

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 546.722+546.733+537.63

doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.5-22

## МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ- ПРЕКУРСОРОВ В РАСТВОРЕ

*Р.Р. Амиров<sup>1</sup>, А.Н. Солодов<sup>1</sup>, Р.М. Гатауллина<sup>1</sup>, Ю.Р. Шайымова<sup>1</sup>,  
Е.А. Бурилова<sup>2</sup>, А.Г. Киямов<sup>1</sup>, И. Тянь<sup>1</sup>, Р.Г. Батулин<sup>1</sup>, М.А. Черосов<sup>1</sup>,  
Д.А. Таюрский<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, 420088, Россия

### Аннотация

Методом термического разложения олеата железа(III) при разном соотношении олеиновой кислоты и октадецена-1 получены наночастицы оксидов железа (НЧОЖ). Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) определены морфология и размер полученных НЧОЖ. Все полученные наночастицы имели сферическую форму и диаметр 8–9 нм. Методом ИК-спектроскопии для всех синтезированных НЧОЖ установлено наличие олеатной оболочки, обеспечивающей стабильность коллоидных растворов этих наночастиц в неполярных растворителях. Для полученных НЧОЖ с помощью рентгеноструктурного анализа и магнитометрии определены размеры образованного оксидами железа кристаллического ядра. Сопоставлением с данными ПЭМ установлен размер олеатной защитной оболочки НЧОЖ, который хорошо согласуется с известными значениями.

**Ключевые слова:** наночастицы оксидов железа, модель Ланжевена, просвечивающая электронная микроскопия, порошковая рентгеновская дифракция, магнитометрия

### Введение

Почти полвека наночастицы оксидов железа (НЧОЖ) являются широко изучаемыми наноматериалами [1]. Наночастицы оксидов железа демонстрируют уникальные магнитные свойства, такие как суперпарамагнетизм, высокая коэрцитивность, низкая температура Кюри и высокая магнитная восприимчивость [2]. На сегодняшний день наночастицы оксидов железа имеют широкое применение для создания катализаторов, средств адресной доставки лекарств, контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, биосенсоров [2–4]. Поскольку свойства наночастиц оксидов железа в значительной степени зависят от их размера и формы [4], разработка методов и подходов для точной характеристики структуры, формы, размеров, состава и других параметров наночастиц вызывает исследовательский интерес и является актуальной задачей химии и физики перспективных материалов [5].

Во всех приложениях, связанных с использованием НЧОЖ, размер частиц является наиболее важным параметром, поскольку многие химические и физические свойства, связанные с НЧОЖ, сильно зависят от диаметра наночастиц. К примеру, размер частиц играет ключевую роль при использовании НЧОЖ в качестве контрастного агента в магнитно-резонансной томографии, где частицы большего диаметра используются в качестве  $T_2$ -контрастных агентов, а меньшего – в качестве  $T_1$ -контрастных агентов. Одним из наиболее важных применений НЧОЖ считается магнитная гипертермия – многообещающий метод лечения рака с малыми побочными эффектами [6]. В магнитной гипертермии выделение тепла основано на способности НЧОЖ рассеивать магнитную энергию (которая, в свою очередь, в значительной степени зависит от размера НЧОЖ) в тепло [7, 8]. Поэтому для понимания областей применения НЧОЖ и отработки методов синтеза, позволяющих получать НЧОЖ разного размера, требуются доступные методы определения их размеров. Несмотря на кажущуюся простоту, на пути решения этой задача таится достаточно много подводных камней. Существует множество аналитических методов определения размера наночастиц, и все эти методы можно разделить на прямые и косвенные. К прямым методам для измерения размера / распределения размера НЧОЖ относятся методы микроскопии: электронная просвечивающая и сканирующая, флуоресцентная, ультрамикроскопия и т. д. К косвенным методам относятся такие, как динамическое рассеяние света (ДРС), термомагнитное измерение, измерения акустической спектрометрии, рентгенофазовая дифрактометрия малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS). Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является одним из самых мощных доступных аналитических инструментов, который может дать прямую информацию о структуре и размере НЧОЖ. Однако этот метод страдает такими недостатками, как небольшой размер выборки, дороговизна измерения, достаточно большое время проведения исследования, а также невозможность определения толщины органических слоев на поверхности НЧОЖ. Вторым по популярности методом определения размера НЧОЖ является ДРС [9], также известное как фотонная корреляционная спектроскопия. Однако этот метод очень чувствителен к загрязнениям, требует специальной пробоподготовки, а также не может быть использован для частиц, отличных от сферической формы. Еще одним популярным методом является определение размеров методом порошковой рентгеновской дифракции. Порошковая рентгеновская дифракция используется для характеристики нанопорошков любых размеров, а наблюдаемые изменения положения дифракционных пиков используются для выводов о том, как изменяется кристаллическая структура и параметры ячеек при изменении размера и формы наночастиц [10, 11]. Следует, однако, отметить, что традиционно используемая теория рентгеновской дифракции (РД) была разработана для относительно крупных частиц с большим числом дифрагирующих плоскостей, для которых поверхностные эффекты РД пренебрежимо малы. Для определения размера также используют методы ЯМР-релаксации и методы, основанные на определении магнитных свойств НЧОЖ.

В настоящей работе исследуются наночастицы оксидов железа, приготовленные методом термического разложения олеатов железа(III). Как отмечалось выше, свойства наночастиц оксидов железа в значительной степени зависят от их

размера и формы. Использование значений непосредственного размера синтезированных наночастиц (обернутого оболочкой ядра) приведет к неверной оценке размеров наночастиц оксидов железа, что не позволит верно предсказывать потребительские свойства продукта (в случае практических применений) и приведет к неверной интерпретации зависимостей магнитных свойств от размеров. В связи с этим возникает задача точного определения размеров именно образованного оксидами железа ядра синтезированных наночастиц. С помощью традиционных методов микроскопии, таких, например, как просвечивающая электронная микроскопия, можно определить только полный размер наночастиц оксида железа вместе с олеатной оболочкой.

Таким образом, задача определения размеров покрытых олеатной оболочкой кристаллических ядер наночастиц оксидов железа является актуальной.

## 1. Реактивы и оборудование

В работе использовали следующие реактивы: гексагидрат хлорида железа(III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%), тетрагидрат хлорида железа(II) ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99%), олеиновая кислота ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , 90%) и октадецен-1 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ , 90%), все производства Sigma-Aldrich (США); гидроксид натрия, *n*-гексан, этанол были поставлены ООО «ТатХимПродукт», Россия. Все химические вещества использовали в том виде, в каком они были получены, без дополнительной очистки (квалификация не ниже ч.д.а.).

**1.1. Синтез железоолеатных комплексов.** Железоолеатный комплекс ( $\text{FeOA}$ ) получали взаимодействием хлоридов железа, олеиновой кислоты и гидроксида натрия. Деионизированную воду (60 мл) смешивали с этанолом (80 мл) и полученную смесь делили на две равные части. В первую порцию (первый раствор) добавляли гидроксид натрия (9.6 г), а во вторую порцию (второй раствор) –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (21.6 г). Оба раствора последовательно добавляли к раствору олеиновой кислоты (67.8 г) в 280 мл *n*-гексана. Смесь перемешивали магнитной мешалкой и кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч при 70 °С. Затем колбу охлаждали до комнатной температуры. Далее верхний органический слой, содержащий железоолеатный комплекс, трижды промывали 100 мл деионизированной воды в делительной воронке. После промывки гексан выпаривали. Выход продукта составил 98%.

**1.2. Синтез нанокристаллов оксида железа.** Железоолеатный комплекс (3.6 г) из числа синтезированных по описанной выше методике и 0.57 г олеиновой кислоты (OA) растворяли в 25 г октадецена-1 (ODE) при комнатной температуре (все составы, из которых были получены частицы, представлены в табл. 1).

Реакционную смесь нагревали до 320 °С с постоянной скоростью нагрева 3.3 °С/мин и затем выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. Когда температура в реакторе достигала 320 °С, происходила бурная реакция, и исходный прозрачный светло-коричневый раствор становился мутным и коричневаточерным. Полученную дисперсию охлаждали до комнатной температуры и добавляли к ней 200 мл этанола для осаждения продукта, который затем отделяли центрифугированием.

Табл. 1

Системы для получения НЧОЖ

№ образца	Состав
1	3.6 г FeOA/0.57 г OA/25 г ODE
2	3.6 г FeOA/1.20 г OA/25 г ODE
3	3.6 г FeOA/0.57 г OA/20 г ODE

**1.3. Характеризация нанокристаллов оксида железа.** Для характеристики морфологии ядер НЧОЖ использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ). Изображения ПЭМ получали на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Excellence (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ, в качестве подложки использовали медные сеточки с покрытием Formvar/Carbon. Размеры НЧОЖ измеряли вручную, обрабатывая четыре ПЭМ-изображения с использованием программы обработки и анализа изображений Altami Studio для каждого из ПЭМ-изображений; размер выборки составил более 3500 частиц.

Для характеристики природы поверхности НЧОЖ использовали инфракрасную спектроскопию. ИК-спектры записывали с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием FT-801 («СИМЕКС», Россия) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Образец наносили на поверхность кристалла НПВО, после чего регистрировали его ИК-спектр с шагом  $4 \text{ см}^{-1}$  и в диапазоне от 400 до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . Электронные спектры поглощения в УФ- и видимой областях спектра измеряли при комнатной температуре на спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer, США).

Порошковая рентгеновская дифракция была получена с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием медного анода (Cu-K $\alpha$   $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) в геометрии Брэгга – Brentano; скорость  $0.18^\circ/\text{мин}$ , диапазон угла  $2\theta$  от  $7^\circ$  до  $100^\circ$ , шаг  $0.015^\circ$ .

Зависимость намагниченности от магнитного поля изучали с помощью платформы PPMS-9 (Quantum Design, США) при температуре 300 К и величине магнитного поля до 9 Тл с использованием вибрационного магнитометра VSM (Quantum Design, США).

## 2. Результаты и их обсуждение

ПЭМ-изображения полученных образцов НЧОЖ (рис. 1, *a–в*) вместе с соответствующими гистограммами распределения по размерам, полученными в результате статистического анализа изображений, приведены на рис. 1. Нанокристаллы имеют четко выраженную сферическую форму.

ИК-спектры НЧОЖ, представленные на рис. 1, *г*, имеют общие черты, характерные для олеатной оболочки. Пик при  $580 \text{ см}^{-1}$  находится в диапазоне валентных колебаний связи Fe–O (от  $627$  до  $449 \text{ см}^{-1}$ ). Полоса  $2851\text{--}2921 \text{ см}^{-1}$  обусловлена колебанием  $\text{CH}_2$  групп в олеате. Наличие колебаний карбоксилатной группы ( $1410 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре синтезированных наночастиц свидетельствует о наличии в их составе олеат-аниона. В отличие от олеата натрия, где асимметричные и симметричные валентные колебания  $\text{COO}^-$  составляют  $1562$  и  $1450 \text{ см}^{-1}$ , для НЧОЖ эти же пики поглощения  $\text{COO}^-$  составляют  $1527$  и  $1410 \text{ см}^{-1}$ . Смещение пиков поглощения в сторону меньших волновых чисел для НЧОЖ обусловлено

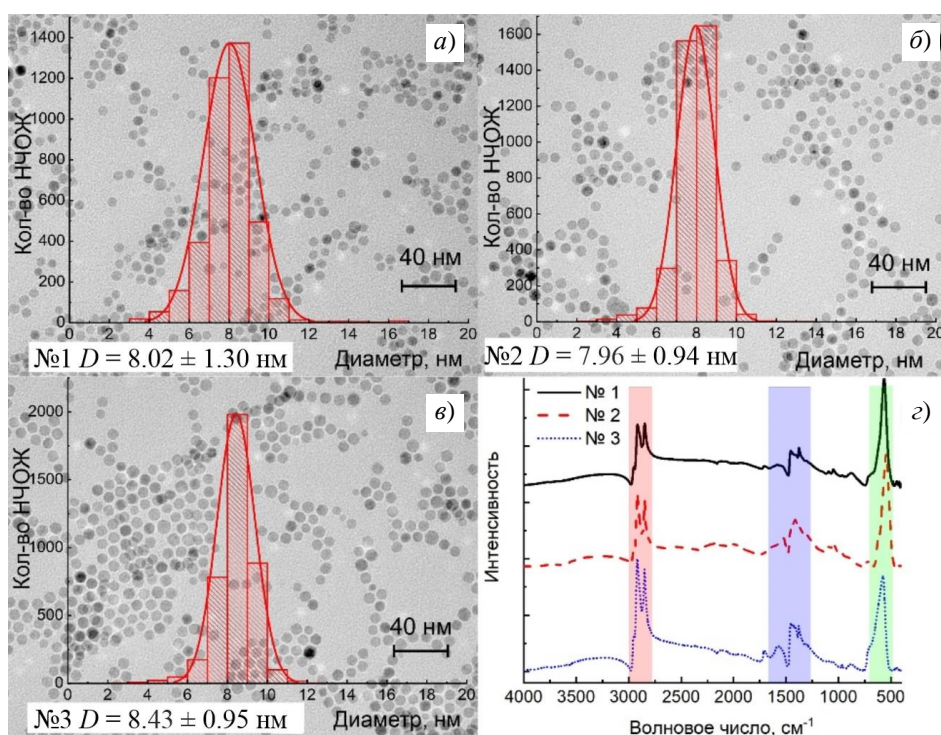


Рис. 1. Характеристика синтезированных НЧОЖ (№ 1–3): а–в) ПЭМ-изображения НЧОЖ (№ 1–3) с масштабной линейкой размером 40 нм. На вставках показано соответствующее распределение частиц по размерам (шкала до 20 нм), полученное путем статистического анализа примерно 3500 частиц; г) ИК-спектры

большей электроотрицательностью и высоким положительным зарядом иона  $\text{Fe}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Na}^+$  [12–14]. Все полученные в работе образцы НЧОЖ продемонстрировали идентичность характеристик: состава и кристаллической структуры ядра, наличия поверхностного олеатного слоя, формы синтезированных нанокристаллов и их магнитных свойств.

Экспериментально измеренные дифрактограммы серий образцов наночастиц оксидов железа приведены на рис. 2. Можно отметить довольно низкое соотношение сигнал/шум ввиду двух причин: (1) низкой концентрации наночастиц оксидов железа в изучаемых образцах и (2) высоких значений ширины дифракционных максимумов, превышающих значения аппаратной ширины рефлексов в разы.

На рис. 2 тонкими вертикальными синими линиями приведены положения дифракционных максимумов оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Видно, что не все дифракционные максимумы проявились на экспериментально измеренных дифрактограммах, что можно объяснить по меньшей мере двумя причинами. Первая связана с низкой относительной интенсивностью непроявленных рефлексов. Вторая может быть обусловлена тем фактом, что ввиду разных обстоятельств, например формы синтезированных частиц, наночастицы оксидов железа в исследуемых образцах не находились в отражающих положениях, позволяющих зафиксировать эти рефлексы. Наиболее интенсивными рефлексами в случае магнетита являются дифракционные максимумы с индексами в порядке убывания относительной интенсивности (311), (440), (220), (511) и (400) на углах дифракции соответственно

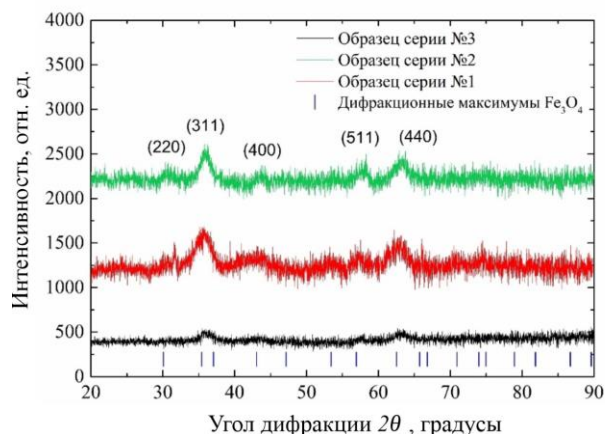


Рис. 2. Измеренные порошковые дифрактограммы исследуемых образцов серий 1 (черная линия), 2 (красная линия) и 3 (зеленая линия). Синими вертикальными короткими линиями обозначены положения рефлексов оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

$35.431^\circ$ ,  $62.53^\circ$ ,  $30.080^\circ$ ,  $56.944^\circ$  и  $43.059^\circ$ . Именно эти рефлексы проявились на экспериментально измеренных дифрактограммах исследуемых в настоящей работе образцов наночастиц железа.

Отметим, что при синтезе наночастиц оксидов железа методом термического разложения с применением олеатов железа формируются наночастицы оксидов железа со структурами магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Тем не менее зарегистрированные наборы дифракционных максимумов образцов каждой серии полностью описываются набором рефлексов, отвечающих оксиду железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнетиту [15]. Данный факт объясняется подобием структур магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Наиболее интенсивными рефлексами в случае маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  являются дифракционные максимумы с индексами в порядке убывания относительной интенсивности (311), (220), (440), (511) и (222) на углах дифракции соответственно  $33.956^\circ$ ,  $30.280^\circ$ ,  $62.980^\circ$ ,  $57.346^\circ$  и  $37.311^\circ$  [15]. В силу низкой симметрии на диапазоне углов дифракции  $20^\circ\text{--}90^\circ$  маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  демонстрирует 64 рефлекса против 21 в случае магнетита, интенсивность отраженного рентгеновского излучения распределяется на большее число рефлексов. Ввиду этого при равном количестве вещества магнетита и маггемита в исследуемом образце реальная интенсивность рефлексов (511) и (222) маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  будет заметно меньше интенсивностей дифракционных максимумов магнетита (511) и (400), несмотря на примерно равные у них значения относительных интенсивностей. По этой причине к наиболее интенсивным рефлексам маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (которые реально зарегистрировать в случае наночастиц) следует отнести только рефлексы (311), (220), (440).

Ввиду близости значений углов наиболее интенсивных рефлексов маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и большой ширины измеренных дифракционных максимумов становится невозможным по измеренным дифрактограммам точно идентифицировать, какой именно оксид железа был синтезирован в ходе реакции, или же оценить их соотношение [16, 17]. В этой связи, как отмечалось выше, под наночастицами оксидов железа в настоящей работе понимаются наночастицы магнетита/маггемита. Кроме того, на наномасштабах в случае ненулевой концентрации

дефектов кристаллической структуры, особенно вакансий по кислороду в магнетите, между этими двумя оксидами стирается существенная разница в структуре, которая проявляется в случае объемных образцов.

Для определения формы и размеров наночастиц оксидов железа применялась формула Шеррера

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  – интегральная ширина пика,  $\theta$  – угол между падающим рентгеновским излучением и отражающими плоскостями,  $d$  – область когерентного рассеяния (ОКР),  $K$  – фактор формы. Размер ОКР обычно отождествляют со средним размером кристаллитов. Коэффициент формы  $K$  зависит от определений среднего размера кристаллитов и ширины. При отсутствии подробной информации о форме  $K = 0.9$  является хорошим приближением для наночастиц размером меньше 100 нм – в таком случае для каждого рефлекса каждой дифрактограммы каждой серии образцов определялись его положение и полная ширина на полувысоте, которые приведены в табл. 2. Для определения полной ширины на полувысоте рентгеновских дифракционных максимумов каждый дифракционный максимум описывался лоренцевой формой линии с помощью программного обеспечения Origin 2015. Далее измеренные значения ширин на полувысоте и углов дифракции дифракционных максимумов с помощью формулы Шеррера (1) пересчитывались в значения областей когерентного рассеяния вдоль соответствующих кристаллографических направлений. Далее область ОКР принималась равной размеру кристаллита. Полученные результаты приведены в табл. 2. Видно, что кристаллиты всех трех серий образцов имеют примерно одинаковый средний размер около 4.5–5.0 нм.

По значениям размеров областей когерентного рассеяния вдоль различных кристаллографических направлений можно с большой детализацией реконструировать форму наночастиц. В нашем случае мы имеем сильно ограниченный набор измеренных рефлексов – всего три, три и четыре соответственно для образцов первой, второй и третьей серии. Такой ограниченный набор данных не позволяет нам полностью воспроизвести хотя бы примерно форму исследованных наночастиц оксидов железа. Тем не менее можно ввести и оценить для каждой серии частиц количественный критерий степени подобия формы сферической. Данный критерий не имеет ничего общего со сферичностью – количественной мерой того, насколько сферическим (круглым) является объект, определенной Х. Уодделлом в 1935 г. [18] как

$$\Psi = \frac{\pi^{1/3} (6V_p)^{2/3}}{A_p}, \quad (2)$$

где  $V_p$  равно объему частицы, а  $A_p$  равно площади поверхности частицы. В рамках настоящей работы предлагается считать наночастицу сферической, если ее средний размер, полученный как среднеарифметическое всех измеренных размеров кристаллитов вдоль различных кристаллографических направлений, отличается от размера кристаллита вдоль любого измеренного кристаллографического направления не более чем на 10% (табл. 3).

Табл. 2

Измеренные углы дифракции и полные ширины на полувывоте измеренных дифракционных максимумов наночастиц оксидов железа

Серия образцов	Индексы НКЛ	Угол дифракции	Полная ширина на полувывоте
1	311	35.84°	2.59°
	511	57.62°	1.19°
	440	62.62°	2.22°
2	311	35.83°	2.55°
	511	57.46°	1.05°
	440	62.96°	3.60°
3	220	30.82°	1.98°
	311	35.96°	1.81°
	511	57.68°	1.97°
	440	63.16°	1.96°

Табл. 3

Полученные из формулы Шеррера (1) значения размеров кристаллитов наночастиц оксидов железа

Серия образцов	Индексы НКЛ	Размер кристаллита, нм	Средний размер, нм	Предполагаемая форма
1	311	3.2	5.0 ± 0.6	Несферическая
	511	7.6		
	440	4.2		
2	311	3.3	4.8 ± 0.4	Несферическая
	511	8.6		
	440	2.6		
3	220	4.2	4.5 ± 0.2	Сферическая
	311	4.6		
	511	4.6		
	440	4.8		

Таким образом, форма наночастиц оксидов железа только третьей серии образцов была нами оценена как сферическая. Наночастицы оксидов железа образцов первой и второй серий вытянуты вдоль кристаллографического направления (511) относительно направлений (311) и (440), что позволяет сделать предположение о сигарообразной форме наночастиц этих серий.

На следующем этапе были измерены зависимости намагниченности наночастиц оксидов железа от величины внешнего магнитного поля для образцов серий 1, 2 и 3, приведенные соответственно на рис. 3, а–в.

Измеренные зависимости намагниченности от внешнего поля для образцов серий 1–3 демонстрируют подобное парамагнетику поведение – почти линейный рост в низких полях и достижение насыщения в высоких полях. Кривые полевых зависимостей намагниченности аппроксимировались в рамках расширенной модели Ланжевена [19–21]:

$$M(H) = N\mu \left( \coth \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right), \quad (3)$$



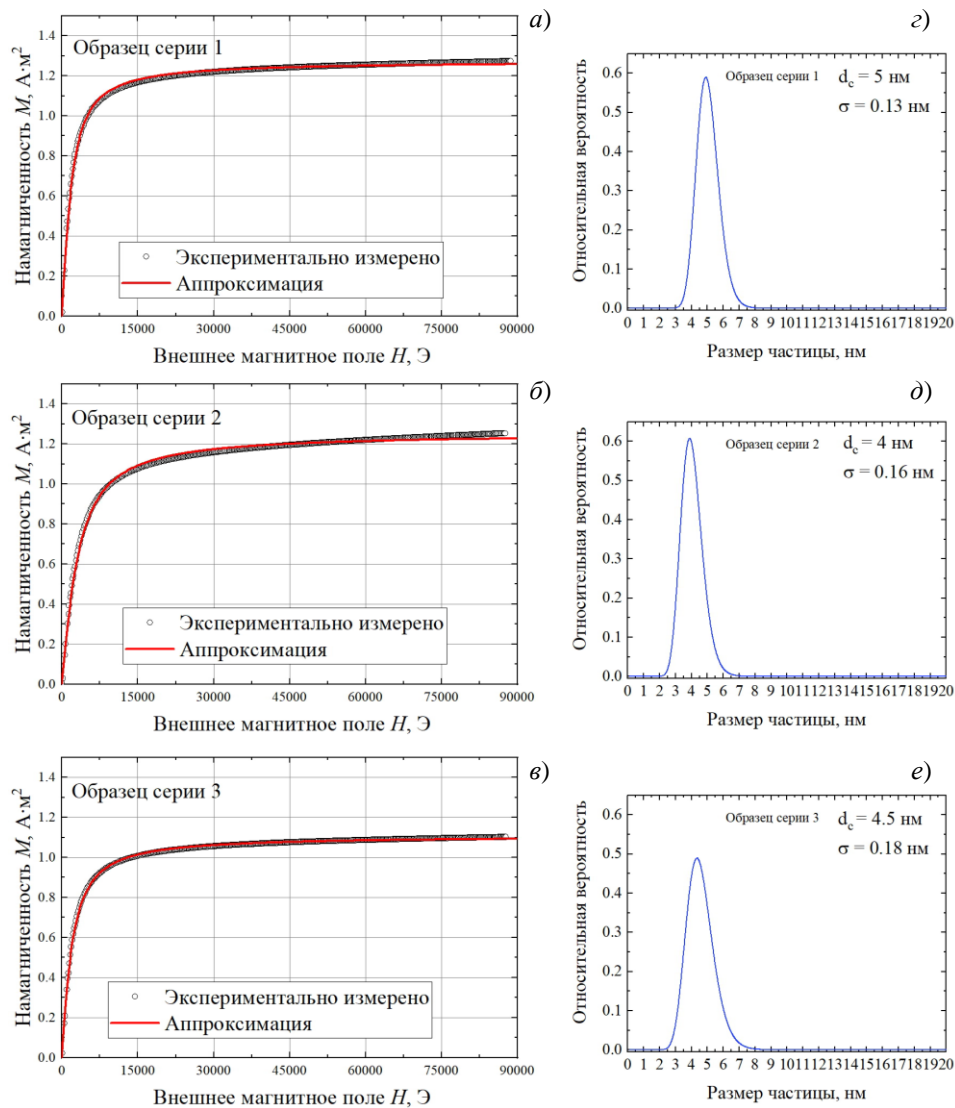


Рис. 3. а–в) Зависимости намагниченности образцов № 1–3 от внешнего поля при комнатной температуре (черные окружности) и ее аппроксимация в рамках расширенной модели Ланжевена (красная линия); г–е) распределение по размерам для образцов № 1–3, полученное по М–Н-зависимостям

где  $\mu$  – магнитный момент насыщения наночастицы,  $k$  – постоянная Больцмана,  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля,  $N$  – концентрация наночастиц или полное количество в объеме исследуемого образца.

Важно отметить, что синтезированные наночастицы, как правило, не являются монодисперсными, то есть всегда имеет место некоторое распределение по размерам. При обработке и анализе экспериментальных зависимостей намагниченности от внешнего поля необходимо учитывать распределение наночастиц по размерам, что достаточно легко реализуемо, как убедительно показано во многих

Табл. 4

Полученные из аппроксимации в рамках расширенной модели Ланжевена (3) значения средних размеров частиц и дисперсий логнормального закона распределения (4)

Серия образцов	$d_c$ , нм	$\sigma$
1	5.0	0.13
2	4.0	0.17
3	4.5	0.18

работах ранее [22–30]. Обычно размеры полученных наночастиц распределены по логнормальному закону [22]:

$$f_{\log}(r, r_0, \sigma) = \frac{1}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(r/r_0)}{2\sigma^2}\right]. \quad (4)$$

Последнее подтверждается результатами исследования синтезированных наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, *a–в*). При аппроксимации использовалось два подгоночных параметра:  $d_c$  – средний диаметр частицы и  $\sigma$  – дисперсия. Результаты аппроксимации полевых зависимостей намагниченности образцов серий 1, 2 и 3 приведены на рис. 3, *a–в* соответственно в виде красной линии. Можно отметить, что во всех трех случаях наблюдается хорошее согласие полученной в результате аппроксимации кривой и экспериментальных данных. Однако в больших магнитных полях (более 75000 Э) в случае образцов первой и второй серии наблюдается некоторое расхождение в наклонах экспериментальной и полученной в результате аппроксимации кривых. В относительно же малых полях (менее 75000 Э) отмечается хорошее согласие аппроксимации и измеренных данных.

В случае образца серии 3 полное согласие экспериментальных данных наблюдается во всем диапазоне магнитных полей. Полученные в результате аппроксимации значения средних размеров наночастиц и дисперсий логнормального закона распределения приведены в табл. 4. Полученные из аппроксимации распределения частиц по размерам наночастиц образцов серий 1, 2 и 3 приведены соответственно на рис. 3, *г–е*.

В табл. 5 приведено сопоставление размеров наночастиц оксидов железа, полученных в настоящей работе по данным рентгеноструктурного анализа, магнитометрии, и результатов исследований методами просвечивающей электронной микроскопии. Можно отметить хорошее согласие в рамках погрешности измерений между полученными методами рентгеноструктурного анализа и магнитометрии размерами кристаллического ядра наночастиц оксида железа для образцов серий 1 и 3. В случае же образца второй серии полученный по данным магнитометрии размер кристаллического ядра несколько отличается в меньшую сторону от значения, полученного методами рентгеноструктурного анализа.

Такое различие может быть обусловлено разными причинами, например, можно предположить, что в процессе синтеза наночастицы железа второй серии были сформированы таким образом, что не все кристаллическое ядро являлось магнитным. Последнее утверждение не более чем гипотеза, и данный вопрос требует дальнейшего исследования. Кроме того, такое несоответствие может являться

Табл. 5

Размеры наночастиц оксидов железа, полученные методами магнитометрии, рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии

Серия образцов	Размер по данным рентгеноструктурного анализа, нм	Размер по данным магнитометрии, нм	Размер по данным ПЭМ, нм
1	5.0	5.0	8.0
2	4.8	4.0	8.0
3	4.5	4.5	7.4

следствием несферичности формы частиц второй серии и неизотропной упаковки наночастиц в исследуемом образце. Действительно, в случае частиц сигарообразной формы, ориентированных таким образом, что направление, вдоль которого частицы вытянуты не соосно направлению внешнего магнитного поля, будет происходить систематическое занижение размеров частиц, поскольку будет оцениваться поперечный относительно направления, вдоль которого частицы вытянуты, размер.

В контексте обсуждения применимости расширенной модели Ланжевена для интерпретации полевых зависимостей намагниченности образцов наночастиц несферической формы необходимо заметить, что наилучшего согласия между аппроксимацией и экспериментальной зависимостью удалось достичь для образцов серии 3, которые, согласно результатам исследований методами рентгеноструктурного анализа, являлись сферическими.

Таким образом, далее размерами кристаллического ядра будут подразумеваться размеры, полученные по данным рентгеноструктурного анализа, которые, тем не менее, не сильно отличаются от таковых, полученных по результатам магнитометрии, в случае образцов первой и третьей серии. В дополнение к последнему можно отметить, что, согласно данным рентгеноструктурного анализа (табл. 3), частицы второй серии образцов являются менее сферичными, чем образцы первой серии, что могло усиливать тенденцию к анизотропной упаковке наночастиц в образце.

Полученные методами магнитометрии и рентгеноструктурного анализа размеры наночастиц оксидов железа ожидаемо оказались меньше размеров, полученных методами просвечивающей электронной микроскопии. Такое различие обусловлено тем фактом, что методы просвечивающей электронной микроскопии позволяют оценить полный размер наночастиц – покрытого олеатной оболочкой кристаллического ядра, методы же рентгеноструктурного анализа и магнитометрии, как отмечалось выше, позволяли определить именно размеры кристаллического ядра.

Таким образом, толщины олеатных оболочек, покрывающих кристаллические ядра наночастиц оксидов железа, были определены как половина разницы между полным размером наночастиц оксидов железа и размером кристаллического ядра, результаты приведены в табл. 6. Видно, что значение толщины олеатного слоя составило около 1.5 нм, что находится в отличном согласии с приведенной в работе [31] величиной 1.75 нм, также полученной сравнением данных ПЭМ и рентгеноструктурного анализа, или 1.41 нм по данным метода рентгеновской рефлектометрии [32].

Табл. 6

Размеры олеатных оболочек наночастиц оксидов железа.

Серия образцов	Размер НЧ по данным рентгеноструктурного анализа, нм	Размер НЧ по данным ПЭМ, нм	Толщина олеатного слоя, нм
1	5.0	8.0	1.5
2	4.8	8.0	1.6
3	4.5	7.4	1.4

Последнее свидетельствует в пользу того, что предложенный в настоящей работе подход к определению размеров кристаллического магнитного ядра частиц типа «ядро@оболочка» в случае аморфной оболочки позволил корректно оценить размеры аморфной оболочки, а это указывает на достоверность оценок размеров и распределения по размерам кристаллического ядра. В случае же кристаллической магнитной оболочки применимость данного подхода ограничена, и метод может быть применен только при условии, если могут быть достоверно разрешены дифракционные максимумы ядра и оболочки.

### Заключение

Разработаны методы определения размера кристаллического ядра наночастиц оксида железа, синтезированных термическим разложением соединений-предшественников в растворе. Размеры и формы кристаллических зародышей синтезированных наночастиц определены по рентгеновским дифрактограммам с использованием уравнения Шеррера. Аппроксимация полевых зависимостей намагниченности в рамках расширенной модели Ланжевена позволила определить размеры и распределения по размерам магнитных кристаллических зародышей наночастиц оксида железа. Из сравнения размеров зародышей кристаллов, полученных методами магнитометрии и рентгеноструктурного анализа, с полными размерами наночастиц, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии, толщина олеатной оболочки была оценена в 1.5 нм, что хорошо согласуется с литературными данными, и это совпадение свидетельствует о надежности полученных результатов. Предложенный в работе подход может быть применен для определения размеров ядер и толщин аморфных оболочек других наночастиц со структурой «ядро@оболочка»

**Благодарности.** Синтез НЧОЖ и ПЭМ-исследование выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00348).

Измерения рентгеновской дифракции и магнитометрии выполнены за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

### Литература

1. Xie W., Guo Z., Gao F., Gao Q., Wang D., Liaw B.S., Cai Q., Sun X., Wang X., Zhao L. Shape-, size- and structure-controlled synthesis and biocompatibility of iron oxide nanoparticles for magnetic theranostics // *Theranostics*. – 2018. – V. 8, No 12. – P. 3284–3307. – doi: 10.7150/thno.25220.

2. Wu W., Wu Z., Yu T., Jiang C., Kim W.-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2015. – V. 16, No 2. – Art. 023501. – doi: 10.1088/1468-6996/16/2/023501.
3. Na H.B., Song I.C., Hyeon T. Inorganic nanoparticles for MRI contrast agents // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21, No 21. – P. 2133–2148. – doi: 10.1002/adma.200802366.
4. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R.N. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108, No 6. – P. 2064–2110. – doi: 10.1021/cr068445e.
5. Solodov A.N., Shayimova J.R., Burilova E.A., Shurtakova D.V., Zhuravleva Yu.I., Cherosov M.A., Tian Y., Kiiamov A.G., Amirov R.R. Understanding the nucleation and growth of iron oxide nanoparticle formation by a “heating-up” process: An NMR relaxation study // *J. Phys. Chem., C.* – 2021. – V. 125, No 38. – P. 20980–20992. – doi: 10.1021/acs.jpcc.1c05172.
6. Tang Y., Flesch R.C.C., Jin T., Gao Y., He M. Effect of nanoparticle shape on therapeutic temperature distribution during magnetic hyperthermia // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2021. – V. 54, No 16. – Art. 165401. – doi: 10.1088/1361-6463/abdb0e.
7. Shaterabadi Z., Nabiyouni G., Soleymani M. Correlation between effects of the particle size and magnetic field strength on the magnetic hyperthermia efficiency of dextran-coated magnetite nanoparticles // *Mater. Sci. Eng., C.* – 2020. – V. 117. – Art. 111274. – doi: 10.1016/j.msec.2020.111274.
8. Gonzales-Weimuller M., Zeisberger M., Krishnan K.M. Size-dependant heating rates of iron oxide nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2009. – V. 321, No 13. – P. 1947–1950. – doi: 10.1016/j.jmmm.2008.12.017.
9. Lim J., Yeap S.P., Che H.X., Low S.C. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – V. 8, No 1. – Art. 381. – doi: 10.1186/1556-276X-8-381.
10. Langford J. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials by H.P. Klug and L.E. Alexander // *J. Appl. Crystallogr.* – 1975. – V. 8, No 5. – P. 573–574. – doi: 10.1107/S0021889875011399.
11. Holzwarth U., Gibson N. The Scherrer equation versus the ‘Debye–Scherrer equation’ // *Nature Nanotechnol.* – 2011. – V. 6, No 9. – Art. 534. – doi: 10.1038/nnano.2011.145.
12. Wen X., Yang J., He B., Gu Z. Preparation of monodisperse magnetite nanoparticles under mild conditions // *Curr. Appl. Phys.* – 2008. – V. 8, No 5. – P. 535–541. – doi: 10.1016/j.cap.2007.09.003.
13. Bronstein L.M., Huang X., Retrum J., Schmucker A., Pink M., Stein B.D., Dragnea B. Influence of iron oleate complex structure on iron oxide nanoparticle formation // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19, No 15. – P. 3624–3632. – doi: 10.1021/cm062948j.
14. Solodov A.N., Shayimova J.R., Burilova E.A., Amirov R.R. Polyethyleneimine-modified iron oxide nanoparticles: Their synthesis and state in water and in solutions of ligands // *Colloid Polym. Sci.* – 2018. – V. 296, No 12. – P. 1983–1993. – doi: 10.1007/s00396-018-4425-5.
15. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // *J. Appl. Crystallogr.* – 1996. – V. 29, No 3. – P. 301–303. – doi: 10.1107/S0021889895014920.
16. Kim W., Suh C.-Y., Cho S.-W., Roh K.-M., Kwon H., Song K., Shon I.-J. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique // *Talanta.* – 2012. – V. 94. – P. 348–352. – doi: 10.1016/j.talanta.2012.03.001.
17. Park J., Lee E., Hwang N.-M., Kang M., Kim S.C., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hyeon T. One-nanometer-scale size-controlled synthesis of mono-

- disperse magnetic iron oxide nanoparticles // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2005. – V. 117, No 19. – P. 2932–2937. – doi: 10.1002/anie.200461665.
18. *Cao S.-W., Zhu Y.-J., Chang J.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> polyhedral nanoparticles with a high magnetization synthesized in mixed solvent ethylene glycol–water system // *New J. Chem.* - 2008. – V. 32, No 9. – P. 1526–1530. – doi: 10.1039/B719436F.
  19. *Kittel C.* Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles // *Phys. Rev.* – 1946. – V. 70, No 11–12. – P. 965–971. – doi: 10.1103/PhysRev.70.965.
  20. *Bean C., Livingston J.D.* Superparamagnetism // *J. Appl. Phys.* – 1959. – V. 30, No 4. – P. S120–S129. – doi: 10.1063/1.2185850.
  21. *Gossuin Y., Gillis P., Hocq A., Vuong Q.L., Roch A.* Magnetic resonance relaxation properties of superparamagnetic particles // *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.* – 2009. – V. 1, No 3. – P. 299–310. – doi: 10.1002/wnan.36.
  22. *Henrard D., Vuong Q.L., Delangre S., Valentini X., Nonclercq D., Gonon M.F., Gossuin Y.* Monitoring of superparamagnetic particle sizes in the Langevin law regime // *J. Nanomater.* – 2019. – V. 2019. – Art. 6409210. – doi: 10.1155/2019/6409210.
  23. *Lévy M., Wilhelm C., Devaud M., Levitz P., Gazeau F.* How cellular processing of superparamagnetic nanoparticles affects their magnetic behavior and NMR relaxivity // *Contrast Media Mol. Imaging.* – 2012. – V. 7, No 4. – P. 373–383. – doi: 10.1002/cmimi.504.
  24. *Chantrell R., Popplewell J., Charles S.* Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids // *IEEE Trans. Magn.* – 1978. – V. 14, No 5. – P. 975–977. – doi: 10.1109/TMAG.1978.1059918.
  25. *Vaishnava P., Senaratne U., Buc E.C., Naik R., Naik V.M., Tsoi G.M., Wenger L.E.* Magnetic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles incorporated in a polystyrene resin matrix // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76, No 2. – Art. 024413. – doi: 10.1103/PhysRevB.76.024413.
  26. *Goya G.F., Berquó T.S., Fonseca F.C.* Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94, No 5. – P. 3520–3528. – doi: 10.1063/1.1599959.
  27. *Nadeem K., Krenn H., Traussnig T., Würschum R., Szabó D.V., Letofsky-Papst I.* Spin-glass freezing of maghemite nanoparticles prepared by microwave plasma synthesis // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111, No 11. – Art. 113911. – doi: 10.1063/1.4724348.
  28. *Lévy M., Gazeau F., Bacri J.C., Wilhelm C., Devaud M.* Modeling magnetic nanoparticle dipole-dipole interactions inside living cells // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84, No 7. – Art. 075480. – doi: 10.1103/PhysRevB.84.075480.
  29. *Ramos Guivar J.A., Bustamante A., Flores J., Mejía Santillan M., Osorio A.M., Martínez A.I., De Los Santos Valladares L., Barnes C.H.W.* Mössbauer study of intermediate superparamagnetic relaxation of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles // *Hyperfine Interact.* – 2014. – V. 224, No 1. – P. 89–97. – doi: 10.1007/s10751-013-0864-z.
  30. *Shankar A., Chand M., Basheed G.A., Thakur S., Pant R.P.* Low temperature FMR investigations on double surfactant water based ferrofluid // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – V. 374. – P. 696–702.
  31. *Basini M., Orlando T., Arosio P., Casula M.F., Espa D., Murgia S., Sangregorio C., Innocenti C., Lascialfari A.* Local spin dynamics of iron oxide magnetic nanoparticles dispersed in different solvents with variable size and shape: A <sup>1</sup>H NMR study // *J. Chem. Phys.* – 2017. – V. 146, No 3. – Art. 034703. – doi: 10.1063/1.4973979.

Поступила в редакцию 20.12.2022

Принята к публикации 23.01.2023

**Амиров Рустэм Рафаэльевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *ramirov@kpfu.ru*

**Солодов Александр Николаевич**, кандидат химических наук, преподаватель кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *sanya.solodiv@live.com*

**Гатауллина Рамиля Мансуровна**, студент Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *ramigataullina1999@gmail.com*

**Шайимова Юлия Рахманкуловна**, кандидат химических наук, преподаватель кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *julia\_shayimova@mail.ru*

**Бурилова Евгения Александровна**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории высокоорганизованных сред

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН  
ул. Ак. Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия  
E-mail: *burilovajen07@mail.ru*

**Княмов Айрат Газинурович**, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ «Квантовые симуляторы» Института физики

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *Airatphd@gmail.com*

**Тянь Ижась**, научный сотрудник НИЛ «Компьютерный дизайн новых материалов и машинное обучение» Института физики

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *Rockland1922@hotmail.com*

**Батулин Руслан Германович**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Института физики

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *tokamak@yandex.ru*

**Черосов Михаил Андреевич**, научный сотрудник НИЛ «Квантовые симуляторы» Института физики

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *Mcherosov@gmail.com*

**Таюрский Дмитрий Альбертович**, доктор физико-математических наук, первый проректор – проректор по научной деятельности, заведующий кафедрой общей физики Института физики

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *Dmitry.Tayurskii@kpfu.ru*

## ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.5-22

**Magnetic and Structural Properties of Iron Oxide Nanoparticles  
Produced by Thermal Decomposition of Precursors in Solution**

R.R. Amirov<sup>a\*</sup>, A.N. Solodov<sup>a\*\*</sup>, R.M. Gataullina<sup>a\*\*\*</sup>, J.R. Shayimova<sup>a\*\*\*\*</sup>,  
E.A. Burilova<sup>b\*\*\*\*\*</sup>, A.G. Kiiamov<sup>a\*\*\*\*\*</sup>, Y. Tyan<sup>a\*\*\*\*\*</sup>, R.G. Batulin<sup>a\*\*\*\*\*</sup>,  
M.A. Cherosov<sup>a\*\*\*\*\*</sup>, D.A. Tayurskii<sup>a\*\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

<sup>b</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences, Kazan, 420088 Russia

E-mail: \*ramirov@kpfu.ru, \*\*sanya.solodiv@live.com, \*\*\*ramigataullina1999@gmail.com,  
\*\*\*\*julia\_shayimova@mail.ru, \*\*\*\*\*burilovajen07@mail.ru, \*\*\*\*\*Airatphd@gmail.com,  
\*\*\*\*\*Rockland1922@hotmail.com, \*\*\*\*\*tokamak@yandex.ru,  
\*\*\*\*\*Mcherosov@gmail.com, \*\*\*\*\*Dmitry.Tayurskii@kpfu.ru

Received December 20, 2022; Accepted January 23, 2023

**Abstract**

In this study, the method of thermal decomposition of iron(III) oleate at different ratios of oleic acid and octadecene-1 was used to obtain iron oxide nanoparticles (IONPs). Transmission electron microscopy (TEM) showed that they all had a spherical shape and a diameter of 8–9 nm, and FT-IR spectroscopy revealed the presence of oleate shells in them, which ensure the stability of the colloidal solutions of these nanoparticles in nonpolar solvents. For all synthesized IONPs, the sizes of the crystalline core formed by iron oxides were determined using X-ray diffraction analysis and magnetometry. The sizes of the oleate protective shells were established by comparison with the TEM data. These values were in agreement with those from the literature.

**Keywords:** iron oxide nanoparticles, Langevin model, transmission electron microscopy, powder X-ray diffraction analysis, magnetometry

**Acknowledgements.** IONPs synthesis and TEM studies were funded by the Russian Science Foundation (project no. 22-23-00348).

X-ray diffraction analysis and magnetometry measurements were supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

**Figure Captions**

Fig. 1. Characterization of the synthesized IONPs (nos. 1–3): *a–c*) TEM images of IONPs (nos. 1–3) with a 40-nm scale bar. The insets show the corresponding particle size distribution (scale to 20 nm) obtained by statistical analysis of approximately 3500 particles; *d*) IR spectra.

Fig. 2. Measured powder diffraction patterns of the studied samples of series 1 (black line), 2 (red line), and 3 (green line). The short vertical blue lines indicate the positions of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> iron oxide reflections.

Fig. 3. *a–c*) Dependence of the magnetization of samples nos. 1–3 on the external field at room temperature (black circles) and its approximation within the extended Langevin model (red line). *d–f*) Size distribution for samples nos. 1–3 obtained from M–H dependences.



## References

1. Xie W., Guo Z., Gao F., Gao Q., Wang D., Liaw B.S., Cai Q., Sun X., Wang X., Zhao L. Shape-, size- and structure-controlled synthesis and biocompatibility of iron oxide nanoparticles for magnetic theranostics. *Theranostics*, 2018, vol. 8, no. 12, pp. 3284–3307. doi: 10.7150/thno.25220.
2. Wu W., Wu Z., Yu T., Jiang C., Kim W.-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2015, vol. 16, no. 2, art. 023501. doi: 10.1088/1468-6996/16/2/023501.
3. Na H.B., Song I.C., Hyeon T. Inorganic nanoparticles for MRI contrast agents. *Adv. Mater.*, 2009, vol. 21, no. 21, pp. 2133–2148. doi: 10.1002/adma.200802366.
4. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R.N. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2110. doi: 10.1021/cr068445e.
5. Solodov A.N., Shayimova J.R., Burilova E.A., Shurtakova D.V., Zhuravleva Yu.I., Cherosov M.A., Tian Y., Kiiamov A.G., Amirov R.R. Understanding the nucleation and growth of iron oxide nanoparticle formation by a “heating-up” process: An NMR relaxation study. *J. Phys. Chem., C*, 2021, vol. 125, no. 38, pp. 20980–20992. doi: 10.1021/acs.jpcc.1c05172.
6. Tang Y., Flesch R.C.C., Jin T., Gao Y., He M. Effect of nanoparticle shape on therapeutic temperature distribution during magnetic hyperthermia. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2021, vol. 54, no. 16, art. 165401. doi: 10.1088/1361-6463/abdb0e.
7. Shaterabadi Z., Nabiyouni G., Soleymani M. Correlation between effects of the particle size and magnetic field strength on the magnetic hyperthermia efficiency of dextran-coated magnetite nanoparticles. *Mater. Sci. Eng., C*, 2020, vol. 117, art. 111274. doi: 10.1016/j.msec.2020.111274.
8. Gonzales-Weimuller M., Zeisberger M., Krishnan K.M. Size-dependant heating rates of iron oxide nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, vol. 321, no. 13, pp. 1947–1950. doi: 10.1016/j.jmmm.2008.12.017.
9. Lim J., Yeap S.P., Che H.X., Low S.C. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, vol. 8, no. 1, art. 381. doi: 10.1186/1556-276X-8-381.
10. Langford J. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials by H.P. Klug and L.E. Alexander. *J. Appl. Crystallogr.*, 1975, vol. 8, no. 5, pp. 573–574. doi: 10.1107/S0021889875011399.
11. Holzwarth U., Gibson N. The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation’. *Nature Nanotechnol.*, 2011, vol. 6, no. 9, art. 534. doi: 10.1038/nnano.2011.145.
12. Wen X., Yang J., He B., Gu Z. Preparation of monodisperse magnetite nanoparticles under mild conditions. *Curr. Appl. Phys.*, 2008, vol. 8, no. 5, pp. 535–541. doi: 10.1016/j.cap.2007.09.003.
13. Bronstein L.M., Huang X., Retrum J., Schmucker A., Pink M., Stein B.D., Dragnea B. Influence of iron oleate complex structure on iron oxide nanoparticle formation. *Chem. Mater.*, 2007, vol. 19, no. 15, pp. 3624–3632. doi: 10.1021/cm062948j.
14. Solodov A.N., Shayimova J.R., Burilova E.A., Amirov R.R. Polyethyleneimine-modified iron oxide nanoparticles: Their synthesis and state in water and in solutions of ligands. *Colloid Polym. Sci.*, 2018, vol. 296, no. 12, pp. 1983–1993. doi: 10.1007/s00396-018-4425-5.
15. Kraus W., Nolze G. *POWDER CELL* – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, 1996, vol. 29, no. 3, pp. 301–303. doi: 10.1107/S0021889895014920.
16. Kim W., Suh C.-Y., Cho S.-W., Roh K.-M., Kwon H., Song K., Shon I.-J. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta*, 2012, vol. 94, pp. 348–352. doi: 10.1016/j.talanta.2012.03.001.
17. Park J., Lee E., Hwang N.-M., Kang M., Kim S.C., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hyeon T. One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, vol. 117, no. 19, pp. 2932–2937. doi: 10.1002/anie.200461665.
18. Cao S.-W., Zhu Y.-J., Chang J. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> polyhedral nanoparticles with a high magnetization synthesized in mixed solvent ethylene glycol–water system. *New J. Chem.*, 2008, vol. 32, no. 9, pp. 1526–1530. doi: 10.1039/B719436F.

19. Kittel C. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Phys. Rev.*, 1946, vol. 70, nos. 11–12, pp. 965–971. doi: 10.1103/PhysRev.70.965.
20. Bean C., Livingston J.D. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.*, 1959, vol. 30, no. 4, pp. S120–S129. doi: 10.1063/1.2185850.
21. Gossuin Y., Gillis P., Hocq A., Vuong Q.L., Roch A. Magnetic resonance relaxation properties of superparamagnetic particles. *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.*, 2009, vol. 1, no. 3, pp. 299–310. doi: 10.1002/wnan.36.
22. Henrard D., Vuong Q.L., Delangre S., Valentini X., Nonclercq D., Gonon M.F., Gossuin Y. Monitoring of superparamagnetic particle sizes in the Langevin law regime. *J. Nanomater.*, 2019, vol. 2019, art. 6409210. doi: 10.1155/2019/6409210.
23. Lévy M., Wilhelm C., Devaud M., Levitz P., Gazeau F. How cellular processing of superparamagnetic nanoparticles affects their magnetic behavior and NMR relaxivity. *Contrast Media Mol. Imaging*, 2012, vol. 7, no. 4, pp. 373–383. doi: 10.1002/cmimi.504.
24. Chantrell R., Popplewell J., Charles S. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids. *IEEE Trans. Magn.*, 1978, vol. 14, no. 5, pp. 975–977. doi: 10.1109/TMAG.1978.1059918.
25. Vaishnav P., Senaratne U., Buc E.C., Naik R., Naik V.M., Tsoi G.M., Wenger L.E. Magnetic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles incorporated in a polystyrene resin matrix. *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 76, no. 2, art. 024413. doi: 10.1103/PhysRevB.76.024413.
26. Goya G.F., Berquó T.S., Fonseca F.C. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 94, no. 5, pp. 3520–3528. doi: 10.1063/1.1599959.
27. Nadeem K., Krenn H., Traussnig T., Würschum R., Szabó D.V., Letofsky-Papst I. Spin-glass freezing of maghemite nanoparticles prepared by microwave plasma synthesis. *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 111, no. 11, art. 113911. doi: 10.1063/1.4724348.
28. Lévy M., Gazeau F., Bacri J.C., Wilhelm C., Devaud M. Modeling magnetic nanoparticle dipole-dipole interactions inside living cells. *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 84, no. 7, art. 075480. doi: 10.1103/PhysRevB.84.075480.
29. Ramos Guivar J.A., Bustamante A., Flores J., Mejía Santillan M., Osorio A.M., Martínez A.I., De Los Santos Valladares L., Barnes C.H.W. Mössbauer study of intermediate superparamagnetic relaxation of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles. *Hyperfine Interact.*, 2014, vol. 224, no. 1, pp. 89–97. doi: 10.1007/s10751-013-0864-z.
30. Shankar A., Chand M., Basheed G.A., Thakur S., Pant R.P. Low temperature FMR investigations on double surfactant water based ferrofluid. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015, vol. 374, pp. 696–702.
31. Basini M., Orlando T., Arosio P., Casula M.F., Espa D., Murgia S., Sangregorio C., Innocenti C., Lascialfari A. Local spin dynamics of iron oxide magnetic nanoparticles dispersed in different solvents with variable size and shape: A <sup>1</sup>H NMR study. *J. Chem. Phys.*, 2017, vol. 146, no. 3, art. 034703. doi: 10.1063/1.4973979.

**Для цитирования:** Амиров Р.Р., Солодов А.Н., Гатауллина Р.М., Шайымова Ю.Р., Бурилова Е.А., Киямов А.Г., Тянь И., Батулин Р.Г., Черосов М.А., Таурский Д.А. Магнитные и структурные свойства наночастиц оксидов железа, полученных методом термического разложения соединений-прекурсоров в растворе // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2023. – Т. 165, кн. 1. – С. 5–22. – doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.5-22.

**For citation:** Amirov R.R., Solodov A.N., Gataullina R.M., Shaiymova J.R., Burilova E.A., Kiiamov A.G., Tian Y., Batulin R.G., Cherosov M.A., Taurskii D.A. Magnetic and structural properties of iron oxide nanoparticles produced by thermal decomposition of precursors in solution. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 1, pp. 5–22. doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.5-22. (In Russian)