

УДК 544.163;544.77;541.67;539.216.1

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕРМОЛИЗА РАСПЫЛЕННЫХ СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКРИСТАЛЛИЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ

Е. Г. ПЕТРОВА<sup>1)</sup>, Я. А. ШАВШУКОВА<sup>1)</sup>, Д. А. КОТИКОВ<sup>1)</sup>,  
К. И. ЯНУШКЕВИЧ<sup>2)</sup>, К. В. ЛАЗНЕВ<sup>3)</sup>, В. В. ПАНЬКОВ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси,  
ул. Петруся Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь

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

Термическая обработка магнитных наночастиц ферритов в матрице NaCl позволяет повысить их удельную намагниченность с сохранением наноразмерности. Методом распылительной сушки водных суспензий гидроксидов в присутствии NaCl получали композиционные материалы на основе смешанных ферритов  $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , которые затем подвергали обжигу в диапазоне 300–900 °С. Микроструктуру и фазовый состав наночастиц до и после обжига исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии. Магнитные свойства наночастиц оценивали с использованием пондеромоторного метода измерения удельной намагниченности при комнатной температуре в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл. Установлено, что рост температуры обжига вплоть до 900 °С приводит к увеличению удельной намагниченности ферритов – с 32,79 до 91,3  $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  ( $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) и с 2,76 до 22,31  $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  ( $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) – за счет процессов рекристаллизации и увеличения степени кристалличности структуры. При этом благодаря изолирующей прослойке NaCl размеры частиц увеличиваются незначительно (от ~10 нм без обжига до ~60 нм после обжига при 900 °С).

**Ключевые слова:** магнитные наночастицы; ферриты-шпинели; сушка распылением; кристалличность; термообработка.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17МС-016).

### Образец цитирования:

Петрова ЕГ, Шавшукова ЯА, Котиков ДА, Янушкевич КИ, Лазнев КВ, Паньков ВВ. Применение метода термолитиза распыленных суспензий для получения высококристаллических наночастиц ферритов-шпинелей. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;1:14–21.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-14-21>

### For citation:

Petrova EG, Shavshukova YaA, Kotsikau DA, Yanushkevich KI, Laznev KV, Pankov VV. Thermolysis of sprayed suspensions for obtaining highly spinel ferrite nanoparticles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;1:14–21. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-14-21>

### Авторы:

**Елена Геннадьевна Петрова** – ассистент кафедры физической химии химического факультета.

**Яна Андреевна Шавшукова** – студентка химического факультета. Научный руководитель – В. В. Паньков.

**Дмитрий Анатольевич Котиков** – кандидат химических наук; доцент кафедры физической химии химического факультета.

**Казимир Иосифович Янушкевич** – доктор физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов.

**Константин Владимирович Лазнев** – аспирант лаборатории органических композиционных материалов. Научный руководитель – академик В. Е. Агабеков.

**Владимир Васильевич Паньков** – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой физической химии химического факультета.

### Authors:

**Elena G. Petrova**, assistant at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

[petrovaeg@bsu.by](mailto:petrovaeg@bsu.by)

**Yana A. Shavshukova**, student at the faculty of chemistry.

[shavshukova.yana@mail.ru](mailto:shavshukova.yana@mail.ru)

**Dmitry A. Kotsikau**, PhD (chemistry); associate professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

[kotsikau@bsu.by](mailto:kotsikau@bsu.by)

**Kazimir I. Yanushkevich**, doctor of science (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of magnetic material physics.

[kazimir@iftip.bas-net.by](mailto:kazimir@iftip.bas-net.by)

**Konstantin V. Laznev**, postgraduate student at the laboratory of organic composite materials.

[kvlaznev@mail.ru](mailto:kvlaznev@mail.ru)

**Vladimir V. Pankov**, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

[pankov@bsu.by](mailto:pankov@bsu.by)

THERMOLYSIS OF SPRAYED SUSPENSIONS FOR OBTAINING  
HIGHLY SPINEL FERRITE NANOPARTICLESE. G. PETROVA<sup>a</sup>, Ya. A. SHAVSHUKOVA<sup>a</sup>, D. A. KOTSIKAU<sup>a</sup>,  
K. I. YANUSHKEVICH<sup>b</sup>, K. V. LAZNEV<sup>c</sup>, V. V. PANKOV<sup>a</sup><sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus<sup>b</sup>Scientific and Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus,  
19 P. Broŭki Street, Minsk 220072, 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: E. G. Petrova (petrovaeg@bsu.by)

Thermal treatment of ferrite magnetic nanoparticles in NaCl matrix gives an opportunity to increase their specific magnetization with preservation of nanoscale size. Composite materials based on mixed ferrites  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  were synthesized by spray-drying of aqueous suspensions in presence of NaCl and annealed at 300–900 °C. The microstructure and phase composition of nanoparticles before and after annealing were studied by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), X-ray diffraction analysis and IR spectroscopy. The magnetic properties of nanoparticles were estimated using a ponderomotive method of measuring the specific magnetization at room temperature in a magnetic field with an induction of 0.86 T. The increase of the annealing temperature up to 900 °C was established to lead to the increase in the specific magnetization of ferrites – from 32.79 to 91.3 emu/g ( $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) and from 2.76 to 22.31 emu/g ( $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) due to recrystallization processes and increase of crystallinity degree of the ferrites. Due to the NaCl insulating layer, the particle size increases just slightly (from ~10 nm before annealing to ~60 nm after annealing at 900 °C). This method is effective for substantial increase in specific magnetization of ferrite nanoparticles with preservation of their nanoscale size.

**Key words:** magnetic nanoparticles; spinel ferrites; spray-drying; crystallinity; heat treatment.

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

## Введение

Магнитные наночастицы на основе шпинельных ферритов широко применяются в качестве материалов для магнитной гипертермии, магнитной сепарации биомолекул, контрастирования изображений в магнитнорезонансной томографии, в качестве сенсорных материалов, при записи данных и др. [1–3]. Для большинства указанных областей желательным является использование материалов с максимальным значением удельной намагниченности. Разнообразие существующих методов синтеза наночастиц, а также возможность выбора легирующих металлов позволяют получать материалы с оптимальными для конкретного применения магнитными характеристиками [4–6]. Однако общей проблемой наноразмерных магнитных материалов является тот факт, что величина их удельной намагниченности, как правило, существенно меньше, чем в случае массивных материалов. Это объясняется нарушением магнитного порядка в приповерхностном слое частиц. В нем магнитные моменты магнитоактивных атомов зачастую ведут себя так же, как в спиновых стеклах [7]. Как правило, толщина такого «магнитомертвого» слоя составляет около 1 нм. При размере частиц в несколько нанометров это может обусловить намагниченность насыщения в несколько раз меньшую, чем для объемного аналога, поскольку более половины всех составляющих наночастицу атомов находится в приповерхностном слое. Для того чтобы снизить вклад поверхностного слоя в величину удельной намагниченности материала, обычно используется обработка при повышенных температурах. Однако проведение обжига наноразмерных частиц приводит к их агрегации и существенному увеличению размеров [8]. Поэтому актуален вопрос разработки метода, позволяющего повысить степень упорядоченности кристаллической структуры ферритовых частиц с сохранением их наноразмерности.

Ранее предложенный метод пиролиза аэрозолей в присутствии инертного компонента позволяет получать изолированные друг от друга частицы в матрицах растворимых неорганических солей [9; 10]. В данной работе аналогичный подход используется для получения неагломерированных наночастиц смешанных ферритов  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в целях увеличения их кристалличности при последующем термолизе. Проведение термообработки наночастиц, распределенных в матрице NaCl, позволяет добиться необходимого упорядочения кристаллической структуры без существенного роста размеров частиц. В отличие от упомянутого выше метода аэрозольного пиролиза получение композита феррит—NaCl проводили методом низкотемпературной распылительной сушки суспензий наночастиц.

К преимуществам данного подхода относится его высокая производительность и меньшая, чем в случае высокотемпературного пиролиза аэрозолей, энергозатратность [11; 12].

### Методика эксперимента

**Синтез наночастиц методом распылительной сушки.** Суспензии наночастиц смешанных ферритов получали методом соосаждения из растворов нитратов соответствующих солей. Готовили раствор, содержащий взятые в стехиометрическом соотношении  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  либо  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Затем проводили осаждение при комнатной температуре, используя в качестве осадителя концентрированный раствор  $\text{NaOH}$ , взятый в 10 % избытке. Полученную суспензию нагревали до  $90^\circ\text{C}$  и выдерживали 1 ч при постоянном перемешивании. Избыток щелочи удаляли, промывая суспензию дистиллированной водой методом магнитной декантации. Затем вносили  $\text{NaCl}$  в массовом отношении к ферриту 5 : 1 и выполняли распылительную сушку при температуре  $220^\circ\text{C}$ . Распыление проводили с использованием установки Labultima-222 Advanced Laboratory Spray Dryer (Индия) с воздухом в качестве газа-носителя. Продукты распыления, представляющие собой наночастицы феррита в матрице  $\text{NaCl}$ , подвергали термообработке в течение 1 ч на воздухе при температурах  $300\text{--}900^\circ\text{C}$ . Затем полученные порошки промывали методом магнитной декантации и высушивали на воздухе при  $60^\circ\text{C}$ .

**Методы исследования.** Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение) в интервале  $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ . Для оценки степени кристалличности образцов пользовались соотношением

$$\left(1 - \frac{I_{\text{фон}}}{I_{311}}\right) \cdot 100\%,$$

где  $I_{311}$  – интенсивность рефлекса шпинели, соответствующего кристаллографическому направлению 311;  $I_{\text{фон}}$  – интенсивность фоновой линии рентгенограммы.

Размер  $D$  областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где константа  $k$  – коэффициент формы, принимаемый равным 0,9;  $\lambda$  – длина волны рентгеновских лучей ( $1,7889 \text{ \AA}$  для  $\text{CoK}_\alpha$ );  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте;  $\theta$  – угол Брэгга.

Плотность дислокаций  $\delta$  (число линий на  $1 \text{ м}^2$ ) оценивали по формуле

$$\delta = \frac{1}{D^2}.$$

Для расчета микронапряжений решетки  $\varepsilon$  применяли выражение [13]

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4}.$$

Размер и морфологию частиц изучали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) с использованием микроскопов LEO-906E, JOEL EM100 CX и LEO-1420. ИК-спектры образцов записывали на спектрометре Thermo Nicolet Avatar 330 в области  $\nu = 4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ . Для измерения удельной намагниченности материалов в магнитном поле с индукцией  $0,86 \text{ Тл}$  применялась сертифицированная автоматизированная установка определения магнитных свойств [14].

### Результаты и их обсуждение

Низкотемпературную распылительную сушку суспензий наночастиц, содержащую  $\text{NaCl}$ , проводили на воздухе при температуре  $220^\circ\text{C}$ . В указанных условиях происходит полное удаление жидкости с образованием полых сферических агломератов, представляющих собой отдельные наночастицы в матрице  $\text{NaCl}$  (рис. 1). Размер таких сфер как для магний-цинкового, так и для кобальт-цинкового феррита составляет  $1\text{--}5 \text{ мкм}$  и определяется концентрацией распыляемой суспензии и скоростью газа-носителя, а не составом феррита.

Присутствие в продуктах распыления  $\text{NaCl}$  эффективно препятствует агломерации и спеканию наночастиц при последующем обжиге вплоть до температуры  $900^\circ\text{C}$ . На рис. 2 представлены ПЭМ-снимки, иллюстрирующие увеличение размеров наночастиц в ходе обжига при различных температу-

рах. Для полученных в процессе соосаждения наночастиц характерна форма, близкая к сферической, и размеры, не превышающие 10 нм. Проведение обжига при температурах 300–900 °С способствует упорядочению структуры и рекристаллизации, что сопровождается увеличением размера наночастиц. Для частиц, подвергнутых термообработке при 900 °С, характерно появление огранки, а их средний размер составляет 50–70 нм.

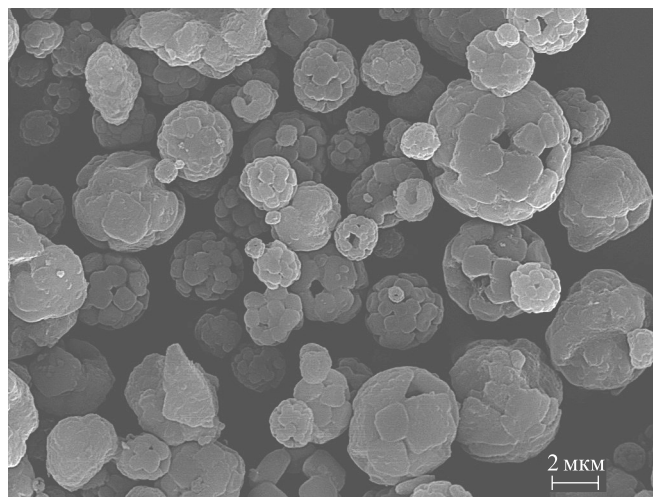


Рис. 1. СЭМ-изображение продукта распылительной сушки суспензии наночастиц  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  в присутствии NaCl  
Fig. 1. SEM image of  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  nanoparticle suspension spray-dried in presence of NaCl

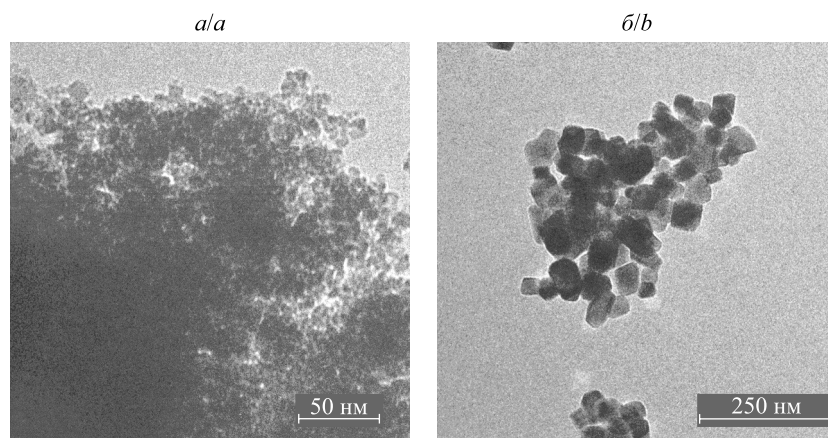


Рис. 2. ПЭМ-изображения наночастиц  $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$  до обжига (а) и после обжига при 900 °С и отмывки (б)  
Fig. 2. TEM images of washed  $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$  nanoparticles before annealing (a) and after annealing at 900 °C (b)

Отсутствие для обеих систем побочных процессов, приводящих к формированию примесных фаз в ходе обжига, подтверждено результатами рентгенофазового анализа (рис. 3). Все рефлексы, наблюдающиеся для кобальт-цинкового и магний-цинкового ферритов, соответствуют формированию шпинельной структуры. Однако при температуре обжига до 500 °С полученные ферриты закристаллизованы слабо, и их структура близка к аморфной. При повышении температуры до 900 °С интенсивность пиков на рентгенограммах увеличивается, а их ширина уменьшается. Это связано с процессами частичной перекристаллизации и упорядочения кристаллической структуры ферритов, а также с ростом полученных частиц. Формирующаяся при 900 °С фаза является хорошо закристаллизованной, с узкими пиками высокой интенсивности.

На основании полученных рентгенограмм были рассчитаны основные структурные параметры наночастиц ферритов: постоянная решетки  $a$ , размер  $D$ , плотность дислокаций  $\delta$ , микронапряжения решетки  $\epsilon$ , рентгеновская плотность  $d_x$  и степень кристалличности (табл. 1).

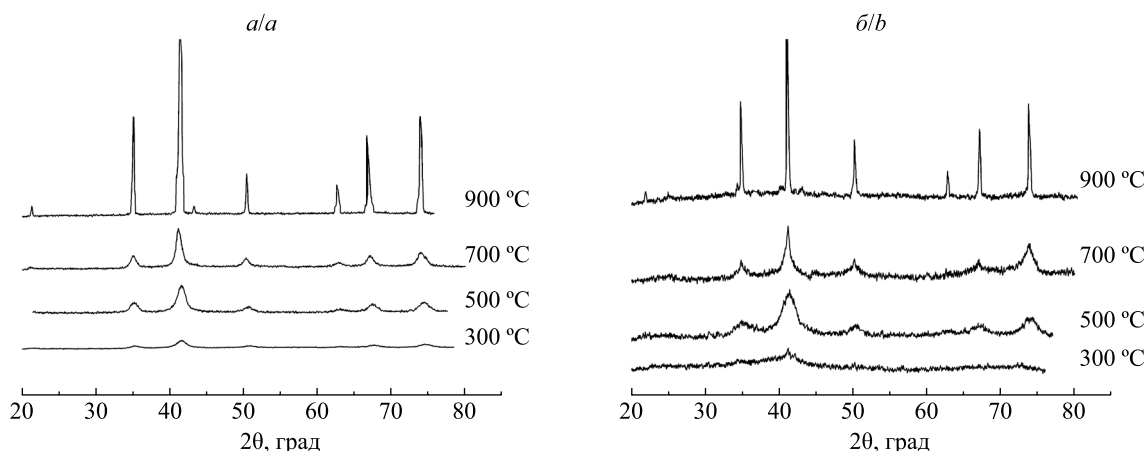


Рис. 3. Рентгенограммы порошкообразных ферритов, обожженных при различных температурах:  
а –  $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; б –  $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ferrite powders annealed at different temperatures:  
а –  $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; б –  $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Таблица 1

**Структурные параметры наноразмерных ферритов,  
обожженных при различных температурах**

Table 1

**Structural parameters of nanosized ferrites  
annealed at different temperatures**

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$D, \text{нм}$	$\delta \cdot 10^2, \text{нм}^{-2}$	$\varepsilon \cdot 10^3$	$d_x, \text{г/см}^3$	Степень кристалличности, %
$\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$						
300	8,344	5,54	3,26	7,3	5,42	87,2
500	8,355	6,74	2,20	6,0	5,40	90,4
700	8,406	8,01	1,56	5,0	5,30	91,73
900	8,406	30,91	0,10	1,3	5,30	98,76
$\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$						
300	8,429	3,73	0,72	10,79	4,57	66,17
500	8,408	4,46	0,50	9,02	4,61	82,05
700	8,437	10,60	0,09	3,80	4,56	72,92
900	8,420	34,23	0,01	1,18	4,59	89,62

В случае кобальт-цинкового феррита с ростом температуры обжига наблюдается увеличение постоянной решетки, что связано, по-видимому, с перераспределением катионов между подрешетками шпинели. Так, ионные радиусы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  составляют 0,078; 0,088 и 0,060 нм соответственно. За счет увеличения постоянной решетки с ростом температуры обжига закономерно снижается величина рентгеновской плотности феррита. С увеличением температуры также уменьшаются плотность дислокаций и микронапряжения решетки, а степень кристалличности, напротив, возрастает. Другими словами, снижается дефектность и повышается упорядоченность кристаллической структуры. Рост размеров ОКР объясняется увеличением частиц за счет спекания и рекристаллизации в ходе термообработки. При этом даже в случае обжига при 900 °C средняя величина ОКР не превышает 40 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ.

Для магний-цинкового феррита зависимость величины постоянной решетки от температуры обработки имеет сложный характер. В общем случае при повышении температуры обжига указанная величина снижается. Это можно объяснить тем, что структура полученного в ходе соосаждения феррита сильно разупорядочена и практически аморфна даже при обжиге при 300 °C (рис. 3). С ростом температуры обработки происходит снижение дефектности и упорядочение структуры, сопровождающееся уменьшением постоянной решетки. С дальнейшим увеличением температуры обжига до 700 °C усиливается роль процессов перераспределения катионов между подрешетками, и величина

постоянной решетки возрастает. Аналогичная ситуация описана в литературе для кобальт-цинкового феррита, полученного методом соосаждения [15]. Так же как и для кобальт-цинкового феррита, в случае магний-цинкового наблюдается снижение плотности дислокаций и микронапряжений решетки с ростом температуры обжига, степень кристалличности при этом увеличивается. Максимальный размер ОКР, соответствующий обжигу при 900 °С, также не превышает 40 нм.

Формирование шпинельной структуры, а также перераспределение катионов в ходе повышения температуры обжига подтверждают и результаты ИК-спектроскопии ферритов (рис. 4). В ИК-спектрах образцов наблюдаются характеристические полосы поглощения при  $\nu_1 \sim 550 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 \sim 400 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей Fe—O в *тетра*- и *окта*-положениях шпинельной решетки [16–18]. При этом относительная интенсивность полосы  $\nu_1$ , соответствующей колебаниям Fe—O в *тетра*-положениях, возрастает с увеличением температуры. Это подтверждает гипотезу о перераспределении катионов между подрешетками в ходе обжига.

На спектрах образцов, обожженных при температурах ниже 700 °С, наблюдаются низкоинтенсивные полосы поглощения в области около 1600  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям O—H адсорбированной воды. При дальнейшем увеличении температуры обжига вся связанная вода удаляется с поверхности наночастиц, и соответствующие ей полосы поглощения исчезают.

Влияние температуры обжига на магнитные свойства наноразмерных ферритов иллюстрирует табл. 2. Повышение температуры обжига приводит к росту удельной намагниченности как в случае магний-цинкового, так и в случае кобальт-цинкового феррита. Причиной этого являются протекающие в ходе термообработки процессы перераспределения катионов между подрешетками, увеличения размеров частиц и упорядочения структуры их поверхностного слоя. Таким образом, проведение термообработки в матрице NaCl способствует повышению магнитных свойств наночастиц ферритов без существенного увеличения их размеров.

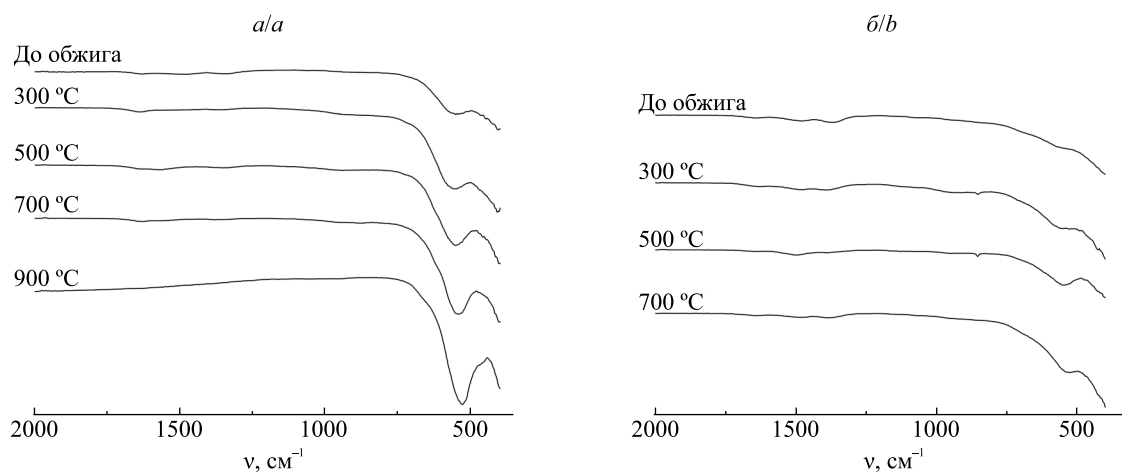


Рис. 4. Характеристические области ИК-поглощения порошкообразных ферритов, обожженных при различных температурах: а –  $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; б –  $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Fig. 4. Characteristic regions of IR spectra of ferrite powders annealed at different temperatures: а –  $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; б –  $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Таблица 2

Удельная намагниченность наноразмерных ферритов, обожженных при различных температурах (0,86 Тл),  $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$

Table 2

Specific magnetization of nanosized ferrites annealed at different temperatures (0.86 T),  $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

Температура обжига, °С	$\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
–	32,79	2,76
300	–	4,69
500	44,20	17,76
700	58,89	–
900	91,25	22,31

## Заклучение

Суспензии наночастиц кобальт-цинкового и магний-цинкового ферритов  $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  получали соосаждением из растворов нитратов и использовали в качестве прекурсоров для распылительной сушки. В водную суспензию также вносили NaCl в массовом отношении к ферриту 5 : 1 в целях формирования изолирующей прослойки между наночастицами в ходе распылительной сушки. Затем полученные композиты обжигали в температурном диапазоне 300–900 °С. Установлено, что с ростом температуры обжига удельная намагниченность и степень кристалличности наночастиц возрастают (с 32,79 до 91,3  $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  для  $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и с 2,76 до 22,31  $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  для  $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в случае обжига при 900 °С). При этом не наблюдается протекания побочных реакций, а размер частиц после обжига при 900 °С составляет 50–70 нм. Данный подход – эффективное средство получения высококристаллических наночастиц ферритов с размерами, не превышающими 100 нм, что является важной особенностью для их практического использования.

## Библиографические ссылки

1. Першина АГ, Сазонов АЭ, Мильто ИВ. Использование магнитных наночастиц в биомедицине. *Бюллетень сибирской медицины*. 2008;2:70–78.
2. Tatarchuk T, Boudina M, Vijaya JJ, Kennedy LJ. Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications. In: Fesenko O, Yatsenko L, editors. *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. Selected Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2016); August 24–27, 2016; Lviv, Ukraine*. Cham: Springer; 2017. p. 305–325. DOI: 10.1007/978-3-319-56422-7\_22.
3. Hofmann-Amtenbrink M, Rechenberg von B, Hofmann H. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications. In: *Nanostructured materials for biomedical applications*. Kerala, India: Transworld Research Network; 2009. p. 119–149.
4. Kolhatkar AG, Jamison AC, Litvinov D, Willson RC, Lee TR. Tuning the magnetic properties of nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*. 2013;14(8):15977–16009. DOI: 10.3390/ijms140815977.
5. Roca AG, Costo R, Rebolledo AF, Veintemillas-Verdaguer S, Tartaj P, González-Carreño T, et al. Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42(22):224002–224012. DOI: 10.1088/0022-3727/42/22/224002.
6. Баранов ДА, Губин СП. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза. *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. 2009;1(1–2):129–147.
7. Martínez B, Obradors X, Balcells LI, Rouanet A, Monty C. Low temperature surface spin-glass transition in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *Physical Review Letters*. 1998;80(1):181–184. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.181.
8. Islam R, Obaidur Rahman Md, Abul Hakim M, Dilip Kumar Saha, Saiduzzaman, Sarout Noor, Al-Mamun Md. Effect of sintering temperature on structural and magnetic properties of  $\text{Ni}_{0,55}\text{Zn}_{0,45}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites. *Materials Sciences and Applications*. 2012;3(5):326–331. DOI: 10.4236/msa.2012.35048.
9. Suzdalev IP, Maksimov YuV, Imshennik VK. Magnetic phase transitions in nanostructures with different cluster orderings. *Nanotechnologies in Russia*. 2009;4(7–8):467–474. DOI: 10.1134/S1995078009070076.
10. Pankov V. Modified aerosol synthesis for nanoscale hexaferrite particles preparation. *Materials Science and Engineering: A*. 1997;224(1–2):101–106. DOI: 10.1016/S0921-5093(96)10565-7.
11. Schrijnemakers A, Andre S, Lumay G, Vandewalle N, Boschini F, Cloots R, Vertruyen B. Mullite coatings on ceramic substrates: Stabilisation of  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  suspensions for spray drying of composite granules suitable for reactive plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(11):2169–2175. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.031.
12. Nandiyanto ABD, Iskandar F, Okuyama K. Macroporous anatase titania particle: Aerosol self-assembly fabrication with photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*. 2009;152(1):293–296. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.065.
13. Deo SR, Singh AK, Deshmukh L, Paliwal LJ, Singh RS, Adhikari R. Structural, morphological and optical studies on chemically deposited nanocrystalline CdZnSe thin films. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2014;18(4):327–339. DOI: 10.1016/j.jscs.2014.01.005.
14. Янушкевич КИ. Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости. Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. МВИ. МИ 3128-2009. Минск: НИИ ТЗИ; 2009. 19 с. Совместно с БелГИМ.
15. Eltabey MM, Aboulfotoh AN. Effect of annealing temperature on structural and Magnetic Properties of Co-Zn ferrite nanoparticles. *International Journal of Advanced Research*. 2014;2(6):184–192.
16. Sato Turtelli R, Atif M, Mehmood N, Kubel F, Biernacka K, Linert W, et al. Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;132(2–3):832–838. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.12.020.
17. Gopalan EV, Joy PA, Al-Omari IA, Sakthi Kumar D, Yasuhiko Yoshida, Anantharaman MR. On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;485(1–2):711–717. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.06.033.
18. Cannas C, Falqui A, Musinu A, Peddis D, Piccaluga G.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocrystalline powders prepared by citrate-gel methods: Synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*. 2006;8(2):255–267. DOI: 10.1007/s11051-005-9028-7.

## References

1. Pershina AG, Sazonov AE, Milto IV. [Application of magnetic nanoparticles in biomedicine]. *Byulleten' sibirskoi meditsiny*. 2008;2:70–78. Russian.
2. Tatarchuk T, Boudina M, Vijaya JJ, Kennedy LJ. Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications. In: Fesenko O, Yatsenko L, editors. *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. Selected Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2016); August 24–27, 2016; Lviv, Ukraine*. Cham: Springer; 2017. p. 305–325. DOI: 10.1007/978-3-319-56422-7\_22.

3. Hofmann-Amttenbrink M, Rechenberg von B, Hofmann H. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications. In: *Nanostructured materials for biomedical applications*. Kerala, India: Transworld Research Network; 2009. p. 119–149.
4. Kolhatkar AG, Jamison AC, Litvinov D, Willson RC, Lee TR. Tuning the magnetic properties of nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*. 2013;14(8):15977–16009. DOI: 10.3390/ijms140815977.
5. Roca AG, Costo R, Rebolledo AF, Veintemillas-Verdaguer S, Tartaj P, González-Carreño T, et al. Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42(22):224002–224012. DOI: 10.1088/0022-3727/42/22/224002.
6. Baranov DA, Gubin SP. [Magnetic nanoparticles: achievements and problems of chemical synthesis]. *Radioelektronika. Nano-sistemy. Informatsionnye tekhnologii*. 2009;1(1–2):129–147. Russian.
7. Martínez B, Obradors X, Balcells LI, Rouanet A, Monty C. Low temperature surface spin-glass transition in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Physical Review Letters*. 1998;80(1):181–184. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.181.
8. Islam R, Obaidur Rahman Md, Abul Hakim M, Dilip Kumar Saha, Saiduzzaman, Sarout Noor, Al-Mamun Md. Effect of sintering temperature on structural and magnetic properties of Ni<sub>0.55</sub>Zn<sub>0.45</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites. *Materials Sciences and Applications*. 2012;3(5):326–331. DOI: 10.4236/msa.2012.35048.
9. Suzdalev IP, Maksimov YuV, Imshennik VK. Magnetic phase transitions in nanostructures with different cluster orderings. *Nanotechnologies in Russia*. 2009;4(7–8):467–474. DOI: 10.1134/S1995078009070076.
10. Pankov V. Modified aerosol synthesis for nanoscale hexaferrite particles preparation. *Materials Science and Engineering: A*. 1997;224(1–2):101–106. DOI: 10.1016/S0921-5093(96)10565-7.
11. Schrijnemakers A, Andre S, Lumay G, Vandewalle N, Boschini F, Cloots R, Vertruyen B. Mullite coatings on ceramic substrates: Stabilisation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> suspensions for spray drying of composite granules suitable for reactive plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(11):2169–2175. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.031.
12. Nandiyanto ABD, Iskandar F, Okuyama K. Macroporous anatase titania particle: Aerosol self-assembly fabrication with photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*. 2009;152(1):293–296. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.065.
13. Deo SR, Singh AK, Deshmukh L, Paliwal LJ, Singh RS, Adhikari R. Structural, morphological and optical studies on chemically deposited nanocrystalline CdZnSe thin films. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2014;18(4):327–339. DOI: 10.1016/j.jscs.2014.01.005.
14. Yanushkevich KI. *Metodika vypolneniya izmerenii namagnichennosti i magnitnoi vospriimchivosti. Sistema obespecheniya edinstva izmerenii Respubliki Belarus'. MVI. MI 3128-2009*. Minsk: NII TZI; 2009. 19 p. Russian. Co-published by the BelGIM.
15. Eltabey MM, Aboufotouh AN. Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of Co-Zn ferrite nanoparticles. *International Journal of Advanced Research*. 2014;2(6):184–192.
16. Sato Turtelli R, Atif M, Mehmood N, Kubel F, Biernacka K, Linert W, et al. Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;132(2–3):832–838. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.12.020.
17. Gopalan EV, Joy PA, Al-Omari IA, Sakthi Kumar D, Yasuhiko Yoshida, Anantharaman MR. On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;485(1–2):711–717. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.06.033.
18. Cannas C, Falqui A, Musinu A, Peddis D, Piccaluga G. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystalline powders prepared by citrate-gel methods: Synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*. 2006;8(2):255–267. DOI: 10.1007/s11051-005-9028-7.

Статья поступила в редколлегию 10.10.2018.  
Received by editorial board 10.10.2018.