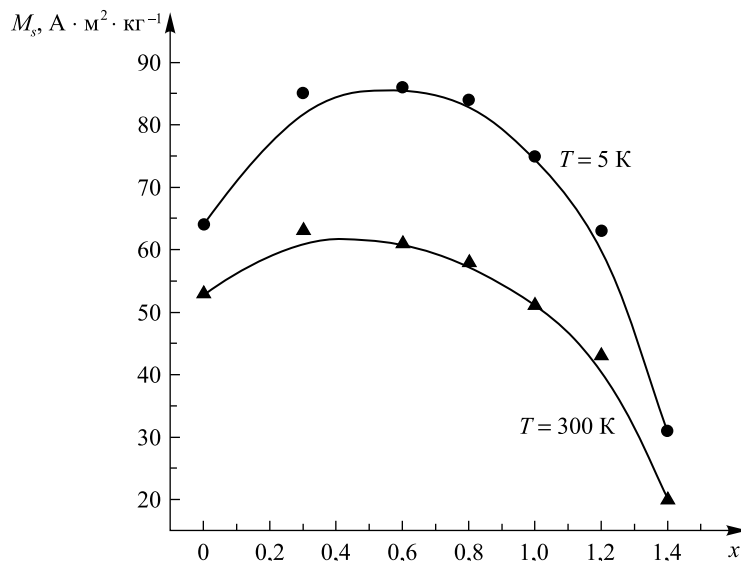


Рис. 3. Зависимость намагниченности насыщения  $M_{s, Fe_{3-x}O_4}$  ( $0 < x < 1,4$ ) при 5 и 300 К от степени замещения  $x$

Fig. 3. Dependence of the saturation magnetization of  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  ( $0 < x < 1.4$ ) at 5 and 300 K on the degree of substitution  $x$

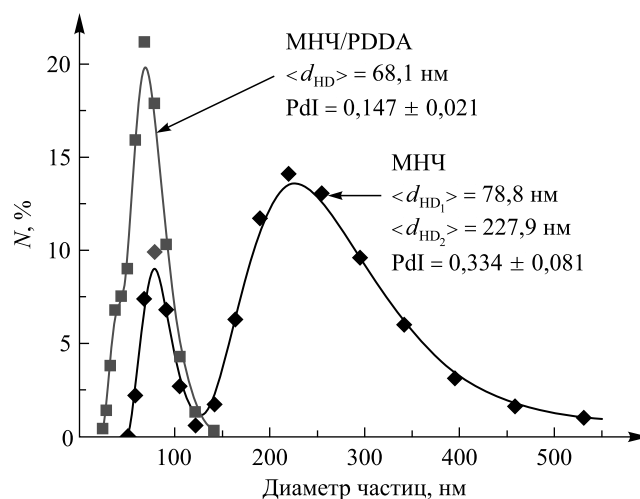


Рис. 4. Распределение по размерам частиц  $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$  и  $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4/PDDA$

Fig. 4. Particle size distribution of  $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$  and  $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4/PDDA$

Таблица 2

Сравнение гидродинамического диаметра и индексов полидисперсности наночастиц  $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ , стабилизированных полиэлектролитами

Table 2

Comparison of the hydrodynamic diameter and polydispersity indices of  $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$  nanoparticles stabilized by polyelectrolytes

Состав	$Z_{av}$ , нм	$d_{HD}$ , нм	PdI
$Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$	$400,6 \pm 10,7$	78,8 сл. 227,9	$0,334 \pm 0,081$
$Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4/PDDA$	$86,4 \pm 0,8$	68,1	$0,153 \pm 0,021$

Окончание табл. 2  
Ending table 2

Состав	$Z_{av}$ , нм	$d_{HD}$ , нм	PdI
Mn <sub>0,3</sub> Fe <sub>2,7</sub> O <sub>4</sub> /CH60	195,5 ± 1,3	78,8	0,294 ± 0,032
Mn <sub>0,3</sub> Fe <sub>2,7</sub> O <sub>4</sub> /CH60-PEG	220,5 ± 3,4	68,1 141,8 сл.	0,241 ± 0,021
Mn <sub>0,3</sub> Fe <sub>2,7</sub> O <sub>4</sub> /CH60-DEX	214,3 ± 1,3	190,1	0,178 ± 0,033

Примечание. Обозначение интенсивности: сл. – слабая.

Таким образом, для стабилизации Mn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub> предпочтительнее использовать PDDA, поскольку он позволяет получить частицы с наименьшими значениями  $Z_{av}$  (86,4 нм) и PdI (0,153). Поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) является сильным полиэлектролитом с высокой плотностью заряда, полностью ионизированным в широком диапазоне значений pH, а аминогруппы слабого полиэлектролита хитозана (pK<sub>a</sub> ~6,0) и его сополимеров при pH 7,0 ионизированы слабо [15]. При адсорбции на поверхности частиц хитозан или его сополимеры образуют многочисленные петли и хвосты, не связанные с поверхностью из-за отсутствия на них заряда, что увеличивает вероятность их адсорбции на соседних частицах и приводит к образованию агрегатов.

### Заключение

Разработаны условия синтеза, позволяющие получать однофазные наночастицы магнетита, легированного марганцем при комнатной температуре и атмосферном давлении, со структурой кубической шпинели в диапазоне  $x$  от 0 до 1,4. Установлено, что изменение намагниченности насыщения с увеличением содержания оксида марганца в твердом растворе носит нелинейный характер. Это связано с перераспределением катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. Минимальный размер наночастиц (9 нм) характерен для состава Mn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub>, который обладает максимальным значением намагниченности насыщения (68 А · м<sup>2</sup> · кг<sup>-1</sup> при 300 К и 85 А · м<sup>2</sup> · кг<sup>-1</sup> при 5 К). Нанесение полиэлектролитных оболочек на частицы твердого раствора Mn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub> позволило получить стабильные золи. Лучший стабилизирующий эффект наблюдался при покрытии МНЧ поли(диаллилдиметиламмоний хлоридом), при этом гидродинамический диаметр частиц составил (86,4 ± 0,8) нм.

### Библиографические ссылки

1. Губин СГ, Кокшаров ЮА, Хомутов ГБ, Юрков ГЮ. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005;74(6):539–574.
2. Skumryev V, Stoyanov S, Zhang Y, Hadjipanayis G, Givord D, Nogués J. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature*. 2003;423(6942):850–853. DOI: 10.1038/nature01687.
3. Першина АГ, Сазонов АЭ, Мильто ИВ. Использование магнитных наночастиц в биомедицине. *Бюллетень сибирской медицины*. 2008;7(2):70–78. DOI: 10.20538/1682-0363-2008-2-70-78.
4. Galvão WS, Neto DMA, Freire RM, Fechine RBA. Super-paramagnetic nanoparticles with spinel structure: a review of synthesis and biomedical applications. *Solid State Phenomena*. 2016;241(1):139–176. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.241.139.
5. Вест А. *Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 1*. Кауль АР, Куценко ИБ, переводчики. Москва: Мир; 1988. 558 с.
6. Mason B. Mineralogical aspects of the system FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MnO—Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. 1943;65(2):97–180. DOI: 10.1080/11035894309447142.
7. Гареев КГ, Лучинин ВВ, Мошников ВА. Магнитные наноматериалы, получаемые химическими методами. *Биотехносфера*. 2013;5(29):2–13.
8. Lu A-H, Salabas EL, Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007;46(8):1222–1244. DOI: 10.1002/anie.200602866.
9. Gupta AK, Naregalkar RR, Vaidya VD, Gupta M. Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications. *Nanomedicine*. 2007;2(1):23–39. DOI: 10.2217/17435889.2.1.23.
10. Mathew DS, Juang R-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in micro-emulsions. *Chemical Engineering Journal*. 2007;129(1–3):51–65. DOI: 10.1016/j.cej.2006.11.001.
11. Al-Rashdi KS, Widatallah H, Al Ma'Mari F, Cespedes O, Elzain M, Al-Rawas A, et al. Structural and Mössbauer studies of nanocrystalline Mn<sup>2+</sup>-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles. *Hyperfine Interactions*. 2018;239(1):1–11. DOI: 10.1007/S10751-017-1476-9.
12. Modaresi N, Afzalzadeh R, Aslibeiki B, Kameli P. Competition between the impact of cation distribution and crystallite size on properties of Mn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized at room temperature. *Ceramics International*. 2017;43(17):15381–15391. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2017.08.079.
13. Fannin PC. Measurement of the Neel relaxation of magnetic particles in the frequency range 1 kHz to 160 MHz. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1991;24(1):76–77. DOI: 10.1088/0022-3727/24/1/013.

14. Bulte JWM, Kraitchman DL. Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging. *NMR in Biomedicine*. 2004; 17(1):484–499. DOI: 10.1002/nbm.924.
15. Picart C, Schneider A, Etienne O, Mutterer J, Schaaf P, Egles C, et al. Controlled degradability of polysaccharide multilayer films *in vitro* and *in vivo*. *Advanced Functional Materials*. 2005;15(11):1771–1780. DOI: 10.1002/adfm.200400588.

## References

1. Gubin CG, Koksharov YuA, Khomutov GB, Yurkov GYu. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Uspekhi khimii*. 2005;74(6):539–574. Russian.
2. Skumryev V, Stoyanov S, Zhang Y, Hadjipanayis G, Givord D, Nogués J. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature*. 2003;423(6942):850–853. DOI: 10.1038/nature01687.
3. Pershina AG, Sazonov AE, Milto IV. Application of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Bulletin of Siberian Medicine*. 2008;7(2):70–78. Russian. DOI: 10.20538/1682-0363-2008-2-70-78.
4. Galvão WS, Neto DMA, Freire RM, Fechine RBA. Super-paramagnetic nanoparticles with spinel structure: a review of synthesis and biomedical applications. *Solid State Phenomena*. 2016;241(1):139–176. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.241.139.
5. West AR. *Solid state chemistry and its applications. Part 1*. New York: John Wiley & Sons; 1984. 734 p.  
Russian edition: West A. *Khimiya tverdogo tela. Teoriya i prilozheniya. Chast' 1*. Kaul' AR, Kutsenko IB, translators. Moscow: Mir; 1988. 558 p.
6. Mason B. Mineralogical aspects of the system FeO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — MnO — Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. 1943;65(2):97–180. DOI: 10.1080/11035894309447142.
7. Gareev KG, Luchinin VV, Moshnikov VA. Magnetic nanomaterials obtained by chemical methods. *Biotekhnosfera*. 2013;5(29): 2–13. Russian.
8. Lu A-H, Salabas EL, Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007;46(8):1222–1244. DOI: 10.1002/anie.200602866.
9. Gupta AK, Naregalkar RR, Vaidya VD, Gupta M. Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications. *Nanomedicine*. 2007;2(1):23–39. DOI: 10.2217/17435889.2.1.23.
10. Mathew DS, Juang R-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*. 2007;129(1–3):51–65. DOI: 10.1016/j.cej.2006.11.001.
11. Al-Rashdi KS, Widadallah H, Al Ma'Mari F, Cespedes O, Elzain M, Al-Rawas A, et al. Structural and Mössbauer studies of nanocrystalline Mn<sup>2+</sup>-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles. *Hyperfine Interactions*. 2018;239(1):1–11. DOI: 10.1007/S10751-017-1476-9.
12. Modaresi N, Afzalzadeh R, Aslibeiki B, Kameli P. Competition between the impact of cation distribution and crystallite size on properties of Mn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized at room temperature. *Ceramics International*. 2017;43(17):15381–15391. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2017.08.079.
13. Fannin PC. Measurement of the Neel relaxation of magnetic particles in the frequency range 1 kHz to 160 MHz. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1991;24(1):76–77. DOI: 10.1088/0022-3727/24/1/013.
14. Bulte JWM, Kraitchman DL. Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging. *NMR in Biomedicine*. 2004; 17(1):484–499. DOI: 10.1002/nbm.924.
15. Picart C, Schneider A, Etienne O, Mutterer J, Schaaf P, Egles C, et al. Controlled degradability of polysaccharide multilayer films *in vitro* and *in vivo*. *Advanced Functional Materials*. 2005;15(11):1771–1780. DOI: 10.1002/adfm.200400588.

Статья поступила в редакцию 12.11.2020.  
Received by editorial board 12.11.2020.