

Effect of Alkaline Precipitation Parameters on the Properties of Magnetic NiFe₂O₄ Nanoparticles for Therapeutic Applications

Diana I. Nemkova, Svetlana V. Saikova,
Anton E. Krolikov and Anastasiya A. Marchenko

Влияние реакционных параметров щелочного осаждения на свойства магнитных терапевтических наночастиц NiFe₂O₄

Д. И. Немкова, С. В. Сайкова,
А. Е. Кроликов, А. А. Марченко

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XDR-600 в CuK_α-излучении, идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных Объединенного комитета по стандартам в порошковой дифракции Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Размер области когерентного рассеяния полученных частиц рассчитывали по формуле Дебая-Шеррера:

$$d_{ш} = (0.94 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta). \quad (1)$$

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе SDT Q600, совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Nicolet 380с TGA/FT-IR интерфейсом (приставка для анализа газовой фазы). Съемку термограмм осуществляли при нагревании со скоростью 20 град/мин в атмосфере воздуха, скорость продувки воздуха 50 мл/мин.

Микрофотографии получали на электронном микроскопе Hitachi 7700M при ускоряющем напряжении 110 кВ. Для построения диаграмм распределения частиц по размерам статистической обработке было подвергнуто 350 частиц.

Гидродинамический диаметр частиц определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) с использованием прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) на длине волны лазерного излучения 632,8 нм и угле рассеяния 173°. Навески порошков феррита никеля (0,1 г) диспергировали в 20 мл дистиллированной воды при обработке ультразвуком в течение 10 мин. Образец полученного гидрозоля (1 мл) переносили в пластиковую кювету (l=1см) для измерения.

Для изучения оптических и электронных свойств NiFe₂O₄ использовали гидрозоль, полученный при диспергировании 20 мг наночастиц в ультразвуковой ванне «Сапфир» УЗВ-1,3 (Сапфир, г. Москва, Россия) в 50 мл дистиллированной воды. Электронные спектры поглощения (ЭСП) гидрозоля NiFe₂O₄ регистрировали в диапазоне от 200 до 1000 нм с использованием спектрофотометра TUV6U (Silab, Китай). Для определения ширины запрещенной зоны E_g полученные спектры поглощения в области 200–700 нм обработали

в координатах Тауца для прямых (зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$) и не прямых ($(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$) оптических переходов).

Магнитные свойства полученного материала исследовали с помощью вибрационного магнетометра для образцов в магнитном поле до 10 КЭ при 298 К. В качестве источника использовался электромагнит с высокой однородностью магнитного поля. Магнитные измерения проводились с использованием прямого метода измерения индуктивной электродвижущей силы. Механические колебания образца обеспечивались вибратором оригинальной конструкции. Относительная нестабильность амплитуды колебаний составила 0.01 % при частоте 0.001 %. Регистрация сигнала проводилась с использованием системы из четырех измерительных катушек. Динамический диапазон устройства составлял $5 \cdot 10^{-6} \div 10^2$ ЭМУ.

Таблица S1. Значения независимых переменных

Table S1. Values of independent variables

Уровень варьирования	X ₁ , C(M)		X ₂ , C _{NaOH} , M	X ₃ , n(ЦТАБ)/n(Ni ²⁺ + Fe ³⁺)	X ₄ , pH	X ₅ , T, °C	X ₆ , τ, мин	X ₇ , V _{C₄H₄O₃} , мл
	Ni ²⁺	Fe ³⁺						
Верхний	0,4	0,8	4	10	60	30	0	0.1
Нижний	0,2	0,4	1	12	25	5	5	0

Таблица S2. Матрица планирования ДФЭ 2⁷⁻⁴

Table S2. Fractional factorial design (FFD 2⁷⁻⁴) matrix

№ опыта	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	d _i , нм
1	+	-	-	-	+	+	+	-	352±11
2	+	+	-	-	-	-	+	+	389±14
3	+	-	+	-	-	+	-	+	430±15
4	+	+	+	-	+	-	-	-	316±12
5	+	-	-	+	+	-	-	+	442±13
6	+	+	-	+	-	+	-	-	420±13
7	+	-	+	+	-	-	+	-	464±16
8	+	+	+	+	+	+	+	+	494±14

Таблица S3. Зависимость магнитных свойств феррита никеля от метода синтеза и размера полученных наночастиц

Table S3. Influence of the synthesis method and size nanoparticles on the magnetic properties of nickel ferrite

Размер наночастиц, нм	M _s , эму/г	H _c , Э	M _r , эму/г	Публикация	Метод синтеза
2,7	13,9	13,3	0.83	[20]	борогидридное осаждение
4	2,4	65,6	0,18	[41]	самовоспламенение
8	20,1	100	-	[46]	щелочное соосаждение

Таблица S3. Продолжение

Table S3. Continued

Размер наночастиц, нм	M _{ss} , эму/г	H _c , Э	M _r , эму/г	Публикация	Метод синтеза
9	27,7	113,5	-	[46]	щелочное соосаждение
9,17	32,1	59	-	[45]	золь-гель
12	33,4	120,6	-	[46]	щелочное соосаждение
12,44	36,2	90	-	[45]	золь-гель
14	25,5	91,8	4,36	[41]	самовоспламенение
14,94	41,2	130	-	[45]	золь-гель
18	35,0	167,0	6,3	В этой статье	щелочное соосаждение
20	35,5	124,4	-	[46]	щелочное соосаждение
21,95	44,7	50	-	[45]	золь-гель
24,8	39,3	135,4	7	[47]	высокотемпературное термическое разложение
30	39,4	87,3	2,6	[48]	высокотемпературное термическое разложение
30	47,2	153,6	-	[15]	золь-гель
31	2,4	40	0,0387	[49]	щелочное соосаждение
32,8	41,4	190,5	10	[47]	высокотемпературное термическое разложение
54,6	47,2	203,9	14,5	[47]	высокотемпературное термическое разложение
62	51,0	118,3	15,51	[41]	самовоспламенение
67	57,0	148,8	15,27	[41]	самовоспламенение
86,1	50,9	142,6	16,5	[47]	высокотемпературное термическое разложение
130,7	50,3	155,1	16,8	[47]	высокотемпературное термическое разложение
179,6	32,4	147,7	-	[50]	гидротермальный
242,0	51,6	98,3	15,2	[47]	высокотемпературное термическое разложение

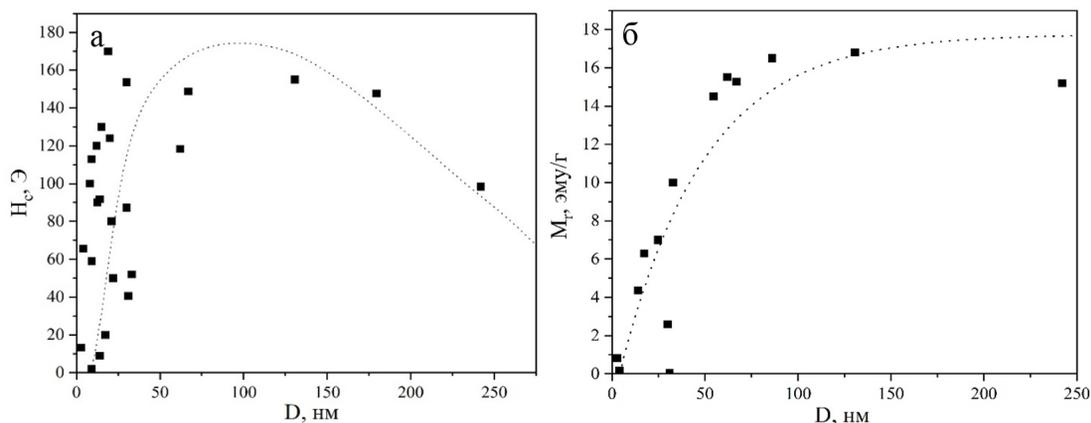


Рис. S1. Зависимость коэрцитивной силы (а) и остаточной намагниченности (б) от размера наночастиц феррита никеля

Fig. S1. Particle size dependence of coercivity (a) and the residual magnetization (b) of nickel ferrite nanoparticles

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

[1] Сайкова С. В., Немкова Д. И., Кроликов А. Е., Самойло А. С. Определение оптимальных условий синтеза суперпарамагнитных наночастиц феррита никеля без стадии прокаливания. *Журнал СФУ. Химия* 2024. Т. 17(1), С. 151–161. [Saykova S. V., Nemkova D. I., Krolikov A. E., Samoylo A. S. Determination of optimal conditions for the synthesis of superparamagnetic nickel ferrite nanoparticles without calcination step *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2024. Т. 17(1), P. 151–161. (In Russ.)]

[2] Alarifi A., Deraz N. M., Shaban S. Structural, morphological and magnetic properties of NiFe_2O_4 nano-particles. *Journal of Alloys and Compounds* 2009. Vol. 486(1–2), P. 501–506.

[3] Maaz K., Karim S., Mumtaz A., Hasanain S. K., Liu J., Duan J. L. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2009. Vol. 321, P. 1838–1842.

[4] George M., Mary John A., Nair S. S., Joy P. A., Anantharaman M. R., Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe_2O_4 powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2006. Vol. 302 P. 190–195.

[5] Tomitaka A., Kobayashi H., Yamada T., Jeun M., Bae S., Takemura Y. Magnetization and self-heating temperature of NiFe_2O_4 nanoparticles measured by applying ac magnetic field. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010. Vol. 200, P. 4–12.

[6] Nawale A. B., Kanhe N. S., Patil K. R., Bhoraskar S. V., Mathe V. L., Das A. K. Magnetic properties of thermal plasma synthesized nanocrystalline nickel ferrite (NiFe_2O_4). *Journal of Alloys and Compounds* 2011. Vol. 509, P. 4404–4413.

[7] Sivakumar P. Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles. *Materials Research Bulletin* 2011. Vol 46, P. 2208–2211.

[8] Vigneswari T., Raji P. Structural and magnetic properties of lead doped nickel ferrite nanoparticles using co-precipitation method. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 2019. Vol. 49, P. 354–362.

[9] Tien V.M., Pham T.N., Ong V.H., Le Nhat Trang N., Dinh N.X., Hoa N.Q., Tuan D.A., Le A.T. Exploiting the effect of inversion degree, phase, and size in nickel ferrite nanoparticles: Implications for electrochemical behaviors and magnetic hyperthermia properties. *Sensors and Actuators A: Physical* 2023. Vol. 359, P. 114511.