12,05

Магнитные наночастицы $NiFe_2O_4$, функционализированные для магнитной порошковой визуализации (МПВ)

© А.С. Камзин[1], N. Dogan[2], Л.С. Камзина[1], А.В Копылов[3]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
С.-Петербург, Россия
[2] Department of Physics, Gebze Technical University,
Kocaeli, Turkey
[3] АО „РИТВЕРЦ“,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 10 февраля 2025 г.
В окончательной редакции 12 февраля 2025 г.
Принята к публикации 12 февраля 2025 г.

Исследованы свойства магнитных наночастиц (МНЧ) $NiFe_2O_4$, синтезированных гидротермальным способом, а также зависимости свойств от функционализации (покрытия) частиц лимонной или полиакриловой кислотами методом со-осаждения. Свойства полученных МНЧ изучены методами рентгеновской дифрактометрии (XRD). Магнитные свойства образцов и фазовое состояние МНЧ исследованы с помощью системы измерений физических свойств (PPMS) и мёссбауэровской спектроскопии. Установлено, что при функционализации МНЧ $NiFe_2O_4$ лимонная или полиакриловая кислоты покрывают отдельные частицы оболочками, что уменьшает сегрегацию и взаимодействие МНЧ друг с другом, вследствие чего наночастицы приобретают суперпарамагнитные свойства, что крайне необходимо для новейшей методики магнитной-порошковой визуализации заболеваний органов человека.

Ключевые слова: МНЧ феррита-шпинели $NiFe_2O_4$, гидротермальный синтез, функционализация лимонной или полиакриловой кислотой, магнитные свойства, магнитная структура, магнито- порошковая визуализация.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59992.29-25

1. Введение

Данная публикация является развитием работ по созданию и исследованиям магнитных наночастиц (МНЧ) [1–6] для использований в новом уникальном и мощном методе магнитно-порошковой визуализации (МПВ), применяемом для диагностики очагов заболевания. Идея и основы для разработки технологии МПВ, как томографического высокочувствительного метода визуализации без использования излучения, были впервые описаны в 2001 г. [7]. Первый сканер для получения прямых томографических МПВ изображений *in vivo* с высоким разрешением пространственного распределения МНЧ в суперпарамагнитном состоянии (СПМНЧ) описан в [8]. Первая демонстрация МПВ с возможностью быстрой визуализации в большом поле зрения была проведена 2010 г. [9]. В настоящее время существует ряд обзоров, посвященных МПВ [10,11].

Источником сигнала, визуализирующим изображение в сканере МПВ, служат специализированные для МПВ *in vivo* МНЧ или трассеры, обладающие следующими фундаментальными характеристиками: (1) остаточная намагниченность МНЧ должна исчезать после выключения возбуждающего внешнего магнитного поля; (2) кривая намагничивания МНЧ должна быть нелинейной; (3) МНЧ должны обладать магнитным насыщением, что позволяет отличить сигнал МНЧ от сигнала поля возбуждения; (4) используемые МНЧ должны находиться в суперпарамагнитном состоянии [12–16]. Однако, пространственное разрешение и чувствительность МПВ зависят также от таких параметров МНЧ как, диаметр, магнитный момент и крутизна кривой намагничивания частицы [1–6,15–20]. Таким образом, создание МНЧ с соответствующими параметрами является жизненно важным для метода магнитно-порошковой визуализации органов.

Однако, введение МНЧ в живой организм недопустимо потому, что физиологические среды человека (кровь и т. п.) биохимически легко распознают вирусы, бактерии и т. п., а также инородные материалы, которые затем пассивируются иммунной системой. Кроме того, МНЧ зачастую являются токсичными и не совместимыми биологически. Для устранения таких отрицательных воздействий МНЧ покрывают оболочкой из биологически совместимого материала и МНЧ вводятся в живой организм в виде магнитной суспензии, состоящей из МНЧ, диспергированных в жидкость. Это накладывает новые требования к МНЧ для биомедицинских применений, такие как их стабильность, высокая коллоидность, отсутствие агломерации и пр. В связи с этим стали создаваться МНЧ типа ядро/оболочка, в которых ядром являются МНЧ, обладающие высокими магнитными характеристиками, а оболочкой служат биологически совместимые материалы: полиэтиленгликоль, полиэти-

ленимин, декстран, биологически совместимые оксиды железа, лимонная, полиакриловая кислоты, оксид графена, хитозан и другие [1–6,15–21]. Оболочками могут быть различные материалы и служат они не только для защиты частицы от окружающей среды, предотвращения агломерации, как это делают покрытия слоем органического или неорганического материала. **Модификация поверхности** — это покрытие МНЧ химическими группами или молекулами, как амино-, гидроксильные или карбоксильные группы. **Функционализация поверхности** — это покрытие поверхности МНЧ биологическими молекулами. Эти методы повышают стабильность МНЧ, но требуют контроля изменений магнитных свойств частиц из-за присутствия оболочки.

Таким образом, целью данной работы было разработка технологии создания МНЧ $NiFe_2O_4$ и последующего покрытия МНЧ полиакриловой ($NiFe_2O_4$@ПАК) и лимонной ($NiFe_2O_4$@ЛК) кислотами и оптимизация их свойств для использования в МПВ. Выбор шпинели $NiFe_2O_4$ определен тем, что они отличаются отсутствием токсичности и это привлекает исследователей к возможностям их использования для биомедицинских применений [1,21–27].

Полиакриловая кислота (ПАК) выбрана потому, что обладает высокой биосовместимостью, растворимостью в воде и имеет больше групп карбоновой кислоты для образования хелатов со смешанными катионами. Покрытие ПАК предотвращает агломерацию МНЧ и придает поверхности частиц гидрофильные свойства. Высокая плотность реакционноспособных функциональных групп в ПАК делает ее привлекательной для биомедицинских приложений [1,28–30].

Лимонная кислота (ЛК), является биологически активным веществом, оказывающим ряд положительных воздействий на организм, как например, бактерицидное, стимуляция иммунитета, противораковое, очищающее (выводит токсины), а также нормализирует работу эндокринной системы [3,31,32]. ЛК хемосорбируется на МНЧ оксида железа, образуя на поверхности частиц карбоксилатную группу с молекулами Fe−OH, оставляя отрицательно заряженными карбоксильные группы, к которым могут быть присоединены лекарственные средства для целевой доставки в организме человека. Новизна данного исследования заключается в получении данных о влиянии покрытия полиакриловой или лимонной кислотами на магнитные свойства МНЧ $NiFe_2O_4$.

2. Экспериментальные методики

2.1. Материалы

Материалы для синтеза МНЧ $NiFe_2O_4$, а именно, тетрагидрат хлорида железа ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), (гексагидрат хлорида железа ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), соли хлорида никеля ($NiCl_2$) и гидроксид аммония (NH_4OH, 25% аммиака), были от Sigma Aldrich чистотой 99% и дополнительная не проводилась. Для покрытия синтезированных МНЧ $NiFe_2O_4$ использовались моногидрат лимонной кислоты (CA) и полиакриловая кислота (PAA) получены от Sigma Aldrich.

2.2. Синтез МНЧ $NiFe_2O_4$ и покрытие полиакриловой кислотой

Для получения МНЧ $NiFe_2O_4$ из известных методов синтеза (со-осаждение, микроволновое сжигание, золь-гель самовозгорание и др.) был использован гидротермальный, позволяющий проводить контролируемый синтез частиц с заданными магнитными свойствами. Однако, этот метод нуждается в корректировках, чтобы ограничить рост на стадии квазисферических частиц с высокой кристалличностью, контролируемыми размером и формой [1,13,33].

Синтез наночастиц $NiFe_2O_4$ осуществлялся гидротермальным способом. Для этого в 40 ml дистиллированной воды были растворены соли $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в количестве 6 mmol и $NiCl_2$ — 3 mmol. Полученную смесь перемешивали механической мешалкой со скоростью 500 revs/min комнатной температуре в течение 2 min в атмосфере азота, а затем после добавления в смесь 5.5 ml 25% водного раствора NH_4OH снова перемешивали в течение 3 min. Полученный раствор помещали в автоклав с тефлоновым уплотнением и выдерживали при температуре 250°C в течение 12 h. После этого автоклав охлаждали до комнатной температуры естественным образом. Извлеченный осадочный материал промывали три раза в дистиллированной воде и сепарировали в поле сильного постоянного магнита. Полученные частицы высушивались в печи при температуре 65°C.

Покрытие поверхности полученных частиц $NiFe_2O_4$ полиакриловой (или лимонной) кислотой проведено методом со-осаждения. Для этого был приготовлен раствор из 50 ml деионизированной воды и 3 mmol полиакриловой (или лимонной) кислоты и в этот раствор добавляли синтезированные МНЧ $NiFe_2O_4$. Полученная смесь перемешивалась в ультразвуковой ванне при 65°C. Затем к смеси добавили каплями 1 ml водного раствора NH_4OH и механически перемешивали в течение 30 min в потоке азота для получения МНЧ со структурой типа ядро/оболочка. Поток азота в этом процессе был стабилизирован для защиты от условий окружающей среды и эффекта агломерации. Полученные МНЧ промывали дистиллированной водой и затем высушивали в печи при 60°C в течение 2 h.

2.3. Методы исследований наночастиц

Для изучения свойств синтезированных МНЧ были использованы различные методики. Так, рентгеновские дифрактограммы образцов были получены с помощью дифрактометра Rigaku Dmax 2200, использующего излучение Cu-K_α с длиной волны $\lambda = 0.154$ nm (работающем при 40 kW и 35 mA) в диапазоне углов дифракции от 10 до 90° (2θ) с шагом сканирования 0.02°. Для

подтверждения существования функциональных групп кислот ПАК и ЛК (покрытий) на поверхности полученных МНЧ $NiFe_2O_4$ были сняты инфракрасные спектры с Фурье преобразованием с использованием спектрометра Perkin Elmer L160000R FTIR, имеющего универсальную приставку для полного внутреннего отражения [1]. Магнитные параметры синтезированных МНЧ (намагниченность насыщения (M_s), коэрцитивное поле (H_c) и остаточная намагниченность (M_r)) были измерены с использованием системы Quantum Design Model 6000.

Магнитные свойства и фазовое состояние синтезированных МНЧ исследованы с помощью мёссбауэровской спектроскопии, позволяющей однозначно идентифицировать присутствующие в образцах железосодержащие фазы (что недоступно другим методам), поскольку это методика обладает высокой чувствительностью к ядерным сверхтонким взаимодействиям [33–37], Мёссбауэровские спектры (МС) синтезированных МНЧ получены с регистрацией гамма-квантов от источника $Co^{57}(Rh)$ в геометрии пропускания через образец. Калибровка шкалы скорости проводилась с использованием фольги α-Fe толщиной 6 mkm при комнатной температуре. Экспериментальные МС математически были обработаны с помощью специализированной программы [38], описывающей спектральные линии пиками лоренцевской формы методом наименьших квадратов. Также с использованием программы [38] была проведена процедура восстановления из экспериментальных МС вероятностей распределения эффективных магнитных полей (H_{eff}). Расхождение между модельными представлениями полученных МС и экспериментальными значениями определяется по статистическим отклонениям. В процедуре минимизации функционала χ^2 программа производит поиск оптимальных значений ширин, интенсивностей и положений спектральных линий. С использованием положений спектральных линий по скоростной шкале программа рассчитывает параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ): IS — изомерный сдвиг мёссбауэровских линий, QS — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективное магнитное поле.

3. Экспериментальные данные и их анализ

3.1. Результаты рентгеновских дифракционных исследований

Экспериментально полученные рентгеновские дифрактограммы (РД) синтезированных МНЧ $NiFe_2O_4$ без покрытия и с покрытием полиакриловой и лимонной кислотами показаны на рис. 1. На представленных рентгенограммах для каждого образца наблюдаются характерные пики (220), (311), (400), (422), (511) и (400) при 2Θ углах 30.4, 35.7, 38.0, 43.5, 54.1, 57.5 и 63.1°

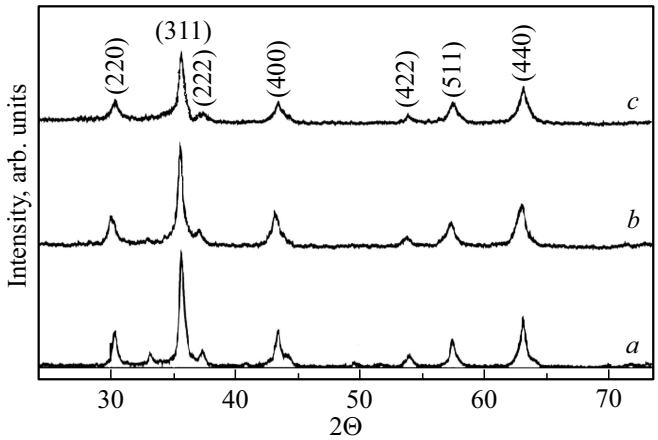


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы МНЧ (a) — $NiFe_2O_4$, (b) — $NiFe_2O_4$@CA и (c) — $NiFe_2O_4$@PAA.

соответственно, принадлежащие кристаллической фазе никелевой шпинели кубической структуры с постоянной кристаллической решетки $a = 8.4 \pm 0.1$ Å, что хорошо согласуется с литературными данными (карточка JCPDS № 89−1012, $a = 8.433$ Å) [39–42]. Следует отметить, что по сравнению с линиями макрокристаллов, дифракционные линии исследуемых частиц уширены, что подтверждает наноразмерность кристаллитов в исследуемых порошках. Для образцов с покрытиями наблюдается некоторое понижение интенсивностей и ширин дифракционных линий. Средние размеры кристаллитов D (nm) рассчитывались с использованием линии максимальной интенсивности (311) от плоскости отражения (311) с применением уравнения Дебая−Шеррера (см. [43] и ссылки там):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \tag{1}$$

здесь λ — длина волны рентгеновского излучения Cu-K_α (1.5418 Å), K — постоянная Шеррера (0.89), β — полная ширина на половине максимальной интенсивности дифракционной линии, а θ — угол линии. Расчетные величины D (nm) для МНЧ $NiFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$@ЛК, $NiFe_2O_4$@ПАК составили 10.0, 11.6 и 12.9 nm соответственно, что несколько отличается от величин, полученных в [1]. Размеры МНЧ $NiFe_2O_4$ увеличиваются с повышением плотности материала покрытия.

Такие параметры, как постоянная решетки (a), плотность дислокаций (δ) и удельная площадь поверхности (S) исследуемых МНЧ, были рассчитаны по формулам, проведенным в [1] и были получены аналогичные данным результаты. В образце $NiFe_2O_4$ без покрытия из-за сильных взаимодействий между частицами формируются большие кластеры, действующие как одиночные частицы. Поэтому, параметр решетки МНЧ $NiFe_2O_4$ без покрытия больше, чем у частиц с покрытием.

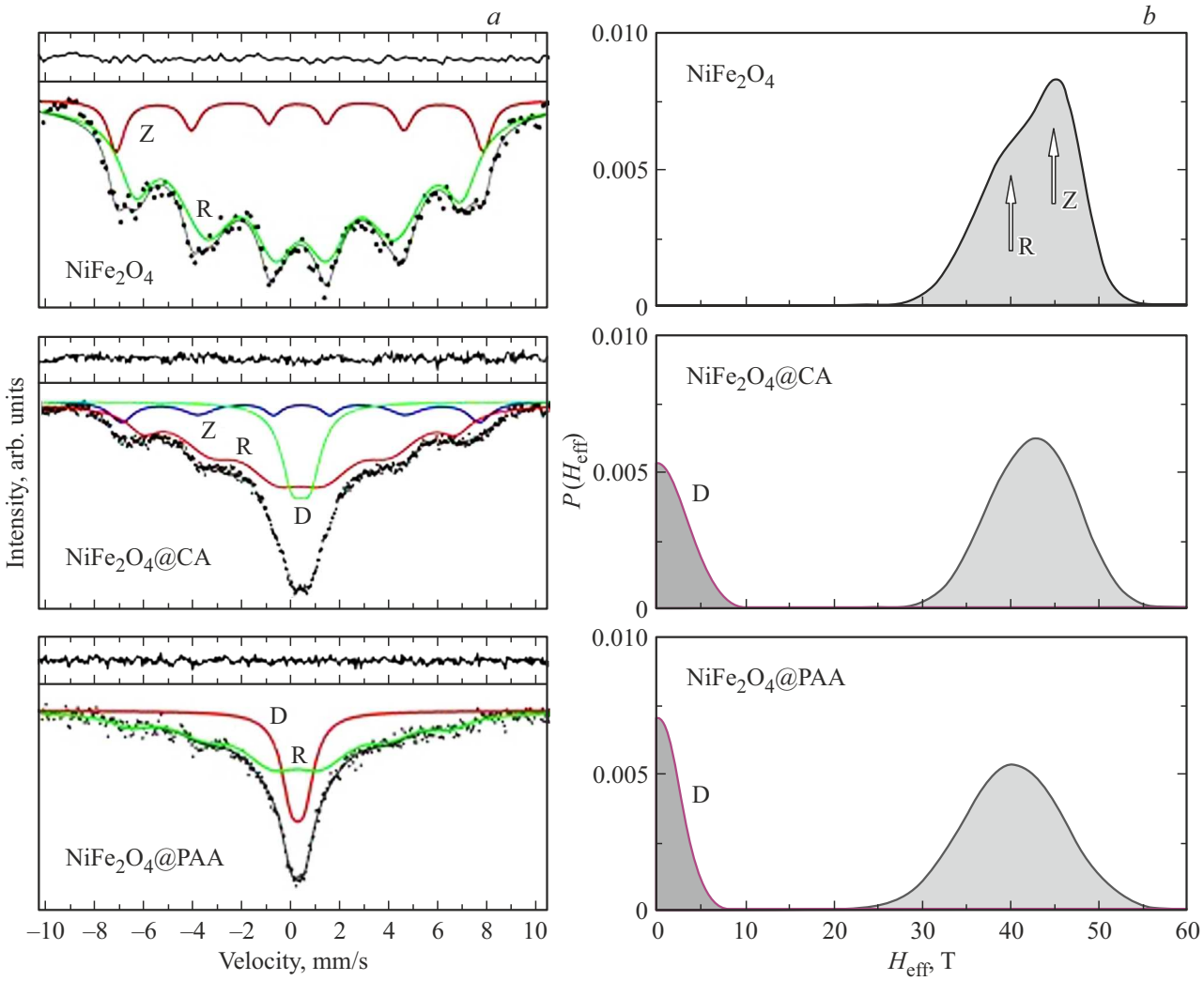


Рис. 2. (*a*) — Экспериментальные мёссбауэровские спектры МНЧ $NiFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$@ЛК и $NiFe_2O_4$@ПАК при комнатной температуре и их модельные представления. Секстиплет, обозначенный как *Z* указывает на ионы Fe частиц в магнитоупорядоченном состоянии, *R* — ионы Fe в суперпарамагнитных частицах, *D* — ионы Fe частиц в парамагнитной фазе. (*b*) — Функции $P(H_{eff})$ восстановленные из экспериментальных мёссбауэровских спектров МНЧ $NiFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$@ЛК и $NiFe_2O_4$@ПАК с использованием программы [38].

3.2. Мёссбауэровская спектрометрия МНЧ $NiFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$@ПАК и $NiFe_2O_4$@ЛК

Преимущества применения мёссбауэровской спектроскопии в уверенном устанавливании фазового состава, распределения ионов по неэквивалентным позициям, магнитной структуры, процентного содержания соединений с железом и сверхтонких взаимодействий в железосодержащих материалах [2–6,17–20,28,33–37,42,44–46]. Это связано с возможностями мёссбауэровской спектроскопии однозначно идентифицировать оксиды железа, что недоступно другим методам.

Мёссбауэровские спектры (МС), полученные при комнатной температуре (300 K) МНЧ $NiFe_2O_4$, а также функционализированных МНЧ $NiFe_2O_4$@ПАК и $NiFe_2O_4$@ЛК представлены на рис. 2, *a*. Точками на МС (рис. 3, *a*) обозначены экспериментальные значения. Рассчитанные из экспериментальных МС (рис. 3, *a*) функции вероятностей распределения эффективных магнитных полей $P(H_{eff})$, представлены на рис. 2, *b*. МС макрокристаллов $NiFe_2O_4$ [26,44,45] существенно отличаются от спектров, приведенных на рис. 2, *a*. По мере умень-

Таблица 1. Размеры МНЧ, постоянных кристаллической решетки и структурных параметров МНЧ $NiFe_2O_4$ в зависимости от типа покрытия

Sample	D (nm)	a (nm)	ρ (g/cm^3)	δ (10^{15} m^{-2})	S (10^4 m^2/g)
$NiFe_2O_4$	10.0	8.43	5.15	10.12	11.75
$NiFe_2O_4$@CA	11.6	8.37	5.25	6.77	9.20
$NiFe_2O_4$@PAA	12.9	8.28	5.35	6.37	9.10

Таблица 2. Параметры СТВ для МНЧ $NiFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$@ЛК и $NiFe_2O_4$@ПАК, полученные из мёссбауэровских спектров: зеемановского секстиплета (Z), суперпарамагнитной компоненты (R) и парамагнитного дублета (D). Ширины линий (G_1), изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS), эффективные магнитные поля (H_{eff}) и площади компонет (In), рассчитанные из экспериментальных МС МНЧ

Sample	Comp	G_1 (mm/s)	IS (mm/s)	Q_S (mm/s)	$H_{\text{eff}}(T)$	I_n (%)
$NiFe_2O_4$	Z	0.772 ± 0.259	0.298 ± 0.048	0.084 ± 0.099	46.21 ± 0.41	10
	R	1.575 ± 0.276	0.341 ± 0.045	0.091 ± 0.074	41.09 ± 0.82	90
$NiFe_2O_4$@ЛК	Z	1.121 ± 0.126	0.342 ± 0.023	0.045 ± 0.048	45.04 ± 0.24	8
	R	1.476 ± 0.162	0.294 ± 0.020	0.028 ± 0.033	39.45 ± 0.42	72
	D	1.124 ± 0.068	0.335 ± 0.008	0.701 ± 0.021	–	18
$NiFe_2O_4$@ПАК	R	1.891 ± 0.685	0.116 ± 0.083	0.256 ± 0.145	40.42 ± 1.01	72
	D	0.998 ± 0.161	0.292 ± 0.015	0.522 ± 0.050	–	28

шения размеров вид МС МНЧ $NiFe_2O_4$ приобретают релаксационный характер (см. например [28,29,42,45–48]), подобный МС представленному на рис. 2, *a*.

Важным свойством магнитных наночастиц, требуемым для МПВ, является суперпарамагнитное состояние, возникающее при малых размерах МНЧ, когда тепловая энергия преодолевает энергию анизотропии частицы и ориентация намагниченности перескакивает свое направление от ориентации одной легкой оси к другой [47], что существенно усложняет анализ МС МНЧ (рис. 2, *a*). Поэтому для математической обработки экспериментальных МС МНЧ $NiFe_2O_4$ использовалась также сложная процедура подгонки и восстановления из МС функций вероятностей распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ с использованием программы [38]. В процесс восстановления $P(H_{\text{eff}})$ включаются: (1) множество секстиплетов, времена релаксации которых превышают предел временного окна мёссбауэровского эксперимента (10^{-8} s), и, следовательно, выявляют заблокированные частицы, (2) квадрупольные дублеты, формируемые парамагнитными частицами, времена релаксации которых меньше значения временного окна мёссбауэровских измерений (10^{-8} s) и (3) зеемановские секстиплеты с широкими линиями, времена релаксации которых являются промежуточными. Полученные таким образом кривые $P(H_{\text{eff}})$ позволяют установить компоненты МС и делать выводы о принадлежности этих компонентов соответствующим оксидам железа и положениям ионов Fe в кристаллической решетке [2–6,17–20,33–37].

Для получения количественной информации о значениях параметров сверхтонких взаимодействий, экспериментальные МС МНЧ $NiFe_2O_4$ (рис. 2, *a*) были обработаны с использованием моделей, индивидуальных для каждого покрытия и различающихся по количеству парциальных секстиплетов и дублетов. Точность подгонки модельных спектров к экспериментальным данным определяется величиной отклонения экспериментальных значений от моделей (χ^2), которая в наших случаях находится в пределах от 1.1 до 1.2. Такие величины χ^2 свидетельствуют о хорошем совпадении используемых моделей экспериментальным данным и, следовательно, о надежности такой обработки полученных спектров. Модельные спектры, полученные путем математического анализа экспериментальных спектров с помощью программы [38], показаны сплошными линиями. Используя положения линий поглощения по скоростной шкале были рассчитаны параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), а именно, изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS), эффективные магнитные поля (H_{eff}), приведенные в табл. 2. Значения изомерных сдвигов (IS) приведены относительно металлической фольги α-Fe. В этих таблицах также приведены площади компонент (In), указывающих на количество ионов Fe в соответствующих состояниях.

МС позволяет надежно идентифицировать спектральные линии, принадлежащие ионам Fe^{2+} и Fe^{3+}, по их химическим сдвигам, составляющим $\sim 0.2-0.5$ mm/s для Fe^{3+} и $\sim 0.9-1.1$ mm/s для Fe^{2+} [48]. Однако, в случае МНЧ ферритов шпинелей, величины IS, принадлежащие ионам железа в высокоспиновом состоянии Fe^{3+}, как правило, находятся в пределах 0.3–0.6 mm/s [36]. Более высокие значения химических сдвигов (от 0.9 до 1.1 mm/s), принадлежащие ионам Fe в низкоспиновом состоянии Fe^{2+}, отсутствуют. Как видно из табл. 2, величины IS находятся в пределах 0.3–05 mm/s. Это означает, что в исследуемых МНЧ (рис. 3, *a*) присутствуют только ионы железа в высокоспиновом состоянии Fe^{3+}.

На рис. 2, *a* видно, что МС МНЧ $NiFe_2O_4$ без покрытия состоят из двух секстиплетов. Интенсивность секстиплета, (обозначенного буквой Z на рис. 2, *a*) как показали расчеты, составляет 10% от общей площади спектра (см. табл. 2), эффективное магнитное поле равно 46.21 ± 0.41 T. Ширины линий компоненты Z (0.772 ± 0.259 mm/s) в 3 раза больше естественной ширины мёссбауэровской линии для Fe^{57}, что можно

объяснить вкладами в секстиплет зеемановских линий ионов Fe, занимающих окта- и тетраэдрическую подрешетки феррита-шпинели. Интенсивность компоненты (R) существенно больше и составляет 90% от общей площади спектра (см. табл. 2), эффективное поле 41.09 ± 0.82 T, и существенно большие ширины линий (1.575 ± 0.276 mm/s). Все это указывает на релаксационную природу компоненты (R). Как известно, МС ферритов шпинелей состоят из двух ЗС, принадлежащих ионам железа, занимающим два неэквивалентных положения в кристаллической решетке шпинели [48]. На основании функции распределения $P(H_{\text{eff}})$ для МНЧ $NiFe_2O_4$ (рис. 2, *b*) можно также утверждать, что компоненты Z и R относятся к ионам Fe, располагающимся в двух неэквивалентных положениях. Однако, ширина линий секстиплета Z указывает на магнитоупорядоченное состояние доли частиц в образце. Существенно большая ширина линий компоненты R и его форма указывает, что она носит релаксационный характер и принадлежит к ионам Fe, расположенным в частицах, находящихся в суперпарамагнитном состоянии. Отсюда можно сделать вывод, что в образце МНЧ $NiFe_2O_4$ формируются конгломераты из частиц двух типов: 1 — более крупных МНЧ, обладающих магнитным упорядочением, 2 — более мелких частиц, проявляющих суперпарамагнитные свойства.

Покрытие МНЧ $NiFe_2O_4$ кислотами, как видно на рис. 2, *a*, приводит к существенным изменениям формы МС. Так, покрытие МНЧ $NiFe_2O_4$ лимонной кислотой (ЛК) приводит к небольшому понижению интенсивности линий и эффективных магнитных полей секстиплета Z. Интенсивность линий компоненты R также понижается и появляются линии дублета, указывающие на присутствие в образце частиц в парамагнитной фазе.

На МС МНЧ $NiFe_2O_4$, покрытых полиакриловой кислотой (ПАК), интенсивность линий компоненты R не меняется, но ширины линий увеличились. Зеемановская компонента Z отсутствует, а интенсивность парамагнитного дублета D выросла.

Изменения функций вероятностей распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ (рис. 3, *b*), рассчитанные из экспериментальных МС МНЧ $NiFe_2O_4$ (рис. 2, *a*), подтверждают выводы, основанные на трансформации МС (рис. 3, *a*).

Изменение формы МС МНЧ в зависимости от типа покрытия можно объяснить следующим образом. В случае МНЧ $NiFe_2O_4$ без покрытия частицы связаны между собой сильными взаимодействиями и поэтому образуются агломераты, обладающие свойствами более крупных, средних и мелких частиц. Покрытие наночастиц лимонной кислотой приводит к некоторому разрушению агломератов, образованию невзаимодействующих друг с другом частиц из-за поверхностного слоя ЛК и проявляющих свои реальные свойства суперпарамагнитных частиц.

Молекулярная масса и плотность полиакриловой кислоты (ПАА) выше, чем у лимонной кислоты, кроме

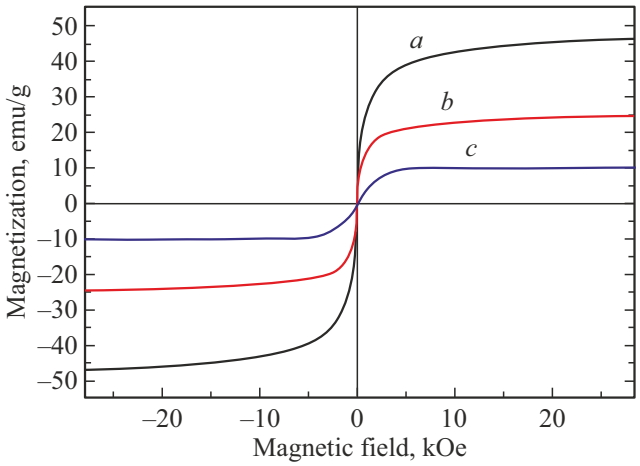


Рис. 3. Зависимости намагниченности насыщения МНЧ (*a*) — $NiFe_2O_4$, (*b*) — $NiFe_2O_4$@ЛК и (*c*) — $NiFe_2O_4$@ПАК.

того, ПАК образует прочные комплексы с ионами переходных металлов. Поэтому покрытие ПАК приводит к существенно большему, по сравнению с ЛК, разрушению агломератов в МНЧ $NiFe_2O_4$ и формированию большего числа разделенных покрытием ПАК частиц $NiFe_2O_4$, вследствие чего все большее количество МНЧ $NiFe_2O_4$@ПАК проявляют суперпарамагнитные и парамагнитные свойства.

Средняя температура блокирования (T_B) в мёссбауэровских экспериментах определяется как температура, при которой: 1 — половина магнитных моментов всех атомов железа зафиксированы в пространстве в течение временно́й шкалы измерения, и 2 — при этом другая половина моментов колеблются, давая чистое нулевое значение эффективного поля.

МС для состояния (1) состоит из зеемановских секстиплетов (заблокированное поведение), а состояние (2) наблюдается на МС в виде парамагнитной линии дублета или синглета (не заблокированное поведение) [49,50]. На МС МНЧ $NiFe_2O_4$ (рис. 2, *a*) дублеты, указывающие на парамагнетизм частиц, не наблюдаются. При покрытии МНЧ $NiFe_2O_4$ лимонной кислотой (ЛК) на МС появляются линии дублетов, площади которых существенно меньше площади ЗС, указывая, что температура блокировки этих частиц выше 300 K. В случае МНЧ $NiFe_2O_4$ покрытых ПАК интенсивности линии дублетов выросли существенно больше, указывая, что температура блокировки этих частиц приблизилась к 300 K. Нанесения покрытия приводит к понижению температуры блокирования, что согласуется с выводами работы [51].

Как МНЧ $NiFe_2O_4$, так и покрытые SiO_2 являются частицами типа ядро/оболочка, как это было установлено в [33]. При этом ядро, обладающее магнитным упорядочением, окружено тонким поверхностным слоем или оболочкой, магнитные моменты в котором не упорядочены или же скошены относительно ориентации

моментов в ядре частицы. Причиной формирования такой оболочки является меньшие, чем в ядре частицы, суперобменные взаимодействиями ионов железа, расположенных в поверхностном слое [2–6].

3.3. Результаты исследований магнитных свойств

Изменения намагниченности в зависимости от магнитного поля $(M-H)$ образцов $NiFe_2O_4$@ЛК и $NiFe_2O_4$@ПАК, полученные в диапазоне внешнего магнитного поля от -50 kOe до $+50$ Oe, показаны на рис. 3. На рис. 3 видно, что при комнатной температуре зависимости намагниченности от магнитного поля не линейны, как для МНЧ $NiFe_2O_4$, так и МНЧ, покрытых ЛК и ПАК. Величины намагниченностей насыщения (M_s), остаточные намагниченности (M_r) и коэрцитивные силы (H_c), полученные при комнатной температуре (300 K), показаны в табл. 3, на которой видно, что тип материала покрытия существенно влияет на магнитные свойства МНЧ феррита-шпинели $NiFe_2O_4$. Намагниченность насыщения (M_s), равная 47 emu/g для $NiFe_2O_4$ (табл. 1), с повышением плотности покрывающего материала понижается до 10.1 emu/g для $NiFe_2O_4$@ПАК. Остаточные намагниченности (M_r) образцов пренебрежимо малы, а коэрцитивность (H_c) меняется в пределах от 9 до 19 Oe. Это указывает на однодоменность исследуемых частиц, находящихся в суперпарамагнитной фазе.

Соотношение значений остаточной намагниченности (M_r) и намагниченности насыщения (M_s) определяет прямоугольность петли гистерезиса (ППГ). В соответствии с теорией Стонера–Вольфарта для однодоменных структур с одноосной и кубической анизотропией, теоретические пределы ППГ составляют величины 0.50 и 0.83 [1]. Полученные значения ППГ (табл. 3) соответствуют суперпарамагнитному состоянию исследуемых частиц. Величины ППГ меньше 0.5 (табл. 3), что может быть связано с эффектами разупорядочения или скосом магнитной структуры спинов в поверхностном слое МНЧ.

4. Оценка размеров МНЧ по данным мёссбауэровской спектроскопии

Сравнение полученных результатов с опубликованными мёссбауэровскими данными по частицам $NiFe_2O_4$ позволяет оценить размеры исследуемых МНЧ. Данные мёссбауэровской спектроскопии частиц $NiFe_2O_4$ разных размеров указывают, что на МС частиц размером 10–12 nm на фоне ЗС наблюдается квадрупольный дублет, и с увеличением размера частиц интенсивность линий ЗС повышается. Так в работах [26,28,40–42,44–54] представлены результаты мёссбауэровских исследований как непокрытых, так и покрытых МНЧ $NiFe_2O_4$ размерами от 3 до 98 nm. Полученные в работе [28]

Таблица 3. Магнитные характеристики МНЧ $NiFe_2O_4$ при 300 K для различных покрытий

Sample	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	SQR (M_r/M_s)
$NiFe_2O_4$	47	0.75	9.3	0.0161
$NiFe_2O_4$@ЛК	26.4	0.24	12.3	0.0098
$NiFe_2O_4$@ПАК	10.1	0.11	19.0	0.0206

МС МНЧ $NiFe_2O_4$ размерами от 3 до 10 nm аналогичны показанным на рис. 3, *a*.

Анализ полученных экспериментальных МС и сравнение с опубликованными в литературе позволяет сделать вывод, что размеры синтезированных МНЧ составляют порядка 9–12 nm, что согласуется с данными РД исследований.

5. Заключение

Гидротермальным методом синтезированы магнитные наночастицы $NiFe_2O_4$ и затем функционализированы полиакриловой (ПАК) или лимонной (ЛК) кислотой. Комплексные исследования свойств полученных МНЧ $NiFe_2O_4$ и влияния функционализации частиц кислотами проведены с использованием РД, магнитных и мёссбауэровских измерений. Рентгеновские дифрактограммы и мёссбауэровские спектры показали, что синтезированные МНЧ являются однофазными, не имеют посторонних примесей. На основании данных магнитных измерений установлено, что исследуемые МНЧ находятся в суперпарамагнитном состоянии, что было подтверждено мёссбауэровскими измерениями напрямую. Покрытие МНЧ приводит к понижению температуры блокирования (ТВ), причем ТВ МНЧ, покрытых ПАК, ниже, чем при покрытии ЛК. Это объясняется тем, что плотность и молекулярный вес ПАК больше, чем у ЛК, что приводит к большей изоляции частиц друг от друга, уменьшению агломерации частиц и устранению взаимодействий между частицами.

Таким образом, с использованием МНЧ $NiFe_2O_4$ продемонстрирована возможность модификации и функционализации поверхности частиц и создание новых многофункциональных биосовместимых материалов для разнообразных биомедицинских применений, в частности, доставки лекарств, магнитной гипертермии. Созданные МНЧ $NiFe_2O_4$ являются суперпарамагнетиками при комнатной температуре, что является основным требованием к частицам, используемым для магнитной-порошковой визуализации, новейшей методики диагностики заболеваний человека.

Благодарности

N. Dogan благодарит Совет по научным и технологическим исследованиям Турции за поддержку работы (грант TUBITAK №: 115E776).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M. Irfan, N. Dogan, A. Bingolbali, F. Aliew. J. Magn, Magn. Mater. **537**, 168150 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168150.

[2] N. Dogan, O.M. Dogan, M. Irfan, F. Ozel, A.S. Kamzin, V.G. Semenov, I.V. Buryanenko, J. Magn. Magn. Mater. **561**, 169654 (2022).

[3] А.С. Камзин, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, В.Г. Семенов, И.В. Бурьяненко. ФТТ, **64**, *10*, 1570 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53107.391. [A.S. Kamzin, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, V.G. Semenov, I.V. Buryanenko. Phys. Sol. State, **64**, *10*, 1550 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.10.54249.391]

[4] А.С. Камзин, N. Dogan, O.M. Dogan, В.Г. Семенов. ФТТ **65**, *8*, 1426 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56165.127 [A.S. Kamzin, N. Dogan, O.M. Dogan, V.G. Semenov. Phys. Solid State, **65**, *8*, 1373 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.08.56587.127]

[5] N. Dogan, G. Caliskan, M. Irfan. J Mater Sci: Mater Electron **34**, 390 (2023). https://doi.org/10.1007/s10854-022-09799-x

[6] А.С. Камзин, В.Г. Семенов, Л.С. Камзина. ФТТ **66**, *7*, 1228 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58399.74. [A.S. Kamzin, V.G. Semenov, L.S. Kamzina. Phys. Solid State, **66**, *7*, 1183 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.07.58996.74]

[7] B. Gleich, J. Weizenecker, Nature. **435**, 1214 (2005). https://doi.org/ 10.1038/nature03808

[8] B. Gleich, Method of determining the spatial distribution of magnetic particles, Google Patents, 2010, US7778681B2.

[9] Gleich, J. Weizenecker, H. Timminger, C. Bontus, I. Schmale, J. Rahmer, J. Schmidt, J. Kanzenbach, J. Borgert, inProc. ISMRM, **18**, 1920 (2010).

[10] W. Li, X. Jia, L. Yin, Z. Yang, H. Hui, J. Li, W. Huang, J. Tian, S. Zhang. iLIVER **1**, 237 (2022). https://doi.org/10.1016/j.iliver.2022.10.003

[11] L.C. Wu, Y. Zhang, G. Steinberg, H. Qu, S. Huang, M. Cheng, T. Bliss, F. Du, J. Rao, G. Song, L. Pisani, T. Doyle, S. Conolly, K. Krishnan, G. Grant, M. Winter. Am J. Neuroradiol. **40**, 206 (2019). https://doi.org/10.3174/ajnr.A5896

[12] M.I. Anik, M.K. Hossain, I. Hossain, A.M.U.B. Mahfuz, M.T. Rahman, I. Ahmed. Nano Select **2**, *6*, 1146 (2021). DOI: 10.1002/nano.202000162

[13] G.F. Stiufiuc, R.I. Appl. Sci. **14**, 1623 (2024). https://doi.org/10.3390/app14041623

[14] N. Panagiotopoulos, R.L. Duschka, M. Ahlborg, G. Bringout, C. Debbeler, M. Graeser, C. Kaethner, K. Lüdtke-Buzug, H. Medimagh, J. Stelzner, T.M. Buzug, J. Barkhausen, F.M. Vogt, J. Hägele. Int. J. Nanomedicine **10**, 3097 (2015). https://doi.org/10.2147/ijn.S70488

[15] B. Rezaei, Z.W. Tay, S. Mostufa, O.N. Manzari, E. Azizi, S. Ciannella, H.-E-J. Moni, C. Li, M. Zeng, J. Gómez-Pastora, K. Wu. Nanosca. **16**, 11802 (2024). DOI: 10.1039/d4nr01195c

[16] C. Lu, L. Han, J. Wang, J. Wan, G. Song, J. Rao. Chem. Soc. Rev. **50**, 8102 (2021). https://doi.org/10.1039/D0CS00260G

[17] Г.М. Абилкосимова, Д.М. Аронбаев, С.Д. Аронбаев. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. Universum: химия и биология: электрон, научн. журн. **4**, 55 (2024). DOI: 10.32743/UniChem.2024.118.4.17194

[18] J.W.M. Bulte. Adv. Drug Deliv. Rev. **138**, 293 (2019). https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.12.007

[19] B. Gleich, J. Weizenecker, J. Borgert. Phys. Med. Biol. **53**, N81 (2008).

[20] B. Rezaei, P. Yari, S.M. Sanders, H. Wang, V.K. Chugh, S. Liang, S. Mostufa, K. Xu, J.-P. Wang, J. Gómez-Pastora, Small. **20**, 2304848 (2023). DOI: 10.1002/smll.202304848

[21] K.S. Joshy, R. Augustine, A. Mayeen, S.M. Alex, A. Hasan, S. Thomas, H. Chi. New J. Chem. **44**, 18162 (2020). DOI: 10.1039/d0nj01163k

[22] X. Lasheras, M. Insausti, I.G. de Muro, E. Garaio, F. Plazaola, M. Moros, L. De Matteis, J.M. de la Fuente, L. Lezama. J. Phys. Chem. C **120**, 3492 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10216

[23] M.N. Ahmad, H. Khan, L. Islam, M.H. Alnasir, S.N. Ahmad, M.T. Qureshi, M.Y. Khan. J. Mater. Phys. Sciences **4**, 32 (2023). https://doi.org/10.52131/jmps.2023.0401.0034

[24] A. Muthusamy, M. Arunkumar, N. Kannapiran, S.S. Meena, S.M. Yusuf. J. Mater. Sci: Mater Electron **28**, 15754 (2017). DOI: 10.1007/s10854-017-7468-3

[25] S.B. Narang, K. Pubby. J. Magn. Magn. Mater. **519**, 167163 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163

[26] M.H. Sousa, E. Hasmonay, J. Depeyrot, F.A. Tourinho, J.-C. Bacrib, V.E. Dubois, R. Perzynski, Yu.L. Raikher. J. Magn. Magn. Mater. **242**–**245**, 572 (2002). https://doi.org/10.52131/jmps.2023.0401.0034

[27] M.A.S. Amulya, H.P. Nagaswarupa, M.R.A. Kumar, C.R. Ravikumar, S.C. Prashantha, K.B. Kusuma. App. **1**, 100023 (2020). https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100023

[28] U. Kurtan, H. Güngüneş, H. Sözeri, A. Baykal. Ceram. Internat. **42**, 7987 (2016). http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.200

[29] L.M. Sanchez, D.A. Martin, V.A. Alvarez, J.S. Gonzalez. Colloids Surf., A **543**, 28 (2018). https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.050

[30] А.С. Камзин,1 G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, В.Г. Семенов, И.В. Бурьяненко. Ж. Технич. Физики, **92**, *12*, 1884 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53756.152-22. [A.S. Kamzin, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, V.G. Semenov, I.V. Buryanenko. Technical Phys., 2022, **67**, *12*, 1640 (2022)]. DOI: 10.21883/TP.2022.12.55201.152-22

[31] M.E. de Sousa, M.B.F. van Raap, P.C. Rivas, P.M. Zelis, P. Girardin, G.A. Pasquevich, J.L. Alessandrini, D. Muraca, F.H. Sanchez. J. Phys. Chem. C **117**, 5436 (2013). DOI: dx.doi.org/10.1021/jp311556b

[32] M.A. Dheyab, A.A. Aziz, M.S. Jameel, O.A. Noqta, P.M. Khaniabadi, B. Mehrdel. Scient. Rep. **10**, 10793 (2020). https://doi.org/10.1038/s41598-020-67869-8

[33] E. Umut, M. Coşkun, H. Güngüneş, V. Dupuis, A.S. Kamzin. J. Supercond. Novel Magn. **34**, 913 (2021). DOI: 10.1007/s10948-020-05800-y

[34] Mossbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science. Vol. 1. Ed. G.J. Long, F. Grandjean, Springer Science+Business Media New York 1993. 479 c.

[35] V. Kuncser, O. Crisan, G. Schinteie, F. Tolea, P. Palade, M. Valeanu, G. Filoti. Modern Trends in Nanoscience, vol. 197. Editura Academiei Romane, Bucharest, 2013.

[36] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, В.Г. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. ФТТ, **64**, *6*, 712 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52406.298. [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, V.G. Semenov, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, I.V. Buryanenko. Phys. Sol. State. **64**, *6*, 714 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.06.53838.298.]
[37] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, А.А. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. ФТТ, **62**, *10*, 1715 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49928.056. [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valliulin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. Phys. Sol. State, **62**, **10**, *10*, 1933 (2020). DOI: 10.1134/S1063783420100157]
[38] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мёссбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
[39] D.-H. Chen, X.-R. He. Mater. Res. Bull. **36**, 1369 (2001).
[40] R. Malik, S. Annapoorni, S. Lamba, V.R. Reddy, A. Gupta, P. Sharma, A. Inoue. J. Magn. Magn. Mater. **322**, 3742 (2010). doi: 10.1016/j.jmmm.2010.07.019
[41] L.K. Bogart, I.G. Morozov, I.P. Parkin, M.V. Kuznetcov. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **29**, 14347 (2018). https://doi.org/10.1007/s10854-018-9569-z
[42] J. Jacob, M.A. Khadar. J. Appl. Phys. **107**, 114310 (2010). http://dx.doi.org/10.1063/1.3429202.
[43] U. Holzwarth, N. Gibson. Nature Nanotechnology **6**, 534 (2011).
[44] M. Siddique, N.M. Butt. Physica B **405**, 4211 (2010). doi: 10.1016/j.physb.2010.07.012.
[45] V. Sepelak, I. Bergmann, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F.J. Litterst, S.J. Campbell, K.D. Becker. J. Phys. Chem. C **111**, 5026 (2007). DOI: 10.1021/jp067620s
[46] А.П. Казин, М.Н. Румянцева, В.Е. Прусаков, И.П. Суздалев, Ю.В. Максимов, В.К. Имшенник, С.В. Новичихин, А.М. Гаськов. Неорганич. Матер. **45**, *11*, 1381 (2010).
[47] Magnetic Properties of Fine Particles. Ed. J.L. Dormann, D. Fiorani. Elsevier Science Ltd. Series: North-Holland Delta 2012. 430 c.
[48] S.B. Singh, Ch. Srinivas, B.V. Tirupanyam, C.L. Prajapat, M.R. Singh, S.S. Meena, Pramod Bhatt, S.M. Yusuf, D.L. Sastry. Ceram. Internat. **42**, 19188 (2016). http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.081
[49] E. Lima, A.L. Brandl, A.D. Arelaro, G.F. Goya. J. Appl. Phys. **99**, 083908 (2006).
[50] J.M.D. Coey. Phys. Rev. Lett. **27**, 1140 (1971).
[51] S. Morup, C.A. Oxborrow, P.V. Hendriksen, M.S. Pedersen, M. Hanson, C. Johansson. J. Magn. Magn. Mater. **140**–**144**, 409 (1995). https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)00963-5
[52] M. Menzel, V. Sepelak, K.D. Becker. Sol. St. Ionics. **141**, 663 (2001).
[53] A. Bajorek, C. Berger, M. DulskI, M. Zubko, S. Lewinska, K. PrusiK, A.S. Lawska-Waniewska, F. Grasset, N. Randrianantoandro. Metallurg. Mater. Transac. A **53A**, 1208 (2022). https://doi.org/10.1007/s11661-021-06567-0
[54] B. Pacakova, S. Kubickova, G. Salas, A. Mantlikova, M. Marciello, M.P. Morales, D. Niznansky, J. Vejpravova. Nanoscale **9**, 5129 (2017). DOI: 10.1039/x0xx00000x

Редактор Т.Н. Василевская