

PACS numbers: 47.63.mh, 47.65.Cb, 75.50.Mm, 81.07.-b, 81.20.Fw, 83.80.Gv, 87.85.Qr

## **Поліол-синтеза наночастинок для магнетних нанорідин**

В. З. Войнаш<sup>1</sup>, А. О. Перекос<sup>1</sup>, Т. Г. Кабанцев<sup>1</sup>, Н. В. Данько<sup>1</sup>,  
І. Л. Вінниченко<sup>1,2</sup>, О. Д. Рудь<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

<sup>2</sup>*Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова,  
пр. Героїв України, 9,  
54007 Миколаїв, Україна*

Прогрес у застосуванні магнетних рідин в значній мірі залежить від розмірів, будови, структури та фізико-хімічних властивостей наночастинок, які використовуються для їхнього приготування. Для одержання наночастинок у даній роботі використано метод поліол-синтези. Показано, що цей метод уможливорює одержувати наночастинок твердих розчинів фериту Мангану та фериту Цинку з визначеним складом в інтервалі розмірів 5–10 нм. Показано також, що наночастинок манган-цинкових феритів, синтезовані поліол-методом, дають змогу змінювати захисний шар модифікатора на їхній поверхні, що дає можливість утворювати стійкі колоїдні системи цих наночастинок у різних рідинах. Синтезовані нанопорошки із наночастинок манган-цинкових феритів можна рекомендувати для використання у медицині та біології.

Progress in the application of magnetic nanofluids depends largely on the size, construction, structure and physicochemical properties of the nanoparticles used for their preparation. To obtain nanoparticles in this work, the method of polyol synthesis is used. As shown, this method allows obtaining nanoparticles of solid solutions of manganese ferrite and zinc ferrite with a certain composition within the size range of 5–10 nm. As revealed, the nanoparticles of manganese–zinc ferrites synthesized by the polyol method allow changing the protective layer of the modifier on their surface that makes it possible to form stable colloidal systems of these nanoparticles in different liquids. Synthesized nanopowders of manganese–zinc ferrite nanoparticles can be recommended for use in medicine and biology.

**Ключові слова:** поліол-синтеза, магнетні наночастинок, магнетні нанорідина, рентгеноструктурна аналіза, манган-цинкові ферити.

**Key words:** polyol synthesis, magnetic nanoparticles, magnetic nanofluids, x-ray analysis, manganese–zinc ferrites.

*(Отримано 23 вересня 2022 р.; після доопрацювання — 9 серпня 2023 р.)*

## 1. ВСТУП

Магнетна рідина — це рідина, що містить у собі магнетні наночастинки, зазвичай, у суперпарамагнетному стані. Ядро наночастинки може складатися як з чистих феромагнетних металів (Fe, Co, Ni, Gd) або стопів з цими металами, так і з їхніх магнетних оксидів, карбідів тощо. Незважаючи на те, що наночастинки чистих металів мають більшу намагнетованість, вони швидко окиснюються та змінюють свої магнетні характеристики, що приводить до деградації магнетної рідини. Тому більш широкого застосування набули магнетні рідини з оксидними частинками, зокрема феритними.

Дев'яності роки минулого століття позначилися стрімким ростом інтересу до магнетних рідин, пов'язаним з появою та розвитком досліджень наноб'єктів, нанотехнологій, виникненням нових галузей, наприклад наномедицини. У цей період магнетні рідини зазнають значного розвитку та значно розширюється сфера використання їх. В медицині, наприклад, розробляються методи адресної доставки лікарських засобів [1], локальної гіпертермії [2] та томографії [3].

З прогресом у застосуванні магнетних рідин удосконалювалася будова та структура наночастинок. На сучасному етапі застосовують наночастинки, що в основному мають шарувату структуру. Перший шар — магнетне ядро наночастинки. Незручність роботи з такими наночастинками полягала у агломерації їх, від чого їхні характеристики швидко змінювалися. З цієї причини наступним важливим кроком була стабілізація золю, яку вперше запропонував у 1938 році Елмор [4]. Додавши до золю магнетиту розчин мила (олеат натрію), він одержав колоїдний розчин магнетиту. У подальшому було запропоновано багато інших способів стабілізації золів феритів, наприклад авторами робіт [5–7]. Таким чином, у цих роботах був розроблений другий шар наночастинок, який забезпечував стабільність колоїдної системи. Також, починаючи з 1990-х років минулого століття почалася розробка третього шару — функціоналізація наночастинок лікарськими препаратами та четвертого шару — капсулювання наночастинок для збереження їхніх властивостей і пролонгування їхньої дії [8–11].

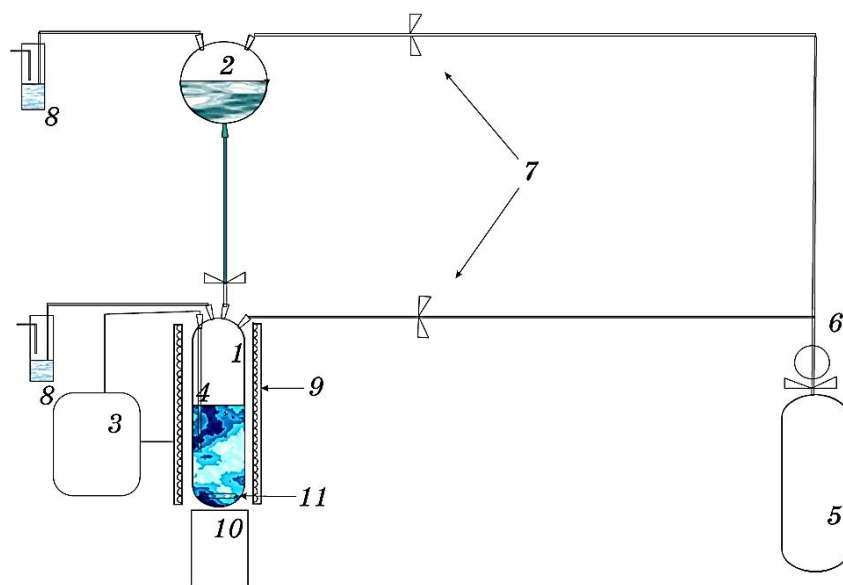
Великий обсяг публікацій присвячено удосконаленню магнетних характеристик ядра наночастинок (першого шару) [12–15]. Магнетні властивості ядра наночастинок залежать від його стру-

ктури, хемічного та фазового складу, методу й умов синтезу то-що. Так, легування масивного манганового фериту невеликою кількістю Цинку збільшує його питому намагнетованість.

Для синтезу наночастинок твердих розчинів фериту Мангану та фериту Цинку  $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0-1$ ) використовують різні методи, найпоширенішим з яких є метод співсадження [14–20], проілюстрований на рис. 1. Метод уможлиблює після фільтрації провести пептизацію й одержати колоїдний розчин (нанорідину) з розміром частинок від десятих нанометрів і вище [21–23].

Важливо зазначити, що з одержанням наночастинок іншими методами, наприклад гідротермальним методом [24], методом твердофазних реакцій [25–27], горінням за допомогою сечовини-відновника [28–30], одержують достатньо грубі порошки, і для одержання нанорідин ці порошки необхідно додатково подрібнювати та змішувати з поверхнево-активними речовинами [15]. Тому серед різноманіття методів одержання нанорідин і синтезу для них наночастинок поліол-синтеза привертає особливу увагу як відносно недорогий і простий у реалізації метод.

Поліол-синтеза відрізняється від інших методів співсадження тим, що за використання цього методу попередньо розчиняють



**Рис. 1.** Схема установки для одержання наночастинок поліол-синтезою: 1 — Шленкова колба з термостійкого скла; 2 — Шленкова колба (колба з трьома горловинами); 3 — блок управління піччю (ВРТ); 4 — термопара; 5 — балон з аргоном; 6 — редуктор; 7 — крани; 8 — газовий замок; 9 — піч; 10 — магнетна мішалка; 11 — якір магнетної мішалки.<sup>1</sup>

джерело катіонів та аніонів у поліолах (важких спиртах). Метод було запатентовано у 1980-х роках минулого століття (патент Франції № 8221483, європейський патент № 0113281, патент США № 4539041, патент Фінляндії № 74416, патент Японії № 24303783). Використання поліолів у синтезі має декілька переваг порівняно з синтезою у водних розчинниках. По-перше, в цьому випадку частинки вкриті гідрофільними лігандами поліолів; тому вони диспергуються у воді та інших полярних розчинниках. По-друге, синтеза перебігає за високих температур, що поліпшує кристалічність наночастинок і їхні магнетні властивості. По-третє, ансамбль наночастинок має малий розкид за розмірами. Молекули поліолу утворюють оболонку навколо наночастинок; тому у цьому методі пептизація не обов'язкова. Основна маса робіт, присвячених дослідженню наночастинок для магнетних рідин, одержаних методом поліол-синтези, пов'язана з використанням в якості ядра наночастинок магнетиту.

В нашій роботі для синтези наночастинок манган-цинкового фериту вибрано поліол-метод, оскільки він, як було сказано вище, має певні переваги перед іншими методами. Поліол-процес був запропонований у 1980-х роках ХХ століття в роботі [21], автори якої співосадження солей проводили у поліолах — важких спиртах, на відміну від синтези у водних розчинах. З поліолів найчастіше використовують діетиленгліколь (ДЕГ) (хімічна формула —  $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ). У роботі [21] автори вперше використали ДЕГ для відновлення гідроксидів до їхніх металів. Пізніше [31, 32] було розроблено методику синтези феритів поліол-методом. За цією методикою було синтезовано манган-цинковий ферит або твердий розчин манганового та цинкового феритів.

В зв'язку з цим метою даного дослідження була спроба методом поліол-синтези одержати наночастинок більш складних феритів, наприклад потрійних манганових феритів з додаванням Цинку, та дослідити їхню структуру у вихідному стані. Соціальна й економічна значимість таких робіт полягає у розробці нових матеріалів, які можуть впроваджуватись у вітчизняній промисловості.

## 2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Хімічні реактиви, необхідні для поліол-синтези наночастинок фериту Мангану: солі  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , луг  $\text{NaOH}$ , олеїнова кислота, діетиленгліколь, чистотою не менше хч (хімічно чисті) закупились у фірми «Симбіас». Фазовий склад і кристалічну структуру порошоків досліджували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 з використанням  $K_\alpha$ -лінії кобальтового випромінювання за стандартною методикою.

Параметри ґратниці визначали за стандартною методикою за формулою Вульфа–Брегґа, а середній розмір наночастинок у порошку оцінювали за методикою Селякова–Шеррера [33]. Так, для сферичних наночастинок їхній середній діаметер визначається формулою

$$\langle D \rangle = \frac{0,9\lambda}{\cos \vartheta \cdot \beta(2\vartheta)}, \quad (1)$$

де  $\beta(2\vartheta) = \sqrt{(FWHM(2\vartheta)_{\text{exp}})^2 - (FWHM(2\vartheta)_R)^2}$  — фізична півширина лінії, що відраховується відносно інструментальної півширини ( $FWHM$  — ширина лінії, виміряна на половині висоти).

Інструментальну півширину відбиття визначали за дифрактограмою відпаленої крупнозернистої міді.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для синтезу фериту Манґану  $MnFe_2O_4$  потрібні одна третина дво-валентних солей Манґану та дві третини тривалентних солей Феруму. Згідно з [32], ферити синтезували з хлоридів Манґану та Феруму. З цією метою 2 ммоль  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  та 4 ммоль  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  розчиняли у 76 мл ДЕГ у захисній атмосфері. Окремо 16 ммоль гідроксиду Натрію ( $NaOH$ ) розчиняли у 40 г ДЕГ. Ці розчини зливалися разом і витримувалися за кімнатної температури упродовж 3 годин за постійного перемішування. Після цього розчин нагрівали упродовж 1,5 годин до температури у  $210\text{--}220^\circ\text{C}$  та витримували за цієї температури 2 години. Після охолодження продукт центрифугували, зберігали у етанолі. Як варіант, можливе додавання у гарячий розчин 2,3 ммоль олеїнової кислоти, розчиненої у 20 г ДЕГ. Ця добавка спричиняє негайне осадження продуктів реакції. Для синтезу твердого розчину феритів Манґану та Цинку частину хлориду Манґану заміняли хлоридом Цинку; кількість хлоридів Цинку та Манґану показано у табл. 1.

Кількість хлориду Феруму та гідроксиду Натрію у всіх синтезах була сталою.

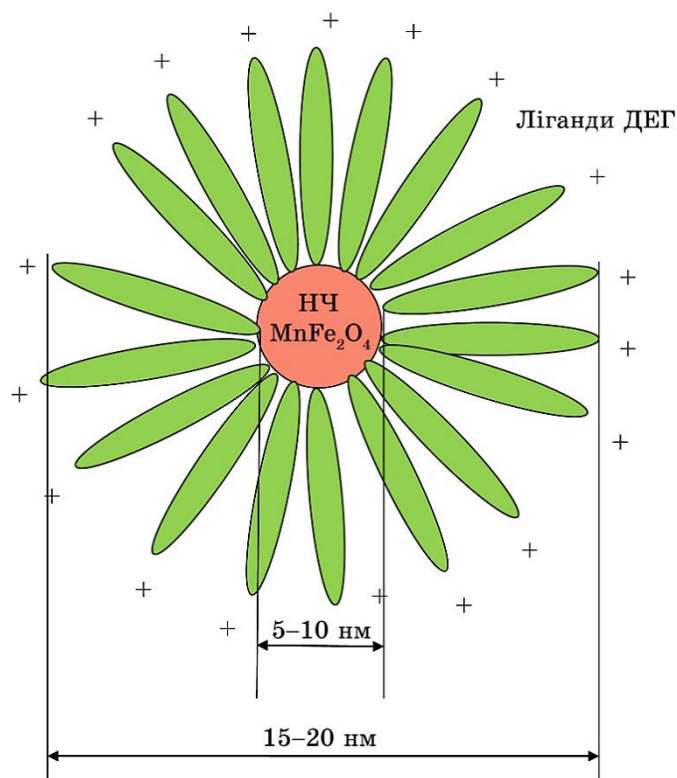
Для проведення поліол-синтези було зібрано установку, яку схематично показано на рис. 1.

Одержані поліол-синтезою частинки фериту вкриті лігандами — частинами молекули ДЕГ ( $-CH_2-CH_2-$ ), як проілюстровано на рис. 2. Внаслідок нерівномірного розподілу електронів вздовж лігандів молекул ДЕГ ліганди мають дипольний заряд. Такий розподіл заряду приводить до поверхневого заряду міцели (системи наночастинка–ліганди на оболонці). За літературними даними такі частинки «розчиняються» у полярних рідинах (вода, спирт,

поліетиленоксида та ін.). Наприклад, у воді частинки висять упродовж кількох місяців у кількості 6 мг/мл. Надлишок цієї кількості осідає.

**ТАБЛИЦЯ 1.** Кількість хлоридів Цинку та Мангану, необхідна для синтезу відповідних розчинів феритів.<sup>2</sup>

Номер зразка	Хемічний склад наночастинок	Кількість хлориду Мангану		Кількість хлориду Цинку	
		у ммольях	у грамах	у ммольях	у грамах
1	$MnFe_2O_4$	2	0,3958	0	0
2	$(Mn_{0,9}Zn_{0,1})Fe_2O_4$	1,8	0,3562	0,2	0,0272
3	$(Mn_{0,8}Zn_{0,2})Fe_2O_4$	1,6	0,3166	0,4	0,0545
4	$(Mn_{0,7}Zn_{0,3})Fe_2O_4$	1,4	0,2770	0,6	0,0818
5	$(Mn_{0,6}Zn_{0,4})Fe_2O_4$	1,2	0,2375	0,8	0,1090

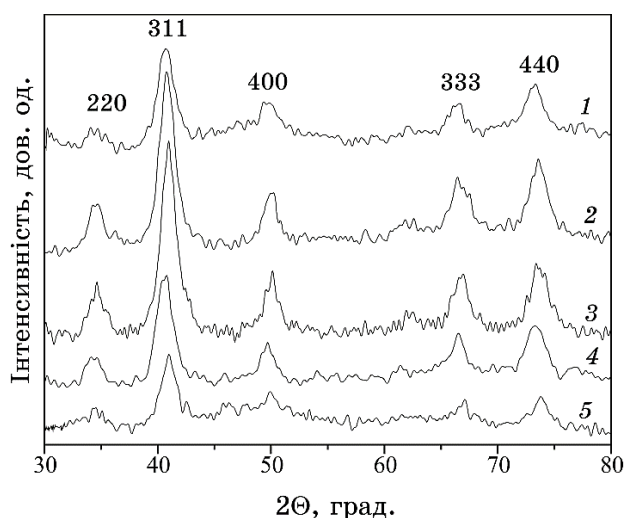


**Рис. 2.** Модель наночастинки, вкритої лігандами молекул діетиленгліколю.<sup>3</sup>

Синтезовані частинки цікаві тим, що уможливають змінювати ліганди на їхній поверхні. Для цього у гарячий розчин додають олеїнову кислоту. Молекули олеїнової кислоти витісняють з поверхні молекули ДЕГ. Частинки, покриті лігандами олеїнової кислоти, розчиняються у неполярних рідинах (толуол, декстран та ін.).

Результати проведеної рентгенівської аналізи нанопорошків, синтезованих поліол-методом, представлено на рис. 3.

Дифрактограми, наведені на рисунку, свідчать про те, що фазовий склад усіх 5 зразків однаковий і не залежить від концентрації Цинку. Визначена за дифрактограмами стала ґратниці порошоків досліджених манган-цинкових феритів знаходиться у межах 0,84–0,85 нм, що узгоджується з літературними даними



**Рис. 3.** Дифрактограми нанопорошків твердих розчинів феритів Мангану та Цинку: 1 —  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; 2 —  $(\text{Mn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 3 —  $(\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 4 —  $(\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 5 —  $(\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

**ТАБЛИЦЯ 2.** Середній діаметер частинок у порошоку феритів.<sup>5</sup>

Номер зразка	Міллерові індекси рентгенівської лінії					Середнє значення, нм
	220	311	400	333	440	
1	7,311	6,877	6,779	6,643	6,216	6,765
2	6,709	6,156	6,168	6,497	6,699	6,445
3	7,318	6,610	6,168	6,423	6,162	6,536
4	7,096	6,878	6,915	7,450	6,187	6,905
5	9,031	6,439	5,559	5,510	5,437	6,395

[34]. Розрахований за формулою (1) середній діаметер частинок у порошках манган-цинкових феритів наведено у табл. 2. Із даних таблиці видно, що розміри наночастинок у порошку манган-цинкових феритів знаходяться в нанодіапазоні, а саме, приблизно від 6,4 до 6,8 нм і залежать від хемічного складу порошку.

#### 4. ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Методом поліол-синтези одержано наночастинки твердих розчинів фериту Мангану та фериту Цинку в широкому діапазоні концентрацій.

2. Розроблений метод уможливорює змінювати захисний шар модифікатора на поверхні наночастинок, що дає змогу утворювати колоїдні системи цих наночастинок у різних рідинах.

3. Синтезовані нанопорошки можна рекомендувати для використання у наномедицині та нанобіології, наприклад для адресної доставки лікарських засобів, в гіпертермії та томографії.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. E. E. Carpenter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **225**: Iss. 1–2: 17 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01222-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01222-1)
2. R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, U. Richter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **270**, Iss. 3: 345 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.09.001>
3. M. C. Bautista, O. Bomati-Miguel, X. Zhao, M. P. Morales, T. González-Carreno, R. Perez de Alejo, J. Ruiz-Cabello, and S. Veintemillas-Verdaguer, *Nanotechnology*, **15**, Iss. 4: 154 (2004); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/4/008>
4. W. C. Elmore, *Physical Review*, **54**: 309 (1938); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.309>
5. D. J. Craik and P. M. Griffiths, *British Journal of Applied Physics*, **9**: 279 (1958); <https://doi.org/10.1088/0508-3443/9/7/306>
6. J. R. Garrod, *Proceedings of the Physical Society*, **79**: 1252 (1962); <https://doi.org/10.1088/0370-1328/79/6/320>
7. R. Massart, *IEEE Transaction on Magnetism*, **17**, No. 2: 1247 (1981); <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>
8. П. П. Горбик, В. В. Туров, *Наноматеріали та наноконструкції в медицині, біології, екології* (Київ: Наукова думка: 2011).
9. П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **11**, вип. 2: 323 (2013); [https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2013/2/nano\\_vol11\\_iss2\\_p0323p0436\\_2013\\_abstract.html](https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2013/2/nano_vol11_iss2_p0323p0436_2013_abstract.html)
10. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (New York: 2014).
11. І. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобець, А. О. Іващенко,



- Н. В. Ульянченко, *Наноматеріали медичного призначення* (Київ: 2014).
12. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металофізика та новітні технології*, **40**, № 10: 1283 (2018); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.10.1283>
  13. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металофізика та новітні технології*, **40**, № 4: 423 (2018); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.04.0423>
  14. R. Singh and G. Thirupathi, *Manganese–Zinc Spinel Ferrite Nanoparticles and Ferrofluids, Magnetic Spinels* (IntechOpen: 2017), p. 139–159.
  15. Bikash Badaik, *Study on Structural and Magnetic Properties of  $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$  Prepared by Solid-State Reaction Method* (BTech Thesis) (Rourkela, India: National Institute of Technology: 2014–2015); [http://ethesis.nitrkl.ac.in/7318/1/Study\\_Badaik\\_2015.pdf](http://ethesis.nitrkl.ac.in/7318/1/Study_Badaik_2015.pdf)
  16. R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, G. Vaidyanathan, and S. Sendhilnathan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **288**: 470 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.09.138>
  17. Salma Irfan, M. Ajaz-un-Nabi, Yasir Jamil, and Nasir Amin, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **60**: 012048 (2014); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/60/1/012048>
  18. P. Mathur, A. Thakur, and M. Singh, *Modern Physics Letters B*, **21**, No. 21: 1425 (2007); <https://doi.org/10.1142/S0217984907013651>
  19. P. Mathur, A. Thakur, and M. Singh, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **221**: 887 (2007); <https://doi.org/10.1524/zpch.2007.221.7.887>
  20. Kinnari Parek, Ramesh V. Upadhyay, Lyubov Belova, and K. V. Rao, *Nanotechnology*, **17**: 5970 (2006); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/24/011>
  21. F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **32/33**: 198 (1989); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90222-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90222-1)
  22. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, *Chemical Review*, **108**: 2064 (2008); <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
  23. V. A. Balanov, A. P. Kiseleva, E. F. Krivoshapkina, E. A. Kashtanov, R. R. Gimaev, V. I. Zverev, and P. V. Krivoshapkin, *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, **95**: 795 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05237-8>
  24. Darko Makovec and Miha Drogenik, *Journal of American Ceramic Society*, **82**: 1113 (1999); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01884.x>
  25. G. Kogias and V. T. Zaspalis, *Ceramics International*, **42**, Iss. 6: 7639 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.176>
  26. Li Lezhong, Lan Zhongwen, Yu Zhong, Sun Ke, and Ji Haining, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **318**, Iss. 1–2: 39 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.04.020>
  27. Yao Ying, Yuzhao Gong, Dong Liu, Wangchang Li, Jing Yu, Liqiang Jiang, and Henglei Che, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **30**: 2129 (2017); [doi:10.1007/s10948-017-4002-z](https://doi.org/10.1007/s10948-017-4002-z)
  28. Ming-Ru Syue, Fu-Jin Wei, Chan-Shin Chou, and Chao-Ming Fu, *Journal of Applied Physics*, **109**: 007A324 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3560880>
  29. V. Jagdeesha Angadi, Leema Choudhury, K. Sadhana, Hsiang-Lin Liu, R. Sandhya, Shidaling Matteppanavar, B. Rudraswamy, Vinayak Pattar, R. V. Anavekar, and K. Praveena, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **424**: 1 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.050>

30. M. A. Gabal, R. S. Al-luhaibi, and Y. M. Al Angari, *Journal of Hazardous Materials*, **246–247**: 227 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.026>
31. D. Caruntu, G. Caruntu, Yu. Chen, Ch. J. O'Connor, G. Goloverda, and V. L. Kolesnichenko, *Chemistry of Materials*, **16**: 5527 (2004); <https://doi.org/10.1021/cm0487977>
32. D. Caruntu, Ya. Remond, N. H. Chou, M.-J. Jun, G. Caruntu, J. He, G. Goloverda, Ch. J. O'Connor, and V. L. Kolesnichenko, *Inorganic Chemistry*, **41**: 6137 (2002); <https://doi.org/10.1021/ic025664j>
33. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Москва: Физматлит: 2005).

## REFERENCES

1. E. E. Carpenter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **225**: Iss. 1–2: 17 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01222-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01222-1)
2. R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, U. Richter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **270**, Iss. 3: 345 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.09.001>
3. M. C. Bautista, O. Bomati-Miguel, X. Zhao, M. P. Morales, T. González-Carreno, R. Perez de Alejo, J. Ruiz-Cabello, and S. Veintemillas-Verdaguer, *Nanotechnology*, **15**, Iss. 4: 154 (2004); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/4/008>
4. W. C. Elmore, *Physical Review*, **54**: 309 (1938); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.309>
5. D. J. Craik and P. M. Griffiths, *British Journal of Applied Physics*, **9**: 279 (1958); <https://doi.org/10.1088/0508-3443/9/7/306>
6. J. R. Garrod, *Proceedings of the Physical Society*, **79**: 1252 (1962); <https://doi.org/10.1088/0370-1328/79/6/320>
7. R. Massart, *IEEE Transactiond on magnetics*, **17**, No. 2: 1247 (1981); <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>
8. P. P. Gorbyk and V. V. Turov, *Nanomaterialy i Nanokompozyty v Medytsyni, Biologii, Ehkologii* (Kyiv: Naukova Dumka: 2011) (in Ukrainian).
9. P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, Iss. 2: 323 (2013) (in Ukrainian); [https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2013/2/nano\\_vol11\\_iss2\\_p0323p0436\\_2013\\_abstract.html](https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2013/2/nano_vol11_iss2_p0323p0436_2013_abstract.html)
10. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystem, Spintronics and Technological Applications* (New York: 2014).
11. I. V. Uvarova, P. P. Gorbyk, S. V. Gorobets, O. A. Ivashchenko, and N. V. Ulyachenko, *Nanomaterialy Medychnogo Pryznachennya* (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Ukrainian).
12. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Horbyk, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **40**, No. 10: 1283 (2018) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.10.1283>
13. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Horbyk, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **40**, No. 4: 423 (2018) (in Ukrainian);

- <https://doi.org/10.15407/mfint.40.04.0423>
14. R. Singh and G. Thirupathi, *Manganese–Zinc Spinel Ferrite Nanoparticles and Ferrofluids, Magnetic Spinels* (IntechOpen: 2017), p. 139–159.
  15. Bikash Badaik, *Study on Structural and Magnetic Properties of  $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$  Prepared by Solid-State Reaction Method* (BTech Thesis) (Rourkela, India: National Institute of Technology: 2014–2015); [http://ethesis.nitrkl.ac.in/7318/1/Study\\_Badaik\\_2015.pdf](http://ethesis.nitrkl.ac.in/7318/1/Study_Badaik_2015.pdf)
  16. R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, G. Vaidyanathan, and S. Sendhilkathan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **288**: 470 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.09.138>
  17. Salma Irfan, M. Ajaz-un-Nabi, Yasir Jamil, and Nasir Amin, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **60**: 012048 (2014); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/60/1/012048>
  18. P. Mathur, A. Thakur, and M. Singh, *Modern Physics Letters B*, **21**, No. 21: 1425 (2007); <https://doi.org/10.1142/S0217984907013651>
  19. P. Mathur, A. Thakur, and M. Singh, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **221**: 887 (2007); <https://doi.org/10.1524/zpch.2007.221.7.887>
  20. Kinnari Parek, Ramesh V. Upadhyay, Lyubov Belova, and K. V. Rao, *Nanotechnology*, **17**: 5970 (2006); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/24/011>
  21. F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **32/33**: 198 (1989); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90222-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90222-1)
  22. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, *Chemical Review*, **108**: 2064 (2008); <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
  23. V. A. Balanov, A. P. Kiseleva, E. F. Krivoshapkina, E. A. Kashtanov, R. R. Gimaev, V. I. Zverev, and P. V. Krivoshapkin, *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, **95**: 795 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05237-8>
  24. Darko Makovec and Miha Drogenik, *Journal of American Ceramic Society*, **82**: 1113 (1999); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01884.x>
  25. G. Kogias and V. T. Zaspalis, *Ceramics International*, **42**, Iss. 6: 7639 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.176>
  26. Li Lezhong, Lan Zhongwen, Yu Zhong, Sun Ke, and Ji Haining, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **318**: 39 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.04.020>
  27. Yao Ying, Yuzhao Gong, Dong Liu, Wangchang Li, Jing Yu, Liqiang Jiang, and Henglei Che, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **30**: 2129 (2017); [doi:10.1007/s10948-017-4002-z](https://doi.org/10.1007/s10948-017-4002-z)
  28. Ming-Ru Syue, Fu-Jin Wei, Chan-Shin Chou, and Chao-Ming Fu, *Journal of Applied Physics*, **109**: 007A324 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3560880>
  29. V. Jagdeesha Angadi, Leema Choudhury, K. Sadhana, Hsiang-Lin Liu, R. Sandhya, Shidaling Matteppanavar, B. Rudraswamy, Vinayak Pattar, R. V. Anavekar, and K. Praveena, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **424**: 1 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.050>
  30. M. A. Gabal, R. S. Al-luhaibi, and Y. M. Al Angari, *Journal of Hazardous Materials*, **246–247**: 227 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.026>
  31. D. Caruntu, G. Caruntu, Yu. Chen, Ch. J. O'Connor, G. Goloverda, and V. L. Kolesnichenko, *Chemistry of Materials*, **16**: 5527 (2004); <https://doi.org/10.1021/cm0487977>

32. D. Caruntu, Ya. Remond, N. H. Chou, M.-J. Jun, G. Caruntu, J. He, G. Goloverda, Ch. J. O'Connor, and V. L. Kolesnichenko, *Inorganic Chemistry*, **41**: 6137 (2002); <https://doi.org/10.1021/ic025664j>
33. A. I. Gusev, *Nanomaterialy, Nanostruktury, Nanotekhnologii* (Moskva: Fizmatlit: 2005) (in Russian).

---

<sup>1</sup>*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36, Academician Vernadsky Blvd.,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Admiral Makarov National University of Shipbuilding,  
9, Heroes of Ukraine Ave.,  
UA-54007 Mykolaiv, Ukraine*

<sup>1</sup> **Fig. 1.** Scheme of the installation for the maintenance of nanoparticles by polyol-synthesis: 1—Schlenk bulb made of a heat-resistant glass; 2—Schlenk bulb (flask with triple necks); 3—furnace control unit (VRT); 4—thermocouple; 5—balloon with argon; 6—reducer; 7—taps; 8—gas lock; 9—furnace; 10—magnetic stirrer; 11—anchor of the magnetic stirrer.

<sup>2</sup> **TABLE 1.** The amount of zinc and manganese chlorides required for the synthesis of the corresponding solutions of ferrites.

<sup>3</sup> **Fig. 2.** Model of a nanoparticle coated with ligands of diethylene glycol molecules.

<sup>4</sup> **Fig. 3.** X-ray patterns of nanopowders of solid solutions of manganese and zinc ferrites: 1— $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; 2— $(\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 3— $(\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 4— $(\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 5— $(\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

<sup>5</sup> **TABLE 2.** Average particle diameter of ferrite powders.