

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи



**Анохин Евгений Олегович**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ  
НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ**

Специальность 1.4.15 —  
«Химия твёрдого тела»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва — 2024

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители: **Трусов Лев Артемович**  
кандидат химических наук

**Казин Павел Евгеньевич**  
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Пресняков Игорь Александрович**  
доктор физико-математических наук  
Кафедра радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ведущий научный сотрудник

**Кецко Валерий Александрович**  
доктор химических наук  
Центр коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, главный научный сотрудник

**Соколов Петр Сергеевич**  
кандидат химических наук  
Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) НИЦ «Курчатовский институт», старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится 29 ноября 2024 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991 г. Москва, Ленинские горы д.1, стр.3, Химический факультет, ауд. 446.

E-mail: [anokhin.evgeny@gmail.com](mailto:anokhin.evgeny@gmail.com) (Анохин Е.О., соискатель), [dissovetinorg@gmail.com](mailto:dissovetinorg@gmail.com) (Хасанова Н. Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3131>.

Автореферат разослан 23 октября 2024 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.8  
кандидат химических наук

Н. Р. Хасанова

## Общая характеристика работы

### Актуальность

Гексаферрит стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  — один из немногих уникальных материалов, который остается магнитотвердым в наноразмерном состоянии вплоть до размеров частиц порядка 10 нм. Наночастицы гексаферрита (здесь и далее «гексаферрит» и «гексаферрит стронция» будут использованы равнозначно), получаемые стеклокерамической методикой, являются промышленно используемым материалом, они применяются как основа для создания лент для магнитной записи высокой плотности. Из-за особенностей кристаллической структуры наночастицы гексаферрита часто обладают высокоанизотропной пластинчатой формой. Подобные частицы могут образовывать устойчивые коллоидные растворы, в которых наблюдается ряд интересных явлений. К ним относятся высокоскоростной магнитооптический отклик и способность заряженных магнитных частиц конденсироваться в коллоиде в концентрированную структурно упорядоченную фазу.

У описанных применений есть некоторые ограничения, обусловленные свойствами самого материала. Так, значительно поменять магнитные характеристики наночастиц гексаферрита не представляется возможным, поскольку коллоидные частицы образуются лишь в узком интервале температур кристаллизации стекла, при котором значительное легирование структуры гексаферрита не представляется возможным. Таким образом, у коллоидных частиц гексаферрита есть некоторый интервал доступных для синтеза размеров и магнитных характеристик, а коллоидная стабильность частиц определяется химическими свойствами самой оксидной поверхности гексаферрита.

Одним из способов расширения перспектив применения материала является получение композитов на его основе, которые могут «вбирать в себя» удачные характеристики каждой из фаз. Для магнитного материала одним из основных направлений модификации является получение магнитных обменно-связанных композитов, в которых путем выбора и настройки второй магнитной фазы можно управлять такими магнитными характеристиками композита как коэрцитивной силой, намагниченность, формой петли гистерезиса, максимальным магнитным произведением, температурой Кюри и другими.

Модификация частиц немагнитными материалами может расширить саму область применения коллоидного гексаферрита. Получение стабильных в нейтральных средах коллоидов открывает наиболее интересные применения частиц: анизотропные магнитотвердые частицы с жестко закрепленным магнитным моментом, которыми можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, могут выступать магнитоактивным агентом. Например, с помощью таких частиц можно оказывать механическое воздействие на какие-либо тела путем приложения переменного магнитного поля (магнитомеханическое воздействие). Аморфное покрытие наночастиц может служить промежуточным слоем, позволяющим пришивать к магнитным частицам различные

молекулы, которые могут добавлять новые «свойства» частицам, сохраняя ключевую особенность частиц гексаферрита — управляемость внешним магнитным полем и анизотропию формы.

Таким образом, модификация поверхности и получение композитных материалов представляется наиболее перспективным способом изменения существующих свойств материала или придания ему дополнительных, которые могут открывать новые горизонты применений.

Поэтому **целью** данной работы являлась разработка методов получения композитов на основе коллоидных частиц гексаферрита стронция и изучение взаимосвязи между их химическим составом, микроструктурой, магнитными и другими функциональными свойствами.

В рамках данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. С использованием метода кристаллизации боратного стекла отработать методики получения коллоидных растворов магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция различной формы и размеров.
2. Разработать методики получения различных функциональных покрытий (диоксидом кремния и шпинельными ферритами) на наночастицах гексаферрита стронция.
3. Установить химический и фазовый состав и морфологию композитных наночастиц.
4. Исследовать магнитные свойства (температурные и полевые зависимости намагниченности) полученных композитов.
5. Исследовать другие функциональные свойства композитных наночастиц: возможность модификации органическими лигандами, перспективы биомедицинских применений.

#### **Научная новизна**

1. Впервые для наночастиц установлены условия формирования гексаферрита стронция с варьируемой морфологией из боратных стекол.
2. Впервые получены долговременно стабильные в нейтральной и щелочной средах коллоидные растворы модифицированных слоями диоксида кремния контролируемой толщины магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция.
3. Впервые показана магнитомеханическая деструкция клеточных культур с помощью модифицированных тонким слоем диоксида кремния наночастиц гексаферрита стронция. Показана перспективность применения подобных частиц в качестве платформы для создания тераностических радиофармацевтических препаратов.
4. Впервые получены и изучены сэндвичевые композитные эпитаксиальные наноструктуры с контролируемым соотношением фаз на основе пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция, покрытых слоями шпинельных ферритов

( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Показано, что две магнитные фазы в композитных наночастицах обменно связаны между собой.

### **Практическая значимость**

1. Предложенные условия синтеза позволяют получать наночастицы гексаферрита стронция различной формы, открывая возможности для разнообразных областей применения: анизотропные частицы перспективны для магнитооптических и магнитомеханических применений, а менее анизотропные востребованы в создании лент для магнитной записи.
2. Покрытие частиц тонкими слоями диоксида кремния расширяет границы применимости как самих коллоидов, так и коллоидных частиц, в частности. Покрытые коллоидные частицы устойчивы к необратимой агрегации, агрессивным средам и могут быть использованы в биомедицине.
3. Показана на практике перспективность использования наночастиц гексаферрита, покрытых диоксидом кремния, для магнитомеханической деструкции раковых клеток и как платформы для создания тераностических радиофармацевтических препаратов.
4. Предложенная методика синтеза сэндвичевых композитов универсальна и может быть расширена на другие типы шпинельных материалов и позволяет комбинировать магнитные свойства ядер с оптическими, каталитическими, сегнетоэлектрическими и другими свойствами внешних слоев.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Условия получения наночастиц гексаферрита стронция с различными морфологией и магнитными свойствами с помощью метода кристаллизации боратных стекол. Показано, что форма частиц изменяется от высокоанизотропных пластинок до практически изотропных зерен. Установлены условия образования коллоидов на основе полученных наночастиц.
2. Условия щелочного гидролиза тетраэтоксисилана для покрытия коллоидных частиц гексаферрита стронция диоксидом кремния. Определены оптимальные условия гидролиза, коллоидная стабильность, магнитные свойства и морфология модифицированных частиц.
3. Оригинальная методика модификации поверхности коллоидных частиц гексаферрита стронция тонкими слоями диоксида кремния при помощи гидролиза силикат-ионов. Модификация поверхности позволила расширить диапазон стабильности коллоидов в нейтральную и щелочную области pH. Модифицированные частицы апробированы в магнитомеханической терапии и в качестве платформы для создания тераностических радиофармацевтических препаратов.
4. Методика получения сэндвичевых композитных наноструктур на основе пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция, покрытых слоями шпинельных

ферритов ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), путем высокотемпературного разложения металлоорганических прекурсоров в высококипящих органических растворителях в инертной атмосфере. Показано, что внешние шпинельные слои растут эпитаксиально, при этом магнитные фазы в композите демонстрируют эффект обменной связи.

**Достоверность результатов работы** обеспечена воспроизводимостью методик синтеза образцов, спектром современных физико-химических методов исследования образцов, таких как рентгенофазовый анализ, магнитометрия, просвечивающая / растровая электронная микроскопия, исследование динамического светорассеяния, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрия, проточная цитофлуориметрия, а также использованием современных научно-обоснованных подходов и теорий для анализа результатов.

### **Апробация работы и публикации**

Результаты работы опубликованы в 6 статьях в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, тезисах 15 всероссийских и международных конференций. Работа выполнена в рамках трех проектов РФФИ № 16-03-01052, № 20-33-90290 и № 21-33-70023 и проекта РНФ №23-73-10045.

Результаты работы были представлены на 15 всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов, в том числе: X Российская конференция РАДИОХИМИЯ-2022 (2022, Санкт-Петербург, Россия), 5-я Российская конференция МедХим-Россия 2021 (2022, Волгоград, Россия), XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2022» (2022, Москва, Россия), VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» Молодежная школа по радиоэкологии (2021, Владивосток, Россия), Ninth International Conference on Radiation in Various Fields of Research (2021, Херцег-Нови, Черногория), XVIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева» (2019, Звенигород, Россия), Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2018) (2018, Майнц, Германия), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018» (2018, Москва, Россия), 52-ая Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2018 (2018, Санкт-Петербург, Сестрорецк, Россия), Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017) (2017, Москва, Россия), International Baltic Conference on Magnetism 2017 (2017, Светлогорск, Россия), VII Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии (2017, Москва, Россия), LI школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017) (2017, Санкт-Петербург, Россия), VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016) (2016, Москва, Россия), VI Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии (2016, Москва, Россия).

## **Личный вклад**

Личный вклад автора заключается в постановке задач научной работы, планировании и постановке эксперимента, синтезе и исследовании образцов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций, представлении результатов на конференциях. Непосредственно соискателем проведены: эксперименты по синтезу стекол, стеклокерамик, выделению частиц гексаферрита, покрытию коллоидных частиц аморфными покрытиями диоксида кремния, получению композитных наночастиц гексаферрит / шпинельный феррит; исследования полученных образцов методами ПЭМ, ДСР, магнитометрии в статических полях, термогравиметрии в магнитном поле, оптической спектрометрии; анализы результатов рентгеновской дифракции, магнитных экспериментов, электронной микроскопии, ДСР, ДТА, магнитооптических экспериментов. В полном тексте диссертации отдельно указаны сноски с указанием соавторства тех частей данных, которые не были получены или обработаны автором лично. Часть работ была выполнена в рамках подготовки курсовых работ студентов ХФ МГУ Д.А. Деянова и А.Д. Кобелева, у которых автор являлся научным руководителем. Основная часть работы выполнена соискателем в лаборатории неорганического материаловедения на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, использованы результаты исследований, проведенных диссертантом в период с 2012 по 2024 год.

## **Объем и структура работы**

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и благодарностей. Работа изложена на 149 страницах, содержит 81 рисунок, 19 таблиц и 173 ссылки на литературные источники.

## **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, подходы и методы, обеспечивающие достоверность работы, показана апробация работы, указан личный вклад, представлены объем и структура работы.

**Обзор литературы** состоит из трех разделов, дополнительно разделенных на главы. *В первом разделе* обсуждаются структура и свойства гексаферритов М-типа, рассмотрена кристаллическая и магнитная структуры. *Во втором разделе* рассмотрена тематика получения коллоидных растворов на основе гексаферрита стронция: основные проблемы, возникающие при попытке получения коллоидов, синтетические подходы, обеспечивающих получение стабильных растворов, их преимущества и недостатки, а также отличительные особенности коллоидов гексаферрита стронция. В подробностях рассмотрены процессы кристаллизации частиц гексаферрита стронция в боратных

стеклах различного состава (системы SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O-SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O-SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В третьем разделе рассмотрена тематика модификации поверхности коллоидных наночастиц гексаферритов различными материалами: диоксидом кремния, различными другими немагнитными покрытиями (полиэтиленгликолем, декстраном, фосфонатами, благородными металлами), магнитными шпинелями.

**Экспериментальная часть** состоит из двух разделов. В первом разделе описаны использованные для синтеза образцов реактивы и подробные методы получения коллоидных частиц гексаферрита стронция, указана маркировка образцов. Приведено подробное описание процедуры модификации коллоидных частиц покрытиями диоксида кремния и шпинельными ферритами (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Для получения покрытий SiO<sub>2</sub> использованы методы Штобера и кислотного гидролиза силикат-ионов, а для получения магнитных композитов с ферритом кобальта и магнетитом использована методика разложения металлорганических прекурсоров в высококипящих инертных растворителях (гексадекане) в инертной атмосфере.

В работе использованы четыре различных состава боратных стекол (в скобках указаны маркировки стекол): 19 SrO · 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 12 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (66HF), 13 SrO · 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12SHF), 4 Na<sub>2</sub>O · 9 SrO · 5,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NAL), 25 SrO · 4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 12 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr4). Используемая в работе маркировка образцов включает в себя маркировку состава стекла и добавку в виде температуры термостатизации. Таким образом, стеклокерамика 66HF580 получена путем кристаллизации стекла 66HF при температуре 580°C, а кристаллизующиеся в стеклокерамике частицы имеют аналогичную маркировку.

Во втором разделе приведены использованные в работе методы и условия исследования образцов, использованное для исследования образцов оборудование, а также подходы к обработке и описанию полученных данных.

**Обсуждение результатов** разбито на четыре главы по использованным для получения наночастиц гексаферрита составам боратных стекол. В первой главе описаны синтез и исследование звездчатых агрегатов частиц гексаферрита из боратного стекла 19 SrO · 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 12 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Во второй главе описаны синтез наночастиц гексаферрита более изотропной формы из стекла состава 13 SrO · 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модификация поверхности тонким слоем SiO<sub>2</sub>, изучение коллоидной стабильности покрытых и непокрытых частиц. Третья глава посвящена частицам, полученным из стекла состава 4 Na<sub>2</sub>O · 9 SrO · 5,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: описано изучение процессов кристаллизации стекол, морфология и магнитные свойства частиц, свойства магнитных жидкостей на их основе (главы 3.3.1-3.3.5); покрытие частиц по методу Штобера (3.3.6); покрытие частиц с помощью метода гидролиза силиката и применение модифицированных частиц в магнитомеханической деструкции клеток (3.3.7); применение наночастиц гексаферрита стронция, покрытых тонкими слоями SiO<sub>2</sub>, как платформы для создания радиофармпрепаратов (3.3.8); применение наночастиц



гексаферрита для получения анизотропных ферромагнитных гибридных полимерных пленок (3.3.9); получение композитных частиц гексаферрит-феррит кобальта и исследование их свойств (3.3.10). В *четвертой главе* описаны композитные частицы гексаферрит-магнетит, полученные на основе высококоэрцитивных замещенных хромом наночастиц из стекла состава  $25 \text{ SrO} \cdot 4 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Cr}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ B}_2\text{O}_3$ .

### Получение гексаферрита из стекла $19 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ B}_2\text{O}_3$

В первой главе описано получение кристаллизующихся в стекле состава  $19 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ B}_2\text{O}_3$  частиц звездообразной формы в коллоидном виде. Ранее были получены только субмикронные частицы со средним размером более 650 нм, которые, очевидно, не подходят для получения стабильных коллоидов. При  $580^\circ\text{C}$  из стеклокерамики удается выделить порошок, фазовый состав которого скорее соответствует шпинельному оксиду железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При более высоких температурах отжига ( $610$  и  $640^\circ\text{C}$ ) на рентгенограммах отчетливо проявляются пики, соответствующие фазе гексаферрита. Однако, на этих рентгенограммах все еще наблюдается характерный максимум шпинели на  $35,5$  градусах. На рисунке 1 и в таблице 1 представлены результаты полнопрофильного анализа спектров, все исследованные порошки описываются набором двух фаз: гексаферрита и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . С повышением температуры отжига возрастает доля гексаферрита в образцах, а также увеличивается средний размер кристаллитов гексаферрита; в то же время размер частиц фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не изменяется.

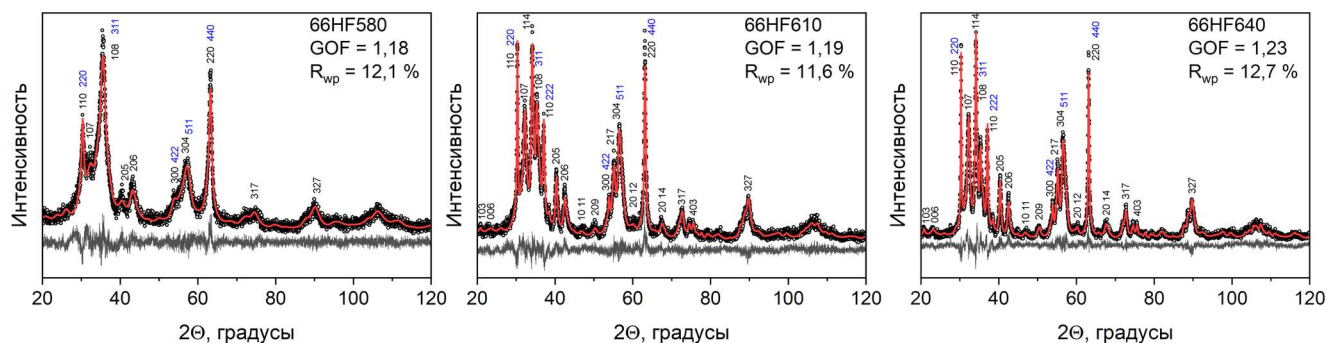


Рисунок 1 — Порошковые дифрактограммы выделенных частиц с полнопрофильным анализом по методу Ритвельда. Черные индексы  $hkl$  относятся к структуре гексаферрита стронция, синие — к  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Морфология частиц порошков всех составов представлена на рис. 2. На микрофотографиях частиц наряду со сросшимися пластинками можно наблюдать присутствие некоторой ламеллярной структуры. Возможно, она образуется при рекристаллизации звездчатых частиц. На фотографиях с высоким увеличением можно обнаружить некоторый аморфный слой на краях частиц, которые в целом являются кристаллическими; особенно это заметно в образце с наименьшей температурой кристаллизации. По мере повышения температуры кристаллизации увеличивается средний диаметр кристаллизующихся агрегатов. При  $580^\circ\text{C}$  средний размер сростков составляет около 80 нм; при температуре  $610^\circ\text{C}$  — 170 нм, при  $640^\circ\text{C}$  — 215 нм.

Таблица 1. Характеристики частиц порошков, выделенных из стеклокерамик.

Образец	$\omega_{\text{SHF}}$ , масс. %	Размер (XRD)		$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ , масс. %	Размер (XRD) $d$ , нм	Размер (ПЭМ) $D$ , нм
		$d$ , нм	$h$ , нм			
66HF580	$36 \pm 2$	25(4)	3,4(5)	$64 \pm 2$	6,6(2)	$80 \pm 12$
66HF610	$70 \pm 1$	51(2)	4,4(3)	$30 \pm 1$	6,7(2)	$170 \pm 26$
66HF640	$86 \pm 1$	64(3)	6,9(5)	$14 \pm 1$	7,2(4)	$215 \pm 39$

\*  $d$  — средний диаметр,  $h$  — средняя толщина пластинчатой частицы,  $D$  — средний диаметр агрегата частиц

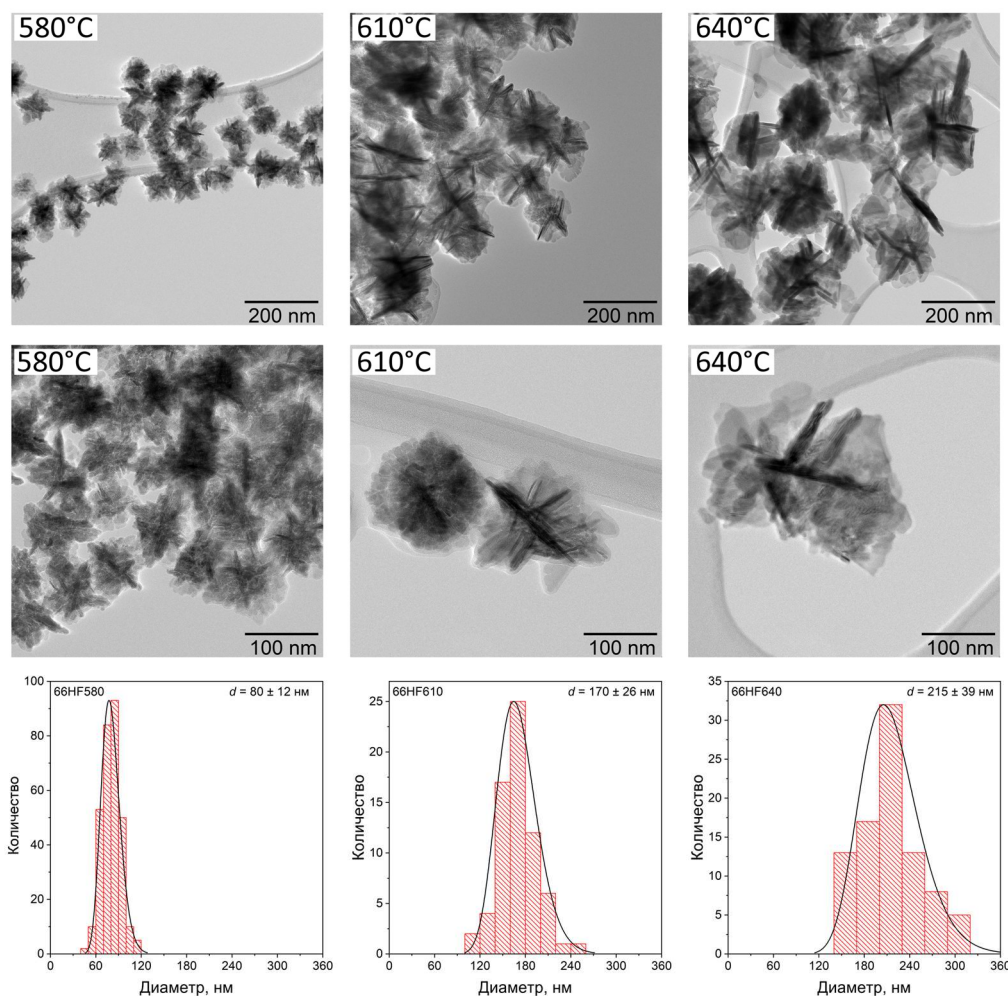


Рисунок 2 —  
ПЭМ  
микрофотографи  
и  
распределения  
частиц по  
размерам  
наночастиц  
образцов  
66HF580,  
66HF610 и  
66HF640.

На рисунке 3 приведены данные магнитных измерений порошков частиц в диапазоне температур от 5 К до комнатной температуры, сводные данные представлены в таблице 2. Порошок частиц, полученных при 580°C, обладает коэрцитивной силой около 230 Э, при этом в поле напряженностью 18 кЭ намагниченность образца не выходит на насыщение. Можно говорить о магнитомягком характере поведения частиц со значительным суперпарамагнитным вкладом.  $M_S$  и  $H_C$  порошков возрастают с увеличением температуры отжига. Это можно объяснить следующими факторами: увеличением доли магнитотвердой фазы гексаферрита в образце (увеличивает  $H_C$ ),

увеличением средних размеров частиц (увеличивает  $H_C$ ), увеличением степени кристалличности образца (увеличивает  $M_S$ ).

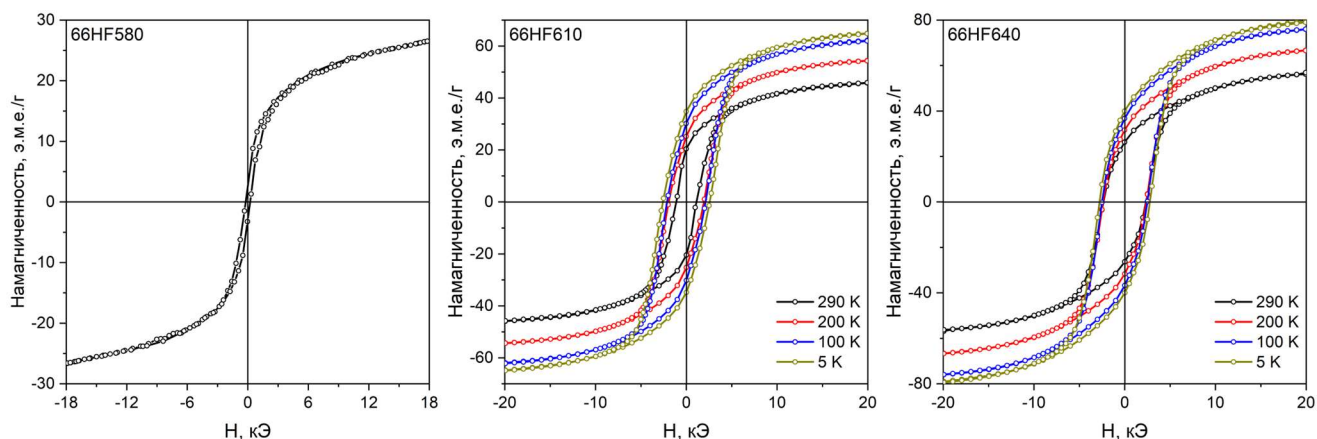


Рисунок 3 — Петли гистерезиса образцов 66HF580, 66HF610 и 66HF640.

Таблица 2. Магнитные характеристики порошков, выделенных из стеклокерамик.

Образец	Характеристики	Температура, К			
		290	200	100	5
66HF580	$H_C$ , Э	230	—	—	—
	$M_{18}$ , э.м.е./Г	26,6*	—	—	—
	$M_R$ , э.м.е./Г	2,7	—	—	—
	$M_R/M_{18}$	0,10	—	—	—
66HF610	$H_C$ , Э	1130	1920	2100	2570
	$M_S$ , э.м.е./Г	45,9	54,3	62,0	64,8
	$M_R$ , э.м.е./Г	20,6	25,4	30,4	34,9
	$M_R/M_S$	0,45	0,47	0,49	0,54
	$ BH _{max}$ , МГсЭ	0,19	0,38	0,54	0,72
66HF640	$H_C$ , Э	2340	2370	2500	2770
	$M_S$ , э.м.е./Г	56,8	66,6	76,0	79,0
	$M_R$ , э.м.е./Г	26,4	31,7	36,8	40,1
	$M_R/M_S$	0,46	0,48	0,48	0,51
	$ BH _{max}$ , МГсЭ	0,49	0,64	0,79	1,00

\* Образец не является магнитотвердым ферромагнетиком, приведено значение намагниченности в поле 18 кЭ

Таким образом, можно сделать вывод, что при кристаллизации стекол состава  $19 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ B}_2\text{O}_3$  при относительно невысоких температурах, подходящих для получения наноразмерных частиц, не образуются частицы гексаферрита, пригодные для образования устойчивых коллоидов. Высокое содержание боратов в стекле приводит в целом к снижению вязкости состава и температуры начала кристаллизации железосодержащих фаз. В подобных стеклокерамиках наблюдается образование звездчатых двухфазных агрегатов, состоящих из фазы гексаферрита и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Вероятно звездчатая морфология частиц образцов наследуется от кубической фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которая первой кристаллизуется в данной боратной системе и на основе которой продолжается

дальнейший рост фазы гексаферрита. Полученные частицы отличаются от типичных гексаферритов по морфологии и магнитным свойствам.

### Получение гексаферрита из стекла $13 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ V}_2\text{O}_3$

Во второй главе описано покрытие коллоидных частиц гексаферрита, кристаллизующиеся в системе  $13 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ V}_2\text{O}_3$ , тонкими слоями диоксида кремния путем кислотного гидролиза силикат-ионов. Было показано, что в данной системе наблюдается равновесный рост наночастиц, при кристаллизации стекла образуются небольшие по диаметру более изотропные зерна с более близкими соотношениями диаметра к толщине (наблюдаемая с помощью ПЭМ пластинчатость составляет менее 3, с помощью рентгеновской дифракции — около 4). При этом даже ультрамалые частицы гексаферрита имеют четко очерченные боковые грани с габитусом усеченной с двух сторон гексагональной бипирамиды. Образцы исследованы интегрально с помощью рентгеновской дифракции (рис. 4) и локально с помощью ПЭМ (рис. 5 и 6), общие характеристики выделенных частиц гексаферрита приведены в таблице 3.

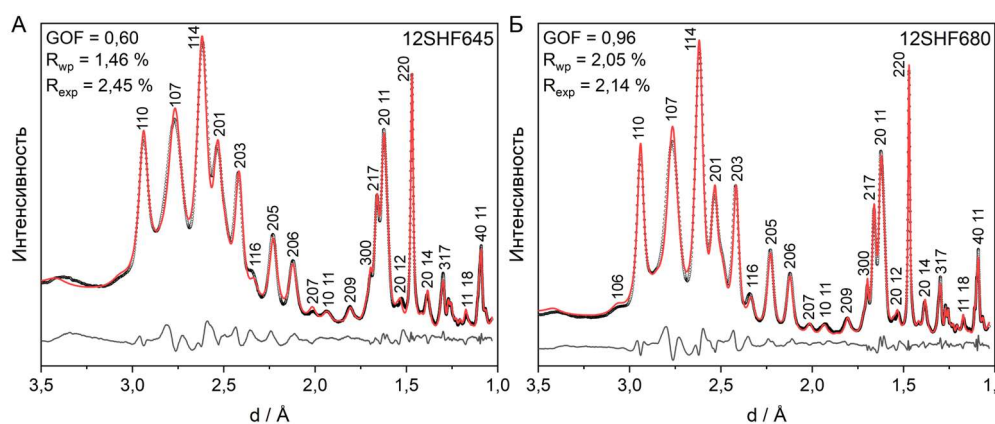


Рисунок 4 — Порошковые дифрактограммы выделенных частиц с полнопрофильным анализом по методу Ритвельда.

Таблица 3. Характеристики извлеченных из стеклокерамики частиц гексаферрита.

$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	Данные анализа дифракции рентгеновского излучения						
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$d, \text{нм}$	$h, \text{нм}$	$d/h$		
645	5,8849(4)	23,100(3)	20(2)	5,7(3)	3,6		
680	5,8874(3)	23,073(2)	29(2)	7,4(3)	4,0		
$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	Размеры (ПЭМ)			Магнитные данные			
	$d, \text{нм}$	$h, \text{нм}$	$d/h$	$H_c, \text{Э}$	$M_R, \text{э.м.е./Г}$	$M_S, \text{э.м.е./Г}$	$M_R/M_S$
645	$18 \pm 8,0$	$10,2 \pm 2,6$	$2,4 \pm 0,8$	1780	15,3	41,2	0,37
680	$20 \pm 5,3$	$8,2 \pm 1,9$	$2,7 \pm 0,8$	3650	26,7	59,9	0,45

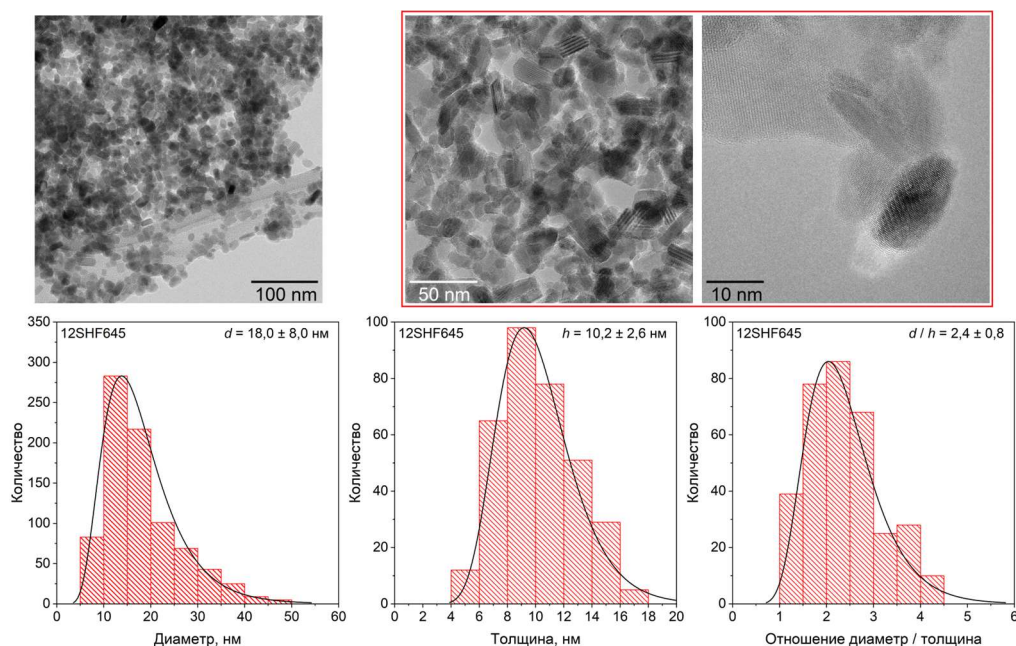


Рисунок 5 — ПЭМ частиц состава 12SHF645 и размерные гистограммы; в красной рамке представлены изображения частиц после покрытия диоксидом кремния.

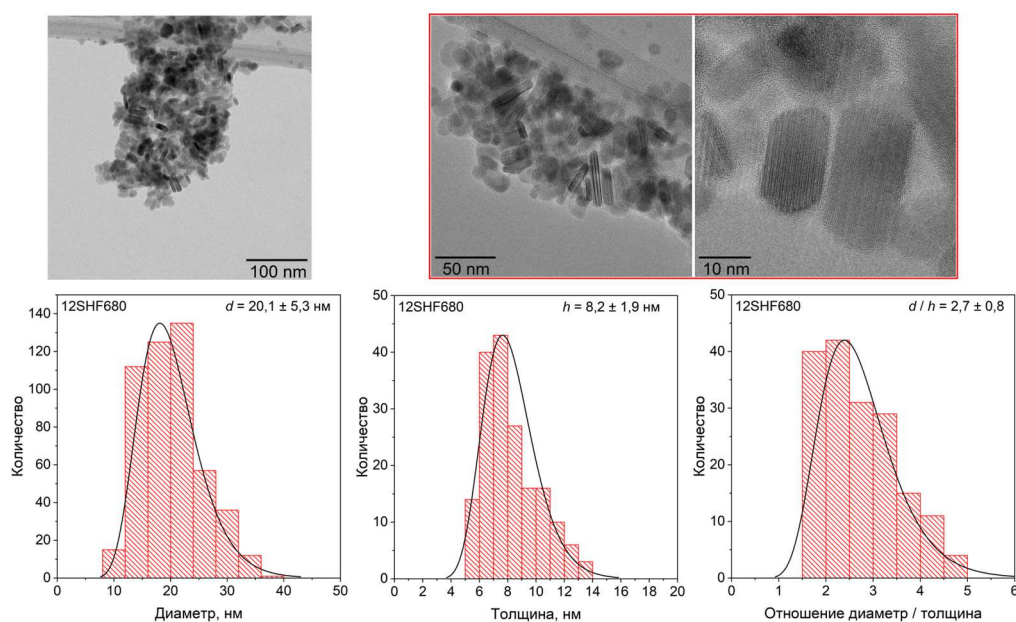


Рисунок 6 — ПЭМ частиц состава 12SHF680 и размерные гистограммы; в красной рамке представлены изображения частиц после покрытия диоксидом кремния.

Показано, что добиться однородного покрытия частиц слоем  $\text{SiO}_2$  без потери их коллоидной стабильности можно путем контроля условий гидролиза силикат-ионов. Исходные коллоидные частицы стабилизированы в растворе за счет электростатического отталкивания двойных электрических слоев частиц. Для сохранения стабильности необходимо поддерживать pH в интервале 2,7-3 на протяжении гидролиза; в таких условиях и покрытые, и непокрытые частицы обладают одинаковым по знаку зарядом поверхности. В результате синтеза на частицах образуется тонкий слой аморфного покрытия, при этом видно, что частицы покрыты индивидуально, а толщина слоя составляет около одного нанометра (рис. 5 и 6).

Для исследования коллоидной стабильности частиц с помощью метода динамического светорассеяния были исследованы зависимости гидродинамического диаметра и дзета-потенциала частиц от кислотности среды (рисунок 7).

Для всех типов частиц (как исходных, так и покрытых) существуют три принципиально различные области на этих графиках: зона стабильности, в которой коллоидные частицы электростатически стабилизированы и не агрегируют; зона концентрированных кислот и щелочей ( $\text{pH} < 1,5$  или  $> 12$ ), в которых отталкивание частиц экранировано за счет повышенной ионной силы растворов, вследствие чего происходит обратимая агрегация частиц; зона разрядки поверхности частиц (при переходе из кислой среды в щелочную через изоэлектрическую точку), в которой наблюдается агрегация коллоидных частиц. Изоэлектрическая точка для непокрытых гексаферритных наночастиц находится вблизи нейтральной среды, поэтому добиться получения стабильных коллоидов в нейтральной среде представляется невозможным без изменения химической природы поверхности частиц. Изоэлектрическая точка покрытых  $\text{SiO}_2$  частиц лежит при  $\text{pH}$  около 5-5,5; при этом в области  $\text{pH} \approx 7$  частицы характеризуются высоким отрицательным дзета-потенциалом, обеспечивающим коллоидную стабильность.

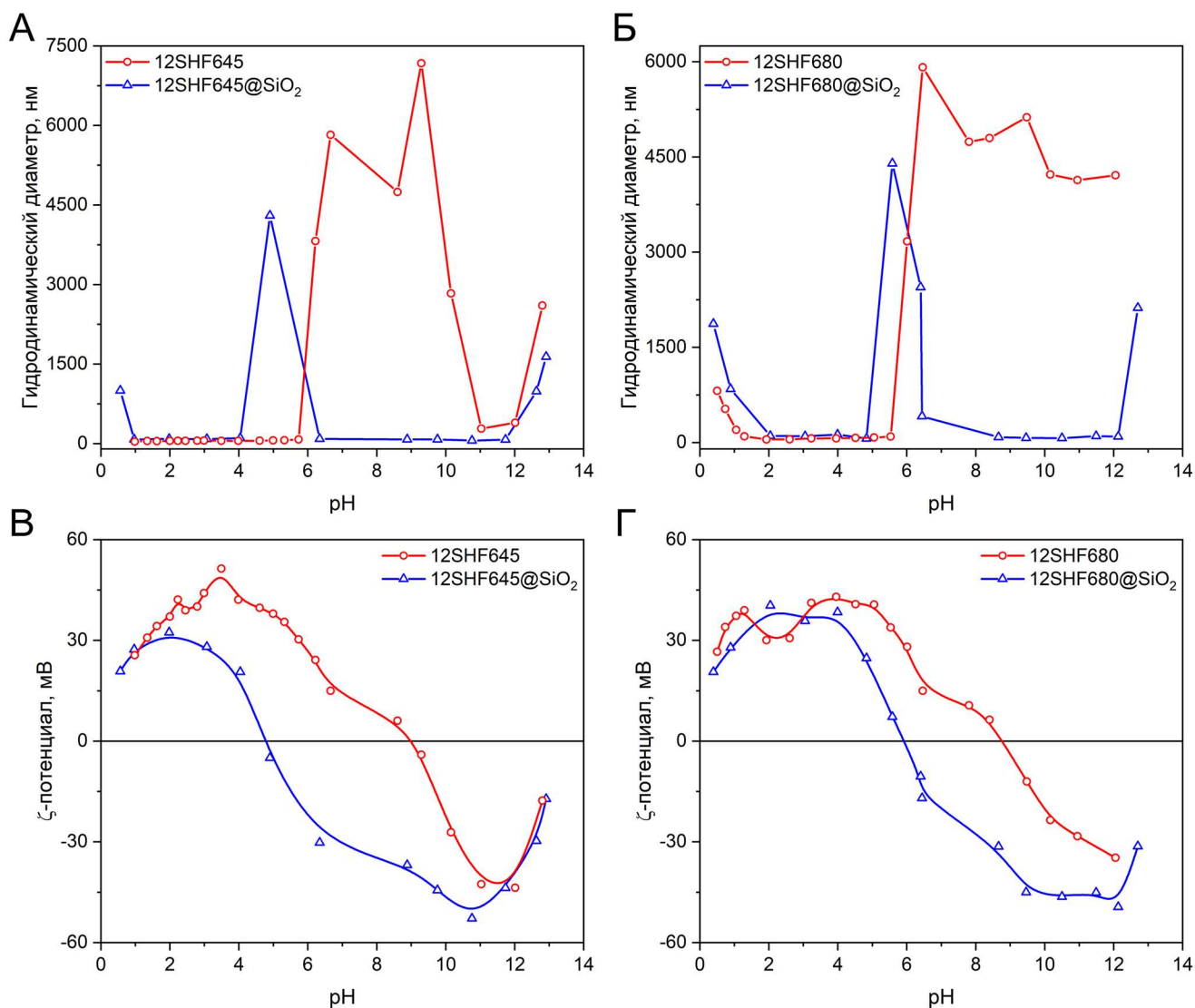


Рисунок 7 — Зависимость гидродинамического диаметра (А, Б) и  $\zeta$ -потенциала (В, Г) коллоидных частиц от рН.

Подводя итоги, можно отметить, что коллоидные частицы в растворе стабилизированы электростатически, электростатическая стабилизация сохраняется в диапазоне pH от 1,5 до 5; за этими пределами немодифицированные частицы образуют микронные агрегаты. Для частиц с большей намагниченностью диапазон коллоидной стабильности несколько уже; и хотя вывод о влиянии намагниченности частиц на «ширину» зоны стабильности в целом кажется тривиальным с точки зрения логики, на удивление он оказался явно наблюдаем в описываемых экспериментах.

Покрытие поверхности частиц тонким слоем диоксида кремния путем гидролиза силикат-ионов обеспечивает частицам дополнительную защиту от агрессивных сред (кислот), а также изменяет интервал стабильности, обеспечивая частицам устойчивость к агрегации за счет электростатического отталкивания в диапазоне pH от 6,5 до 12. Это открывает возможности использования модифицированных частиц в различных биологических средах, о чем и пойдет речь далее в работе.

### **Получение гексаферрита из стекла $4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{ SrO} \cdot 5,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ B}_2\text{O}_3$**

В третьей главе в подробностях рассмотрено получение высокоанизотропных пластинчатых наночастиц алюминий замещенного гексаферрита стронция регулируемого размера путем кристаллизации стекла состава  $4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{ SrO} \cdot 5,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ B}_2\text{O}_3$ . Магнитные характеристики и размеры получаемых в данной системе коллоидных частиц представлены в таблице 4 и на рисунке 8. При увеличении температуры отжига в диапазоне 650-750°C размеры наночастиц увеличиваются от 39 нм × 4,5 нм до 90 нм × 7,1 нм. Частичное замещение алюминием приводит к значительно более высокой коэрцитивной силе в сравнении с незамещенным гексаферритом. Так для самых маленьких из описанных частиц коэрцитивная сила составляет 2700 Э, а для наиболее крупных она достигает 5600 Э. При более высоких температурах образуются однодоменные субмикронные частицы с коэрцитивной силой вплоть до 7700 Э. Частицы, получаемые при кристаллизации этого стекла при 700°C, наиболее часто использовались в качестве модельных при выполнении данной диссертационной работы.

Наночастицы образуют стабильные водные коллоиды в диапазоне pH от 2 до 4. Благодаря пластинчатой форме и большому постоянному магнитному моменту частиц, коллоиды демонстрируют сильную зависимость оптического пропускания от величины и направления приложенного магнитного поля, так называемый «эффект жалюзи» (рис. 9). Разница между пропусканием коллоидов в «закрытом» и «открытом» состояниях возрастает с увеличением диаметра нанопластинок и фактора анизотропии формы  $h/d$  (табл. 4). Однако, мелкие частицы обладают большим частотным диапазоном динамического эффекта.

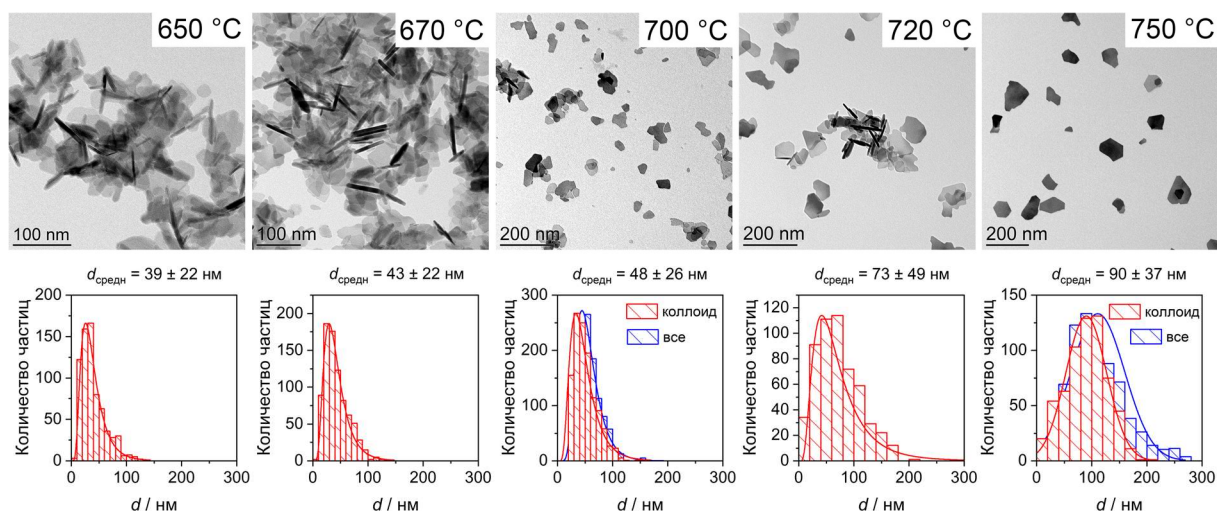


Рисунок 8 — ПЭМ изображения коллоидных частиц гексаферрита, полученных при различных температурах отжига. Красные гистограммы распределений — только коллоидные частицы, синие — все частицы, выделенные из стеклокерамики.

Таблица 4. Характеристики коллоидных частиц гексаферрита.

$T_{отж},$ °C	$M_s,$ эм.е./Г	$H_c,$ Э	$T_c,$ °C	ПЭМ размеры			$A/A_0^1$	
				$d,$ нм	$h,$ нм	$h/d$	$H \parallel k$	$H \perp k$
650	15,3	2700	392	39	4,5	0,115	1,09	0,86
670	38,1	3800	—	43	4,8	0,112	1,10	0,82
680	39,7	4050	—	47	5,1	0,109	1,15	0,77
700	46,0	4500	410	48	5,4	0,113	1,15	0,74
720	47,5	4700	—	73	6,7	0,092	1,23	0,63
730	48,4	5100	—	79	6,5	0,082	1,25	0,60
750	50,0	5900	415	90	7,1	0,079	1,26	0,59

<sup>1</sup> Относительное поглощение коллоидов ( $\lambda = 600$  нм) в магнитном поле напряженностью 100 Э, направленном параллельно и перпендикулярно вектору распространения света  $k$ .

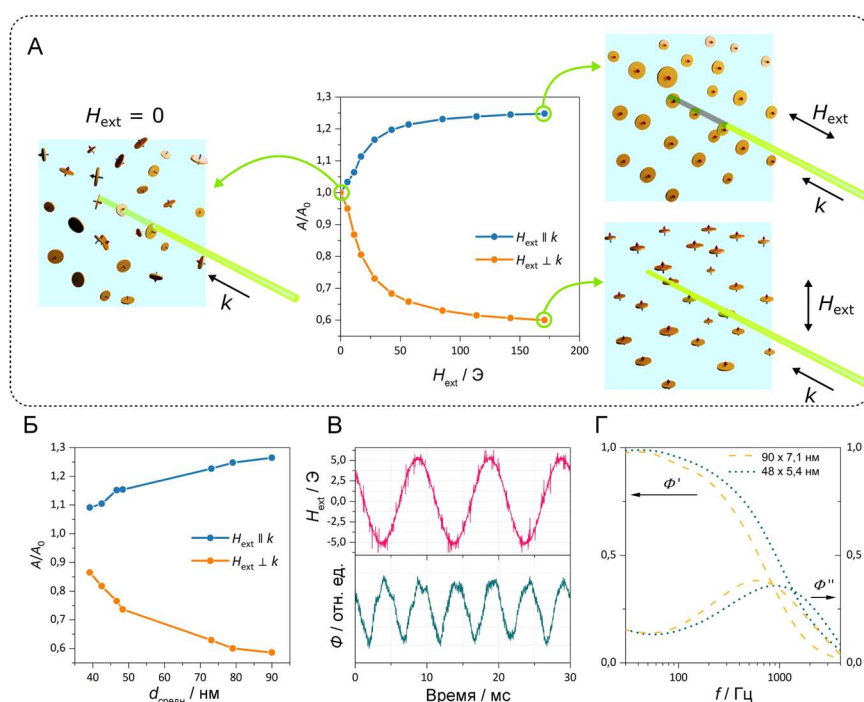


Рисунок 9 — Статические и динамические магнитооптические свойства коллоидов гексаферритных нанопластинок.



### *Композитные наночастицы гексаферрит стронция / диоксид кремния*

Подобные стабильные коллоиды гексаферрита были использованы в качестве источника неагрегированных пластинчатых магнитотвердых наночастиц для получения нанокомпозитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ . Покрытие диоксидом кремния осуществляли путем щелочного гидролиза и конденсации ТЭОС, подбирая условия реакции для поддержания баланса между скоростями гидролиза ТЭОС и агрегации магнитных наночастиц. В рамках данной работы впервые были получены серии композитных наночастиц: наноструктуры «ядро-оболочка», представляющих собой частицы гексаферрита, индивидуально покрытые диоксидом кремния (рисунок 10) со средними толщинами оболочек 18 и 23 нм, а также структуры типа «пудинг с изюмом» — объемный силикагель с равномерно распределенным гексаферритом. Композитные наночастицы могут быть диспергированы в воде с образованием магнитных зелей, стабильных при  $\text{pH} > 6$ .

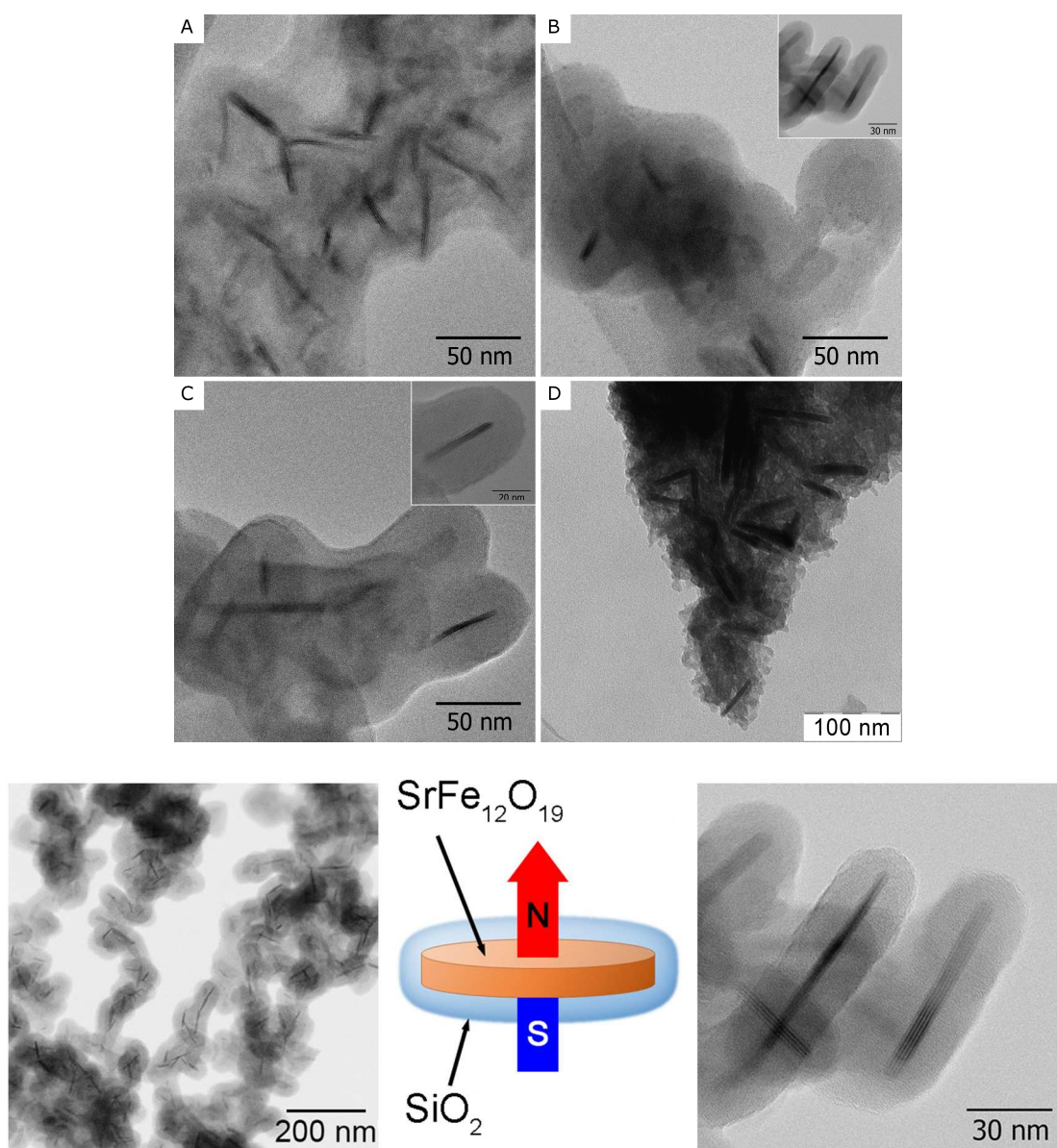


Рисунок 10 — Коллаж, содержащий ПЭМ изображения модифицированных диоксидом кремния наночастиц гексаферрита стронция и схематическое изображение композита.

## Применение наночастиц гексаферрит стронция / диоксид кремния в магнитомеханической терапии и как платформы для создания РФП

Стабильные в нейтральной среде анизотропные коллоидные наночастицы гексаферрита, покрытые тонкими слоями  $\text{SiO}_2$  (менее 1 нм, аналогично второй главе), были использованы в качестве магнитоактивного агента для магнитомеханической деструкции клеток (рис. 11). Экспериментально было продемонстрировано, что такие коллоидные частицы не оказывают цитотоксического действия на клеточные культуры эндотелиальных клеток линии *EA.hy926*. Для количественного исследования магнитомеханической деструкции клетки инкубировали с наночастицами гексаферрита стронция, подвергали воздействию переменного магнитного поля различной частоты и напряженности течение 5 минут, а затем через 8 часов оценивали апоптотическую гибель клеток. При относительно высокой частоте и напряжённости поля (100 Гц, 100 Э) часть клеток подвергалась апоптозу (11,6% против 2,4% в контроле). На качественном уровне можно утверждать, что магнитомеханическая деструкция работает.

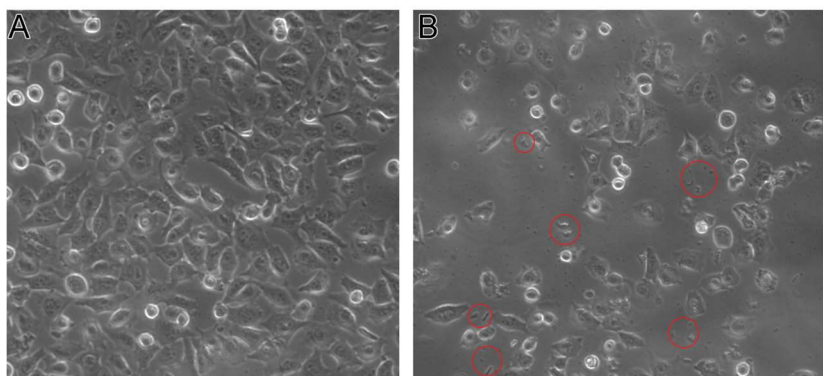
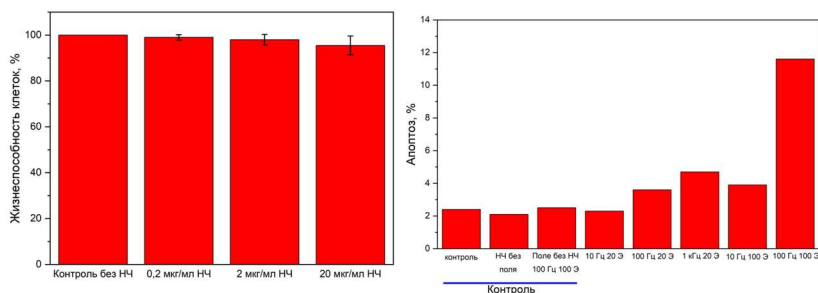


Рисунок 11 — Верхний ряд: сравнение жизнеспособности клеток после инкубации с коллоидными растворами различных концентраций и степень апоптоза в серии экспериментов по магнитомеханической деструкции клеток. Нижний ряд: клетки в контрольном эксперименте и после воздействия переменного магнитного поля. Красными окружностями отмечены фрагменты погибших клеток.

Покрытие наночастиц тонким слоем  $\text{SiO}_2$  может быть использовано для дальнейшей модификации поверхности. Образцы частиц гексаферрита, покрытых тонким слоем диоксида кремния, были переданы для дальнейшей работы коллегам с кафедры радиохимии химического факультета МГУ. К поверхности частиц была пришта линкерная группа 3-аминопропилтриэтоксисилан, к которой в дальнейшем через конденсацию с амино-группой был пришит макроциклический азотсодержащий лиганд, способный образовывать устойчивые комплексы с различными металлами, например цинком и висмутом. При использовании радиоизотопов этих элементов можно комбинировать применения традиционных таргетных альфа-излучающих или позитрон-излучающих РФП и магнитомеханическую терапию анизотропными магнитотвердыми

наночастицами. Таким образом, была продемонстрирована перспективность использования наночастиц гексаферрита стронция с биосовместимым покрытием диоксида кремния в качестве платформы для создания радиофармпрепаратов.

### ***Получение бимагнитных композитных частиц гексаферрит стронция / феррит кобальта***

Дополнительно в последнем подразделе этой главы описано получение бимагнитных композитов гексаферрита с ферритом кобальта. Предлагаемая методика синтеза, основанная на разложении ацетилацетонатов кобальта и железа в инертном высококипящем органическом растворителе в присутствии наночастиц гексаферрита, позволяет получать композиты с заданной сэндвичевой структурой, исключая возможность роста частиц «вширь». Слои кубической шпинели ферритов растут топотактически только на базальной плоскости гексаферрита: рост вдоль оси  $[001]$  в направлении  $[111]$  за счет совпадения кристаллической структуры веществ. В то же время слои шпинели отсутствуют на боковых поверхностях пластинок вследствие несовпадения кристаллических решеток гексаферрита и шпинели в этом направлении. Эта структура хорошо видна на ПЭМ микрофотографиях (рис. 13), когда композитная частица ориентирована ребром относительно направления распространения электронного пучка.

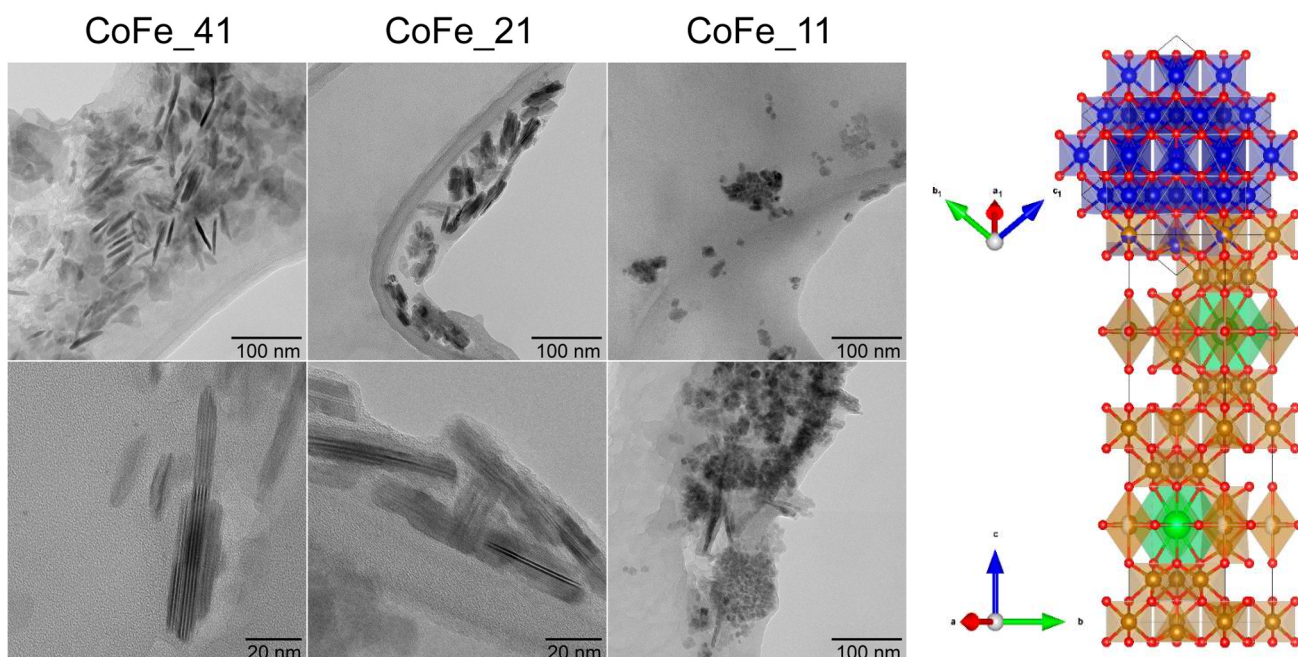


Рисунок 13 — ПЭМ сэндвичевых композитных наночастиц феррит кобальта / гексаферрит стронция / феррит кобальта с различными соотношениями фаз; справа схема роста решетки феррита кобальта на кристаллической структуре гексаферрита.

Химический и фазовый составы образцов композитов были охарактеризованы с помощью локального РСМА и рентгеновской дифракции, результаты представлены в таблице 5. Согласно магнитным измерениям в температурном диапазоне 5–300 К (рис. 14) композитные частицы ведут себя как единая магнитная фаза, а не как механическая смесь исходных компонентов, имея единственную точку перегиба магнитного гистерезиса, что

Таблица 5. Массовое содержание феррита кобальта в образцах по данным ЛРСМА и анализа рентгеновской дифракции.

Образец	Атомные % Sr : Al : Fe : Co (ЛРСМА)	$\omega$ (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), масс.% (ЛРСМА)	$\omega$ (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), масс.% (XRD)	$\omega$ (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), масс.% (номинал)
CoFe_41	6,9 : 5,6 : 85,6 : 1,9	5(5)	—	33
CoFe_21	3,5 : 3,0 : 84,3 : 9,3	36(5)	50(2)	50
CoFe_11	3,0 : 2,4 : 80,2 : 14,3	50(5)	63(2)	66

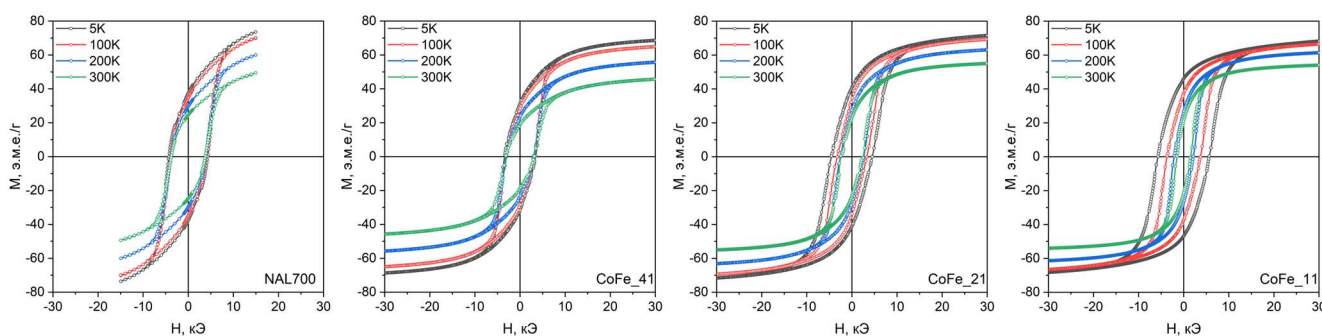


Рисунок 14 — Петли гистерезиса образцов исходного гексаферрита и серии композитных частиц состава гексаферрит стронция / феррит кобальта.

позволяет судить о наличии магнитного обменного взаимодействия между магнитомягкой и магнитотвердой фазами. Магнитный обмен приводит к снижению коэрцитивной силы и повышению намагниченности композитов в сравнении с первоначальными гексаферритными частицами в случае образцов CoFe\_21 и CoFe\_11. Магнитные характеристики образцов приведены в сводной таблице 6.

Максимальное магнитное произведение композитных частиц при комнатной температуре имеет немонотонную зависимость от соотношения фаз. Исходные частицы гексаферрита обладают максимальным магнитным произведением 0,5 МГсЭ при комнатной температуре, которое увеличивается вдвое при охлаждении до 5 К за счет как роста коэрцитивной силы, так и намагниченности частиц. При комнатной температуре образцы композитных частиц обладают более низким значением  $|BH|_{\max}$ , нежели исходный порошок частиц. Однако, для всех исследованных образцов композитов при охлаждении наблюдается рост  $|BH|_{\max}$ , причем эффект заметно более выражен. Охлаждение композитов ниже температуры блокировки феррита кобальта приводит к значительному повышению максимальной магнитной энергии у композитов не только за счет увеличения  $M_s$  и  $H_c$ , но и за счет повышения «квадратности» петли гистерезиса. Соотношение  $M_R/M_s$  для исходных наночастиц гексаферрита во всем исследованном температурном интервале остается равным 0,5. Для всех композитных частиц характерно изменение соотношения  $M_R/M_s$  по мере охлаждения образцов: при комнатной температуре для всех композитных частиц это соотношение ниже 0,5, в то время как при 5 К для образца с рекордным магнитным произведением (CoFe\_11) оно составляет 0,68. При такой температуре феррит кобальта переходит в магнитотвердое состояние.

Шпинельные ферриты обладают тремя взаимно перпендикулярными осями легкого намагничивания, для наноразмерного магнитотвердого феррита кобальта отношение  $M_R/M_S$  близко к 0,78.

Таблица 6. Магнитные характеристики непокрытых наночастиц гексаферрита (NAL700) и композитных частиц (CoFe\_41, CoFe\_21, CoFe\_11) при различных температурах.

Образец	Характеристики	Температура, К			
		300	200	100	5
NAL700	$H_C$ , Э	3760	3830	3940	4280
	$M_S$ , э.м.е./Г	50	60	70	74
	$M_R$ , э.м.е./Г	25	30	35	37
	$M_R/M_S$	0,50	0,50	0,50	0,50
	$ BH _{max}$ , МГсЭ	0,49	0,68	0,89	1,00
CoFe_41	$H_C$ , Э	3140	3010	3060	3430
	$M_S$ , э.м.е./Г	46	56	65	69
	$M_R$ , э.м.е./Г	19	24	28	31
	$M_R/M_S$	0,41	0,43	0,43	0,45
	$ BH _{max}$ , МГсЭ	0,28	0,38	0,51	0,68
CoFe_21	$H_C$ , Э	2300	2500	3270	4560
	$M_S$ , э.м.е./Г	55	63	69	72
	$M_R$ , э.м.е./Г	23	27	34	41
	$M_R/M_S$	0,42	0,43	0,49	0,57
	$ BH _{max}$ , МГсЭ	0,35	0,47	0,70	1,20
CoFe_11	$H_C$ , Э	1480	2110	3700	5720
	$M_S$ , э.м.е./Г	54	61	67	68
	$M_R$ , э.м.е./Г	22	27	38	46
	$M_R/M_S$	0,41	0,44	0,57	0,68
	$ BH _{max}$ , МГсЭ	0,26	0,42	0,93	1,63

### Композиты гексаферрит стронция / магнетит (стекло $25 \text{ SrO} \cdot 4 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Cr}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ B}_2\text{O}_3$ )

В данной главе описан синтез и исследование сэндвичевых нанокомпозитов на основе замещенного хромом гексаферрита стронция и магнетита. Замещенные хромом наночастицы выбраны в качестве ядер из-за рекордных для наночастиц значений коэрцитивной силы, а также пониженной в сравнении с незамещенным гексаферритом намагниченностью. Магнетит выбран в качестве магнитомягкой оболочки в качестве шпинельного феррита с наибольшей намагниченностью.

По дифракционным данным (рис. 15) исходные частицы представляют собой однофазный гексаферрит стронция (параметры элементарной ячейки несколько снижены из-за замещения хромом), а образцы композитов дополнительно содержат вторую фазу магнетита. Содержание  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в образцах определено с помощью полнопрофильного анализа рентгеновской дифракции и МС-ИСП, результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7. Массовое содержание магнетита в образцах по данным рентгена и МС-ИСП.

Образец	Соотношение Fe : Cr (МС-ИСП)	$\omega$ (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), масс.%(МС-ИСП)	$\omega$ (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), масс.%(рентген)	$\omega$ (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), масс.%(номинал)
SHF	10,0 : 2,0	0	0	0
FO 32	14,6 : 2,0	27,1	28(1)	40
FO 11	18,2 : 2,0	39,8	38(1)	50

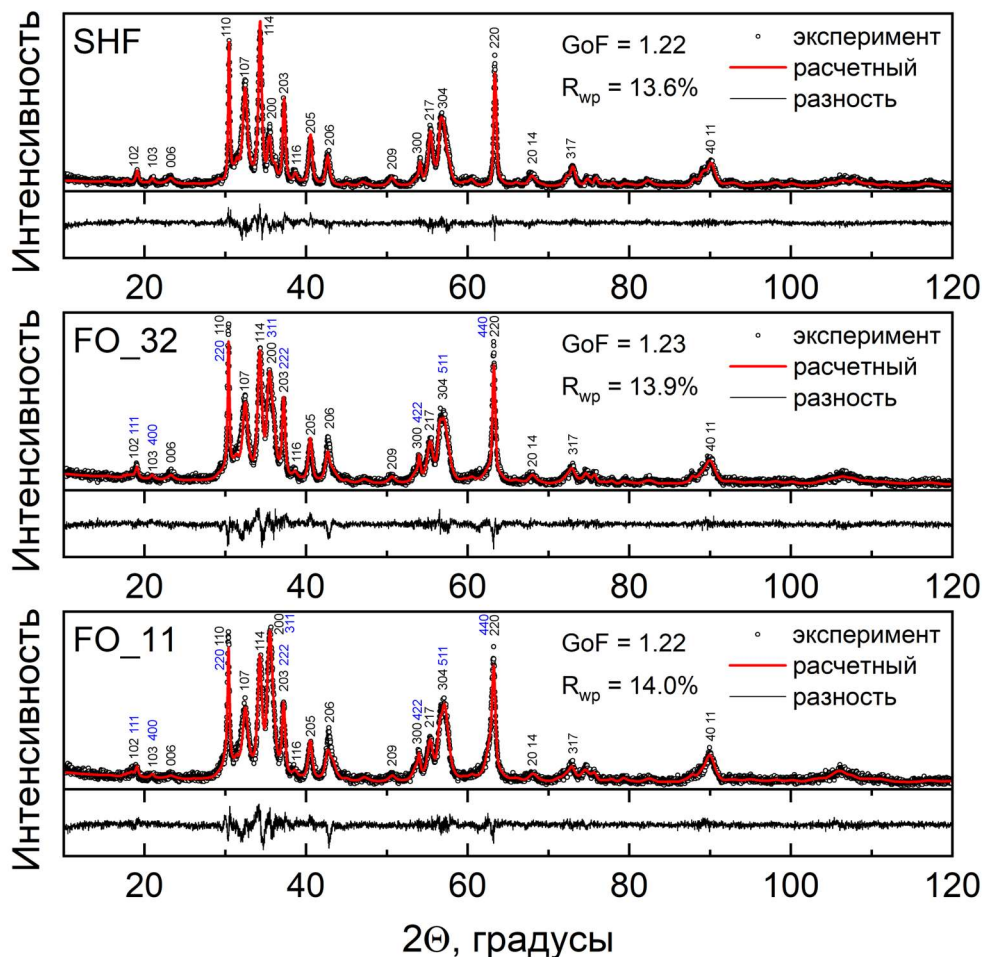
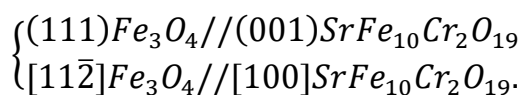


Рисунок 15 — Рентгенограммы образцов гексаферрита и композитных наночастиц с полнопрофильным анализом по методу Ритвельда. Черные индексы  $hkl$  относятся к структуре гексаферрита, синие — к магнетиту.

Просвечивающая электронная микроскопия (рис. 16) показала, что композитные образцы состоят из четко очерченных частиц, похожих на сэндвичи. Пластины гексаферрита находятся в центре композитных частиц, а поверх них в результате гетерогенного зарождения образуются слои магнетита. Многослойная структура хорошо видна, когда частицы композита расположены ребром, магнетит растет симметрично и равномерно, образуя кристаллические слои одинаковой толщины с обеих сторон. Боковые стороны ядер гексаферрита не содержат магнетита, что указывает на то, что рост магнетита происходит только на шпинельных блоках структуры гексаферрита, таким образом, слои магнетита продолжают структуру гексаферрита. Эпитаксиальные соотношения между фазами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и SrFe<sub>10</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>19</sub> следующие:



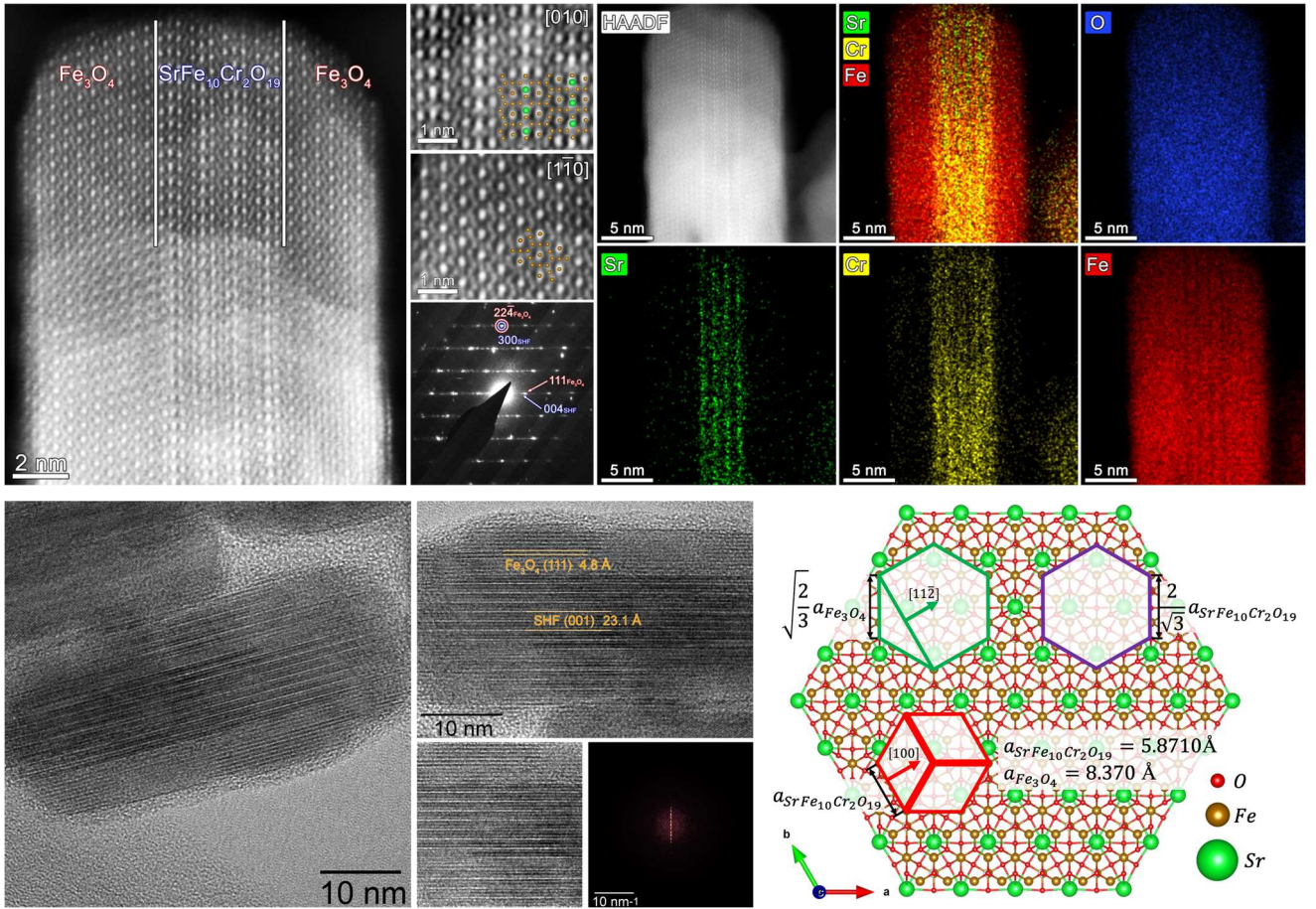


Рисунок 16 — Верхний ряд: HAADF-STEM изображения высокого разрешения и EDX элементные карты композитной частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Нижний ряд: HRTEM-изображение образца композитной частицы и атомная структура слоя  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ , который участвует в формировании интерфейса с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Основываясь на предложенной модели, мы оценили несоответствие решетки между слоем  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (111) и идеально совпадающим узлом решетки (зеленый и фиолетовый шестиугольники соответственно). Величина несоответствия, рассчитанная по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\frac{2}{3}} a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \frac{2}{\sqrt{3}} 2a_{\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}}}{\frac{2}{\sqrt{3}} 2a_{\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}}} \cdot 100\% = 0,81\%$$

является довольно низкой. В случае композитных наночастиц магнетит слегка сжат на интерфейсе с гексаферритом. Элементные карты показывают, что ядро гексаферрита остается неизменным после синтеза: стронций остается в R-слоях структуры, а хром отсутствует во внешних сэндвичевых слоях магнетита, в которых есть сигнал железа. Средняя толщина магнетита, выращенного на каждой стороне пластинчатых ядер гексаферрита, составляет около 3,7 и 4,9 нм для образцов FO\_32 и FO\_11 соответственно.

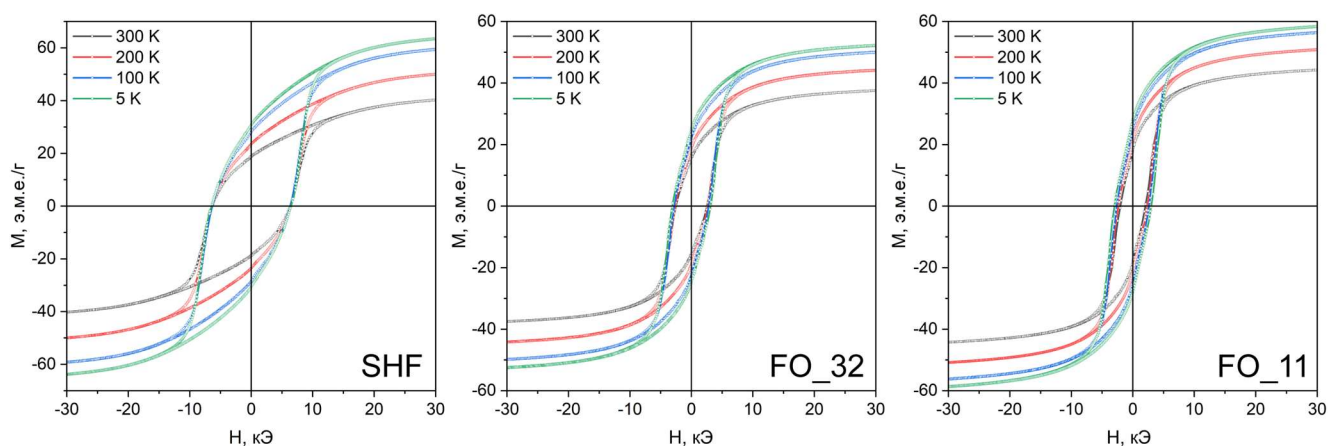


Рисунок 17 — Петли гистерезиса наночастиц  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  (SHF) и композитных частиц (FO\_32 и FO\_11) при различных температурах (5, 100, 200 и 300 К).

Таблица 8. Магнитные характеристики непокрытых наночастиц  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  (SHF) и композитных образцов (FO\_32 и FO\_11) при различных температурах.

Образец	Характеристики	Температура, К			
		300	200	100	5
SHF	$H_C$ , Э	6350	6430	6320	6450
	$M_S$ , э.м.е./Г	40,2	50,0	59,3	63,6
	$M_R$ , э.м.е./Г	18,7	23,5	28,3	30,8
	$M_R/M_S$	0,47	0,47	0,48	0,48
	$ BH _{\max}$ , МГсЭ	0,33	0,50	0,69	0,81
FO_32	$H_C$ , Э	2520	2630	2780	3120
	$M_S$ , э.м.е./Г	37,6	44,2	49,9	52,4
	$M_R$ , э.м.е./Г	15,7	19,0	22,2	24,7
	$M_R/M_S$	0,42	0,43	0,44	0,47
	$ BH _{\max}$ , МГсЭ	0,19	0,27	0,35	0,46
FO_11	$H_C$ , Э	2020	2330	2640	2990
	$M_S$ , э.м.е./Г	44,3	50,8	56,3	58,5
	$M_R$ , э.м.е./Г	18,2	21,2	24,7	27,9
	$M_R/M_S$	0,41	0,42	0,44	0,48
	$ BH _{\max}$ , МГсЭ	0,23	0,30	0,42	0,53

Магнитные характеристики образцов приведены в таблице 8 и на рисунке 17. Исходные наночастицы гексаферрита обладают высокими магнитными характеристиками (6350 Э и 40,2 э.м.е./Г). Петли гистерезиса композитных образцов не имеют каких-либо признаков, указывающих на наличие в образце отдельной смеси фаз, во всем исследованном диапазоне температур отсутствуют дополнительные точки перегиба или отклонения кривизны кривой  $M(H)$  от однофазного гистерезиса. Это указывает, что все образцы композитов ведут себя как единые магнитные фазы, а не как смеси магнитотвердой и магнитомягкой фаз. Осаждение магнитомягкого магнетита на магнитотвердые наночастицы гексаферрита оказывает незначительное влияние на намагниченность насыщения композитов. Это может быть связано с размерным эффектом, когда более тонкие слои имеют меньшую намагниченность в сравнении с



объемным материалом. В сравнении с исходным гексаферритом коэрцитивная сила композитов снижена до 2520 и 2020 Э для образцов FO\_32 и FO\_11 соответственно. Максимальное магнитное произведение исходных частиц изменяется от 0,33 до 0,81 МГсЭ по мере снижения температуры от 300 до 5 К. Аналогичное поведение наблюдается и для образцов композитных частиц: от 0,19 до 0,46 МГсЭ для образца FO\_32 и от 0,23 до 0,53 МГсЭ для образца FO\_11. В среднем величина  $|BH|_{\max}$  композитных частиц приблизительно в 1,5 раза уступает исходным частицам гексаферрита. В представленном случае эффект обменного связывания в композите магнитотвердого гексаферрита и магнитомягкого магнетита не приводит к увеличению магнитной энергии.

### **Заключение**

Коллоидные наночастицы гексаферрита стронция представляют собой уникальный объект, сочетающий в себе анизотропию формы частиц, большой магнитный момент, жёстко привязанный к кристаллографическим осям, а также высокие магнитные характеристики. Коллоиды на основе таких частиц обладают быстрым и чувствительным откликом ко внешним магнитным полям, что позволяет им найти применение в магнитооптике, магнитомеханике и изучению вязкости на микроуровне. Кроме того, коллоиды гексаферрита также могут быть промежуточным материалом для создания магнитных покрытий, плёнок и лент, а также различных нанокомпозитов и наноструктур на основе наномагнитов. В настоящей работе предложены методики получения композитных наноструктур на основе коллоидных частиц гексаферрита стронция.

Сэндвичевые композитные частицы, в которых нанопластинки из гексаферрита стронция покрыты слоями из шпинельных ферритов, позволяют объединить магнитные свойства гексаферритных ядер с оптическими, каталитическими, сегнетоэлектрическими и другими функциональными свойствами внешних слоев.

Особый интерес представляют коллоидные частицы гексаферрита стронция, покрытые тонкими оболочками диоксида кремния. Аморфная оболочка служит платформой для функциональной модификации поверхности магнитных наночастиц без потери коллоидной стабильности. Например, подобные частицы демонстрируют значительный потенциал в биомедицине: с их помощью можно проводить магнитомеханическую деструкцию клеток или использовать в тераностике.

### **Основные результаты работы:**

При кристаллизации стекла состава  $19 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ B}_2\text{O}_3$  в интервале от 580 до 640°C образуются звездчатые агрегаты из пластинчатых частиц гексаферрита и маггемита размерами от 80 до 215 нм, доля маггемита уменьшается с ростом температуры отжига от 64 до 14%. Устойчивый коллоид образуют только слабомагнитные частицы, выделенные из стеклокерамики, отожженной при 580°C.

При кристаллизации стекла состава  $13 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ B}_2\text{O}_3$  при температурах 645 и 680°C образуются низкоанизотропные пластинчатые коллоидные частицы гексаферрита стронция со средним размером от 18 нм × 10 нм до 20 нм × 8 нм.

При кристаллизации стекла состава  $4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{ SrO} \cdot 5,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ B}_2\text{O}_3$  в интервале от 650 до 750°C образуются высокоанизотропные пластинчатые коллоидные частицы, при этом их размеры увеличиваются от 39 нм × 4,5 нм до 90 нм × 7,1 нм.

Проведена модификация наночастиц гексаферрита стронция аморфными покрытиями диоксида кремния. С помощью метода Штобера получены покрытия толщиной от 18 до 23 нм, а с помощью оригинального разработанного метода кислотного гидролиза силиката — тонкие покрытия толщиной около 1 нм. Модифицированные частицы стабилизируются в коллоидном состоянии в кислой (pH = 1,5–4,5), нейтральной и щелочной средах (pH = 6,5–12) и становятся устойчивыми к действию кислот.

Получены обменно-связанные сэндвичевые композиты гексаферрита стронция с ферритом кобальта с толщиной покрытия до 5 нм, массовая доля феррита кобальта в композитах варьировалась от 5 до 63%. Максимальное магнитное произведение композитных частиц сильно изменяется при охлаждении за счет перехода феррита кобальта в магнитотвердое состояние. При этом происходит повышение коэрцитивной силы частиц, значительно увеличивается соотношение  $M_R/M_S$ , а также растет намагниченность. При комнатной температуре наибольшим магнитным произведением обладает исходный гексаферрит стронция, но наибольшее увеличение максимального магнитного произведения по мере охлаждения наблюдается для образца композита с массовой долей феррита 63% (она возрастает на 527% от исходной при переходе от 300 К до 5 К). Величина максимального магнитного произведения этого рекордного образца при 5 К в 1,63 раза превосходит аналогичную для исходных частиц гексаферрита.

На основе замещенных хромом наночастиц гексаферрита получены обменно-связанные композиты гексаферрита стронция с магнетитом. Исходные частицы гексаферрита имеют пластинчатую форму со средним диаметром 36 нм и толщиной 5,2 нм, толщина покрывающих слоев магнетита варьируется от 3,7 до 4,9 нм, а массовая доля магнетита в композитах составляет от 27 до 40%. Электронная микроскопия высокого разрешения подтвердила эпитаксиальный рост шпинельной фазы на поверхности частиц гексаферрита. Слои магнетита существенно не влияют на намагниченность образцов, а коэрцитивная сила падает до 2,5 и 2 кЭ для образцов с массовыми долями 27 и 40% магнетита соответственно. Максимальное магнитное произведение исходных частиц гексаферрита изменяется от 0,33 до 0,81 МГсЭ при охлаждении от комнатной температуры до 5 К. Для образцов композитных частиц наблюдается аналогичное увеличение при охлаждении, но величина максимального магнитного произведения примерно в полтора раза ниже, чем у исходных частиц. Наличие магнитного обмена между фазами дополнительно подтверждается данными термогравиметрии в магнитном поле: композитные частицы имеют две различные температуры перехода, при этом

меньшая из них значительно отличается по величине от исходного гексаферрита; подобные исследования для обменно-связанных композитов проведены впервые.

#### **Выводы:**

1. Оработан метод кристаллизации боратных стекол выбранных составов для получения наночастиц гексаферрита стронция с варьируемой морфологией. Определены условия для контролируемого получения коллоидных наночастиц в виде пластинок (отношение диаметра к толщине около 10) и в виде низкоанизотропных частиц (отношение диаметра к толщине около 2).
2. Разработан оригинальный метод покрытия коллоидных частиц гексаферрита стронция тонкими слоями аморфного диоксида кремния. С использованием таких частиц впервые получены долговременно стабильные в нейтральной среде коллоидные растворы. С помощью подобных частиц впервые показана магнитомеханическая деструкция клеточных культур, а также перспективность их применения в качестве платформы для создания тераностических радиофармацевтических препаратов.
3. Разработан многостадийный синтетический подход для получения композитных наночастиц шпинельный феррит / гексаферрит стронция. Метод основан на разложении органических солей металлов в высококипящих инертных растворителях (гексадекане) в инертной атмосфере, в котором диспергированы наночастицы гексаферрита стронция в качестве ядер. Он позволяет получать высококристаллические композиты с различной толщиной слоя шпинельного феррита. Полученные композиты имеют сэндвичевую структуру с эпитаксиально нарастающим на отдельные частицы гексаферрита шпинельным ферритом, при этом шпинельный феррит обладает нетипичной для него пластинчатой морфологией. Показано, что две магнитные фазы композита обменно связаны между собой, демонстрируя магнитные характеристики, сильно отличающиеся от свойств исходных фаз.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных базах данных Web of Science и Scopus:

1. **Anokhin E.**, Trusov L., Kozlov D., Chumakov R., Sleptsova A., Uvarov O., Kozlov M., Petukhov D., Eliseev A., Kazin P. Silica coated hard-magnetic strontium hexaferrite nanoparticles // *Advanced Powder Technology* – 2019. – Т. 30 – № 9 – С. 1976–1984. DOI: 10.1016/j.appt.2019.06.016. JIF = 4,217 (WoS). Объем 0,56 п.л. Личный вклад автора 50%.
2. Cao W., Yin S., Plank M., Chumakov A., Opel M., Chen W., Kreuzer L., Heger J., Gallei M., Brett C., Schwartzkopf M., Eliseev A., **Anokhin E.**, Trusov L., Roth S., Müller-Buschbaum P. Spray-deposited anisotropic ferromagnetic hybrid polymer films of PS-*b*-PMMA and strontium hexaferrite magnetic nanoplatelets // *ACS applied materials & interfaces* – 2021. – Т. 13 – № 1 – С. 1592–1602. DOI: 10.1021/acsami.0c19595. JIF = 10,383 (WoS). Объем 0,69 п.л. Личный вклад автора 10%.
3. Trusov L., Sleptsova A., Duan J., Gorbachev E., Kozlyakova E., **Anokhin E.**, Eliseev A., Karpov M., Vasiliev A., Brylev O., Kazin P. Glass-ceramic synthesis of Cr-substituted strontium hexaferrite nanoparticles with enhanced coercivity // *Nanomaterials* – 2021. – Т. 11 – № 4 – С. 924–934. DOI: 10.3390/nano11040924. JIF = 5,719 (WoS). Объем 0,63 п.л. Личный вклад автора 20%.
4. **Anokhin E.**, Deyankov D., Xia Z., Kozlyakova E., Lebedev V., Morozov A., Kozlov D., Nygaard R., Petukhov D., Trusov L. Synthesis of sandwiched composite nanomagnets by epitaxial growth of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layers on SrFe<sub>10</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>19</sub> nanoplates in high-boiling organic solvent // *Nanomaterials* – 2023. – Т. 13 – № 1 – С. 167. DOI: 10.3390/nano13010167. JIF = 4,400 (WoS). Объем 1,00 п.л. Личный вклад автора 50%.
5. Khabirova S., Aleshin G., **Anokhin E.**, Shchukina A., Zubenko A., Fedorova O., Averin A., Trusov L., Kalmykov S. Novel candidate theranostic radiopharmaceutical based on strontium hexaferrite nanoparticles conjugated with azacrown ligand // *Dalton Transactions* – 2023. – Т. 52 – № 6 – С. 1731–1741. DOI: 10.1039/d2dt03548k. JIF = 3,500 (WoS). Объем 0,69 п.л. Личный вклад автора 15%.
6. Chen J., Duan J., **Anokhin E.**, Xia Z., Svetogorov R., Semina A., Nygaard R., Eliseev A., Gorbachev E., Trusov L. Hard magnetic colloidal nanoplates with tunable size for magneto-optical applications // *Journal of Materials Chemistry C* – 2024. – Т. 12 – № 37 – С. 14865–14875. DOI: 10.1039/D4TC02684E. JIF = 5,700 (WoS). Объем 0,69 п.л. Личный вклад автора 30%.

## Благодарности

Я выражаю искреннюю благодарность множеству людей. Среди них мои родные и близкие, друзья и товарищи, коллеги и студенты, мои преподаватели и руководители, все те, кто помогали мне морально и практически на протяжении всего моего пути в науке, начиная со студенчества и до этого момента. Я благодарю:

Свою супругу и товарища по науке Софью Юрьевну Хабирову, свою семью и родных.

Всех людей, когда-либо работавших в дружном коллективе группы новых магнитных материалов:

Лев Артемович Трусов, Павел Евгеньевич Казин, Александр Витальевич Васильев, Артем Анатольевич Елисеев, Владимир Викторович Королёв, Евгений Андреевич Горбачев, Анастасия Евгеньевна Слепцова, Данила Андреевич Деянков, Макарий Игоревич Козлов, Андрей Дмитриевич Кобелев, Максим Андреевич Карпов, Михаил Александрович Зыкин.

Своих друзей и товарищей:

Даниил Андреевич Козлов, Алексей Павлович Леонтьев, Андрей Александрович Тихонов, Тамуна Бахия, Анатолий Владимирович Морозов, Алексей Александрович Тишкин, Александр Григорьевич Соболев, Снежана Алексеевна Тихонова, Николай Константинович Орлов, Денис Михайлович Антипин, Алексей Анатольевич Чепига, Геннадий Валерьевич Борисенко, Наталья Михайловна Панина.

Преподавателей и коллег:

Алексей Викторович Гаршев, Андрей Анатольевич Елисеев, Екатерина Сергеевна Козлякова, Глеб Юрьевич Алёшин, Василий Александрович Лебедев, Илья Владимирович Росляков, Дмитрий Игоревич Петухов, Рой Роевич Нигаард, Анастасия Сергеевна Приходько, Андрей Петрович Чумаков, Ратибор Григорьевич Чумаков, Александр Олегович Ревенко.