

УДК 538.955

Формирование структуры и магнитных свойств коллоидных наночастиц феррита марганца в зависимости от длительности микроволнового гидротермального in situ синтезаП.В. Чернозем, Р.В. ЧерноземНаучный руководитель: профессор, д.т.н. Р.А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050E-mail: polinachernozem@gmail.com**Formation of the structure and magnetic properties of colloidal manganese ferrite nanoparticles depending on the duration of in situ microwave hydrothermal synthesis**P.V. Chernozem, R.V. ChernozemScientific Supervisor: Prof., Dr. R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050E-mail: polinachernozem@gmail.com

Abstract. This work reports a one-step ultrafast in-situ microwave hydrothermal (MAH) synthesis of soft magnetic colloidal nanoparticles using citric acid (CA). The chelation of CA with lattice metal ions led to the formation of a stable colloid based on 100 % pure MFO spinel NPs with a size of 32 ± 10 nm and very soft magnetic properties, formed as a result of the MAH synthesis at a temperature of 175 °C and a duration of 30 minutes. Observably, the increase in the MAH synthesis duration from 30 minutes to 3 hours resulted in a decrease in the phase purity of CA-functionalized MFO NPs from 100 % to 52 % and the saturation magnetization from 43.4 ± 0.7 to 33.9 ± 2.0 emu/g owing to the increased CA degradation.

Keywords: Magnetic nanoparticles, Manganese ferrite, Microwave processing, Colloid.

Введение

Благодаря своим уникальным магнитным, электрическим и каталитическим свойствам наноразмерные магнитные оксиды получили широкое развитие в последние десятилетия от медицинских до промышленных областей. Большой интерес вызвали ферриты со структурой шпинели MFe_2O_4 ($M = Co, Mn, Mg, Zn$, и др.), как один из наиболее перспективных магнитных наноматериалов [1]. Среди ферритов $MnFe_2O_4$ (MFO) отличается лучшей биосовместимостью и контролируемыми физико-химическими свойствами [2], что делает его одним из самых многообещающим кандидатом для применения в таких биомедицинских приложениях, как доставка лекарств [3], гипертермическая терапия рака [4], и магнитно-резонансная томография (МРТ) [5]. Наночастицы (НЧ) MFO получают различными методами, как соосаждение, золь-гель, гидротермальный или с использованием сольвотермальных и биомиметических методов [6]. Благодаря возможности контролировать морфологию и размер НЧ гидротермальный метод является одним из перспективных. В то время как, микроволновый гидротермальный (МГТ) метод позволяет обеспечить более гомогенный рост НЧ и сократить время синтеза от часов до минут по сравнению с классическим гидротермальным методом. Тем не менее, потенциальная агломерация НЧ может происходить во время их формирования. Поэтому для получения коллоидных НЧ используется in situ синтез в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Таким ПАВ может служить биосовместимая гидрофильная лимонная кислота (СА), которая часто применяется для получения коллоидных НЧ [7]. Ранее в литературе не сообщалось о получении и исследовании коллоидных НЧ MFO, полученных in situ МГТ синтезом в присутствии СА.

Таким образом, цель работы заключается в синтезе коллоидных магнитных НЧ MFO с помощью in situ МГТ метода и исследовании их структуры и магнитных свойств.

Материалы и методы исследования

Магнитные НЧ МФО получены *in situ* МГТ синтезом при 175 °С в течение 30 минут (МФО-СА 30 м), 1 часа (МФО-СА 1h) и 3 часов (МФО-СА 3h). Для этого в раствор солей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (35 мМ) и $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17,5 мМ) добавлялась СА (6,3 мМ). После синтеза НЧ МФО промывались в деионизованной воде при помощи магнитной сепарации и центрифугирования для отделения немагнитной фазы. Изучение структуры и фазового состава разработанных НЧ было выполнено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКРС) и рентгенофазового анализа (РФА). Магнитные свойства НЧ МФО были изучены с помощью метода вибрационной магнитометрии.

Результаты

Анализ результатов СКРС (рис. 1а) и РФА (рис. 1б) выявил наличие типичной структуры шпинели феррита марганца всех образцов. Однако, увеличение продолжительности синтеза с 30 минут до 3 часов привело к повышению содержания примесей оксида железа (маггемит, гематит). Кроме того, установлено уменьшение удельной намагниченности насыщения НЧ МФО с $43,4 \pm 0,7$ до $33,9 \pm 2,0$ эме/г (таблица 1) при увеличении продолжительности синтеза с 30 до 180 минут, соответственно. Тем не менее, полученные значения намагниченности соответствуют потенциально токсичным аналогам, например, CoFe_2O_4 [2]. Также разработанные чистые по фазовому составу МФО НЧ продемонстрировали коллоидную стабильность в течение 24 часов хранения при 5 °С.

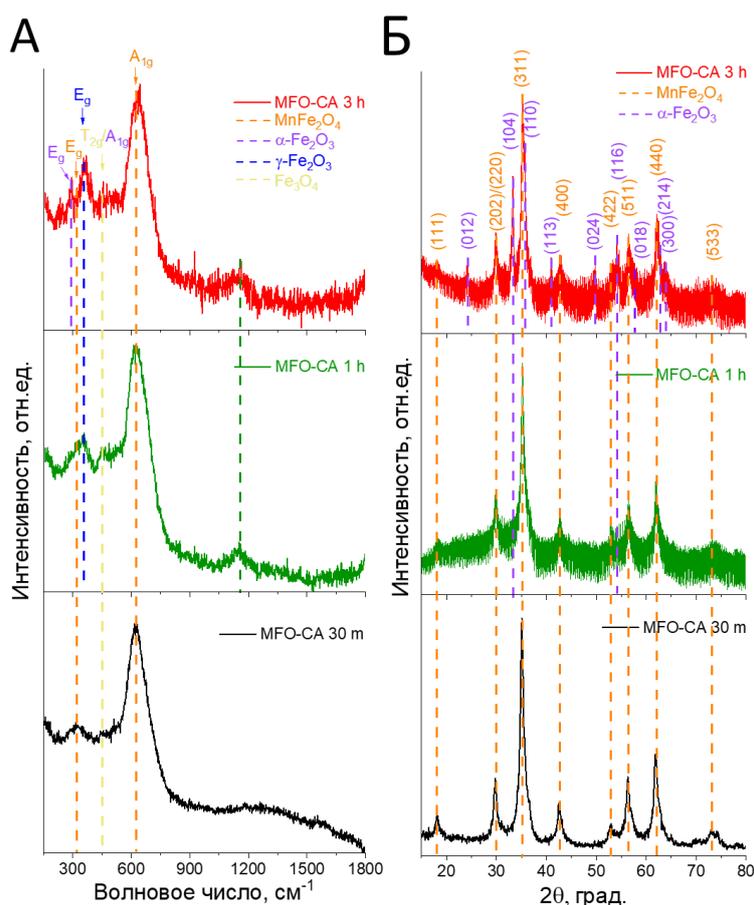


Рис. 1. (А) СКРС-спектры и (Б) дифрактограммы магнитных НЧ МФО

Намагниченность синтезированных магнитных НЧ МФО

Наночастицы	σ , эме/г
МФО-СА 30 м	43,4±0,7
МФО-СА 1 h	37,4±2,0
МФО-СА 3 h	33,9±2,0

Заключение

В результате исследования разработаны биосовместимые магнитные коллоидные МФО НЧ, являющиеся перспективными для применения в тераностике и адресной доставке лекарств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также гранта РНФ № 23-23-00511. Выражается благодарность в обсуждении результатов А.Л. Холкину, М.А. Сурменевоу, а также за помощь в измерениях Д.В. Вагнеру и А. Прядко.

Список литературы

1. Akhlaghi N., Najafpour-Darzi G. Manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) Nanoparticles: From synthesis to application-A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2021. – № 103. – P. 292–304.
2. Zhang L., et al. Structural, magnetic, and photoluminescence of $MnFe_2O_4$: xEu_3 -nanostructures // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – № 27. – P. 8138–8145.
3. Giannousi K., et al. Nanoplatforms of Manganese Ferrite Nanoparticles Functionalized with Anti-Inflammatory Drugs // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – № 14. – P. 1895–1903.
4. Manohar A., et al. Zn-doped $MnFe_2O_4$ nanoparticles for magnetic hyperthermia and their cytotoxicity study in normal and cancer cell lines // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2023. – № 675. – P. 132037.
5. Kavkhani R.R., Ismail U.N., et al. CTAB assisted synthesis of $MnFe_2O_4@SiO_2$ nanoparticles for magnetic hyperthermia and MRI application // Materials Today Communications. – 2022. – № 31. – P. 103412.
6. Kharisov B., et al. Microwaves: microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanoparticles // FL, USA: CRC Press, 2016. – P. 588–599.
7. Dheyab M.A., et al. Simple rapid stabilization method through citric acid modification for magnetite nanoparticles // Scientific reports. – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. 10793.