

Nghiên cứu chế tạo và khảo sát độ bền của chất lỏng từ mangan ferit trong nước

Nguyễn Thị Ngọc Linh^{1,2*}, Lê Thị Thanh Tâm², Lê Thế Tâm³, Ngô Thanh Dung⁴, Phạm Hồng Nam⁵, Nguyễn Văn Đàm Thiên¹, Nguyễn Hoa Du³, Phan Ngọc Hồng⁶, Trần Đại Lâm^{2,4}, Lê Trọng Lu^{2,4}

¹Đại học Khoa Học, Đại học Thái Nguyên, Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

³Đại học Vinh, Nghệ An, Việt Nam

⁴Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

⁵Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

⁶Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

Đến Toà soạn 15-8-2018; Chấp nhận đăng 30-10-2018

Abstract

In our present work, magnetic manganese ferrite (MnFe_2O_4) nanoparticles (NPs) have been successfully synthesised by thermal decomposition of iron(III) and manganese(II) acetylacetonate in organic solvents in the presence of oleic acid (OA)/oleylamine (OLA) as surfactants and 1-octadecanol (OCD-ol) as an accelerating agent. Experimental parameters, such as surfactant concentration and OA/OLA ratio have been intensively investigated in detail to optimize conditions for the synthesis of the magnetic nanoparticles. Results demonstrated that the magnetic MnFe_2O_4 NPs with different shapes were tightly controlled in size (range of 4.7-19.8 nm) and monodispersed. As a result, after being encapsulated by PMAO, surface of MnFe_2O_4 becomes hydrophilic and well-dispersed in water. Furthermore, the PMAO-encapsulated magnetic NPs are still stable over a wide pH range (from 3 to 12) in 220 mM salt solution. These findings suggest the potential application of PMAO-coated magnetic MnFe_2O_4 NPs in biomedical discipline.

Keywords. Nanoparticles, MnFe_2O_4 , thermal decomposition, nanofluids, organic solvents.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm qua, vật liệu hạt nano ferrit spinel đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học bởi khả năng ứng dụng to lớn của chúng trong lĩnh vực y - sinh như dẫn truyền thuốc tới đích, tách tuyến tế bào và ADN, thiết bị cảm biến y - sinh, tăng cường chất lượng ảnh cộng hưởng từ và đặc biệt là ứng dụng trong liệu pháp nhiệt - từ trị ung thư.^[1-3] Để ứng dụng vào lĩnh vực y - sinh, việc kiểm soát hình thái, sự phân bố kích thước hạt và thành phần hóa học của hạt là rất quan trọng vì tính chất từ của vật liệu phụ thuộc rất nhiều vào các thông số này. Do đó, các nghiên cứu gần đây tập trung theo hướng chế tạo các hạt nano từ chất lượng cao nhằm đáp ứng khả năng ứng dụng trong y - sinh. Trên thế giới hiện nay có nhiều kỹ thuật khác nhau như đồng kết tủa,^[4] thủy nhiệt,^[5] điện hóa^[6] được sử dụng rộng rãi để chế tạo các hạt nano từ với kích thước và hình dạng khác nhau. Mỗi phương pháp đều đem đến những ưu nhược điểm

riêng và cho phép kiểm soát chất lượng hạt ở mức độ khác nhau. Tuy nhiên, đối với ứng dụng trong y - sinh, do yêu cầu độ đồng nhất về hình dạng, về kích thước cũng như khả năng điều khiển tốt kích thước hạt được đặt lên hàng đầu, nên hầu như các phương pháp nói trên chưa cho hiệu quả cao. Trong số các phương pháp, tổng hợp hạt nano từ bằng cách phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ ở nhiệt độ cao đã chứng tỏ được sự hiệu quả nhất trong việc tổng hợp hạt nano từ chất lượng cao.

Một số nghiên cứu gần đây cho thấy vật liệu mangan ferit (MnFe_2O_4) có momen từ bão hòa cao và là vật liệu rất tiềm năng cho ứng dụng liệu pháp đốt từ - nhiệt.^[7] Ngoài ra, đây là vật liệu vừa có tính siêu thuận từ, lại vừa có tính ổn định, khả năng tương thích sinh học cao nên có nhiều triển vọng ứng dụng trong y - sinh. Tuy nhiên, các phương pháp tổng hợp hạt nano MnFe_2O_4 ở các nghiên cứu trước đều hạn chế về việc kiểm soát và điều khiển hình dạng của hạt.

Trong nghiên cứu này, các hạt nano từ MnFe_2O_4

được tổng hợp bằng cách phân hủy Fe(III) và Mn(II) axetylaxetonat trong dung môi hữu cơ ở nhiệt độ cao. Sự kiểm soát kích thước và hình dạng hạt được thực hiện bằng cách thay đổi nồng độ chất hoạt động bề mặt. Các hạt sau khi tổng hợp được chuyển pha từ dung môi hữu cơ sang nước bằng cách sử dụng poly (maleic anhydrit-alt-1-octadecen) (PMAO) làm tác nhân chuyển pha. Các đặc trưng cấu trúc, hình thái học và tính chất từ, cũng như độ bền của các mẫu chất lỏng từ trong các môi trường pH và nồng độ muối khác nhau đã được khảo sát và thảo luận.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng để tổng hợp hệ hạt nano $MnFe_2O_4$ gồm: Fe(III) axetylaxetonat ($Fe(acac)_3$) 99,99 %, Mn(II) axetylaxetonat ($Mn(acac)_2$) 99,99 %; dung môi sử dụng: 1-octadecen 90 %, etanol (≥ 96 %), hexan (99 %), cloroform (≥ 99 %); chất hoạt động bề mặt (HĐBM) và chất khử: axit oleic (OA) 99 %, oleylamin (OLA) 70 %, 1-octadecanol (OCD-ol) 95 %; polyme dùng để chuyển pha là poly(maleic anhydrit-alt-1-octadecen) (PMAO). Các hóa chất đều của hãng Sigma – Aldrich.

2.2. Tổng hợp hạt nano mangan ferit

Hạt nano mangan ferit ($MnFe_2O_4$) được tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt các tiền chất $Fe(acac)_3$ và $Mn(acac)_2$ trong dung môi hữu cơ.^[8] Cụ thể, nồng độ $Fe(acac)_3$, $Mn(acac)_2$ và OCD-ol lần lượt là 127,5 mM, 63,75 mM và 300 mM. Nồng độ chất hoạt động bề mặt OA-OLA được lấy bằng nhau và được khảo sát trong các thí nghiệm là 372 mM, 558 mM, 744 mM và 930 mM. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong thời gian 30 phút. Sau đó tăng dần nhiệt độ lên 100 °C để loại bỏ hơi nước có mặt trong dung dịch phản ứng, giữ ở nhiệt độ này trong thời gian 30 phút. Tiếp tục tăng nhiệt độ đến 200 °C duy trì trong thời gian 30 phút. Cuối cùng tăng nhiệt độ lên 300 °C giữ trong thời gian 60 phút sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng. Toàn bộ quá trình được thực hiện trong khí quyển nitơ.

Hạt nano $MnFe_2O_4$ sau khi tổng hợp được rửa sạch để nghiên cứu một số tính chất đặc trưng. Cụ thể, lấy 1 ml dung dịch mẫu trộn đều với 1 ml etanol sau đó quay ly tâm ở tốc độ 10.000-12.000 (vòng/phút) trong thời gian 8 đến 10 phút (tùy thuộc kích thước hạt) cho đến khi các hạt lắng xuống đáy của ống li tâm. Loại bỏ phần dung môi phía trên, phần kết tủa thu được đem phân tán lại trong 1 ml dung môi *n*-hexan, rồi lại kết tủa bằng 1 ml etanol.

Quá trình rửa mẫu được lặp đi lặp lại từ 3-5 lần, cuối cùng phân tán trong 1 ml dung môi *n*-hexan.

2.3. Chuyển pha các hạt nano mangan ferit

Quy trình chuyển pha các hạt nano $MnFe_2O_4$ từ kỵ nước sang ưa nước được thực hiện tương tự như quy trình chuyển pha các hạt nano Fe_3O_4 của nhóm tác giả Kannan M. Krishnan.^[9] Cụ thể, 50 mg mẫu $MnFe_2O_4$ đã làm sạch được phân tán trong 1 ml cloroform, rung siêu âm từ 3 đến 5 phút để đảm bảo các hạt tan đều (dung dịch A). Cho 1g poly (maleic anhydrit-alt-1-octadecen) (PMAO) vào 10 ml cloroform, rung siêu âm từ 3 đến 5 phút để phân tán hết PMAO (dung dịch B). Cho từ từ dung dịch A vào dung dịch B và rung siêu âm từ 5 đến 10 phút đảm bảo dung dịch được trộn đều, không lắng cặn. Sản phẩm thu được để ở nhiệt độ phòng và khuấy từ cho cloroform bay hết. Sau đó thêm 12 ml dung dịch NaOH 1M vào tiếp tục khuấy ta thu được các mẫu có khả năng phân tán trong nước.

2.4. Các phương pháp phân tích cấu trúc và tính chất hạt nano mangan ferit

Hình thái hạt được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) tại viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương (Hà Nội). Phân tích cấu trúc pha của vật liệu được đo trên máy nhiễu xạ tia X tại khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Tính chất từ của vật liệu được đo ở nhiệt độ phòng trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) và nghiên cứu khả năng sinh nhiệt của chất lỏng từ trên hệ phát từ trường xoay chiều thương mại (RDO-HFI) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phân bố kích thước hạt và độ bền thể zeta của các mẫu trong nghiên cứu được xác định bằng phương pháp tán xạ laser động trên thiết bị Zetasizer – Nano ZS của Hãng Malvern – UK được đặt tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng tính chất hạt nano mangan ferit

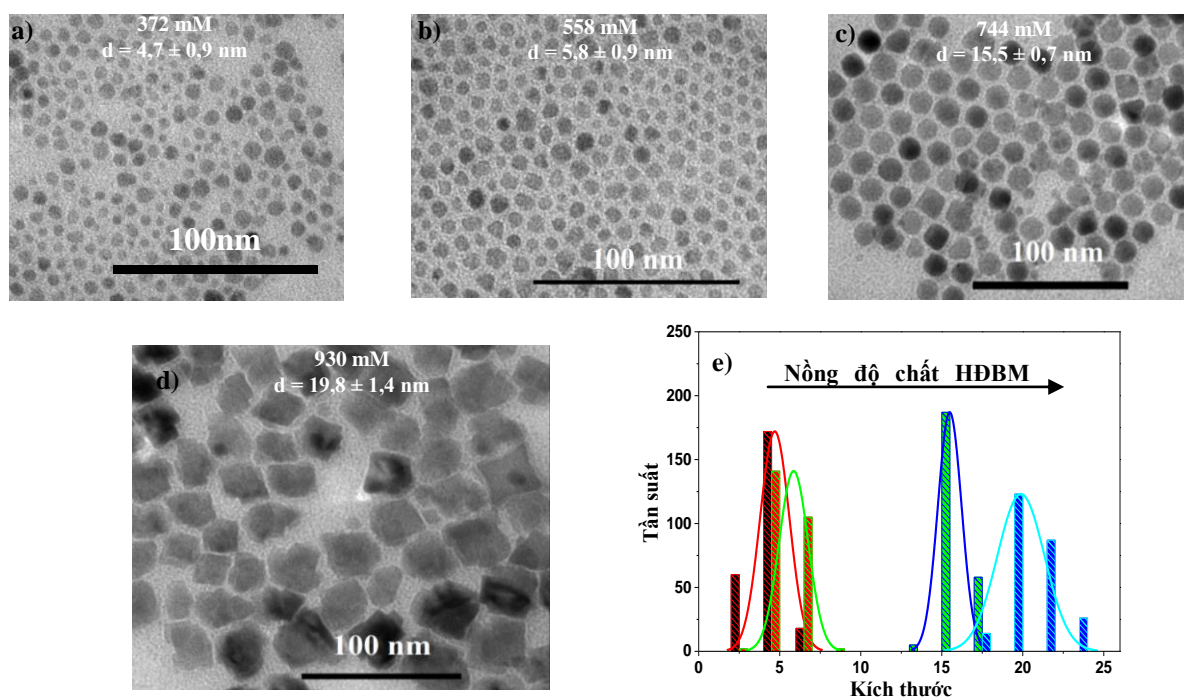
Hình 1 chỉ ra ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt $MnFe_2O_4$ khi nồng độ OA và OLA thay đổi. Kết quả cho thấy, kích thước hạt tăng đáng kể khi tăng nồng độ chất hoạt động bề mặt (hình 1e). Khi nồng độ mỗi loại OA và OLA tăng từ 372-744 mM kích thước hạt tăng từ 4,7-15,5 nm tuy nhiên hình dạng hạt hầu như không thay đổi (hình 1a, b, c). Khi nồng độ OA và OLA là 930 mM, ta thấy có sự thay đổi rõ rệt về hình dạng cũng như kích thước

của hạt MnFe_2O_4 . Trong trường hợp này kích thước đạt $19,8 \pm 1,4$ nm, hạt có dạng hình lập phương trong khi các mẫu khác đều có dạng hình cầu, biên hạt rõ ràng, không có sự kết đám (hình 1d).

Sự tăng kích thước của hạt MnFe_2O_4 có thể là do sự hình thành một phần phức oleat của mangan và sắt trong quá trình tổng hợp. Mangan(II) và sắt(III) axetylaxetonat bị phân hủy ở khoảng 190 °C,^[10] tuy nhiên nếu chúng tạo phức với OA cho các oleat kim loại, thì nhiệt độ phân hủy của chúng tăng lên khoảng 300 °C.^[11] Khi nồng độ OLA và OA thấp, nguồn sắt và mangan chủ yếu dưới dạng phức axetylaxetonat sẽ nhanh chóng bị phân hủy ở khoảng nhiệt độ 230 - 250 °C tạo thành các mầm tinh thể. Khi đó sẽ giảm nguồn sắt và mangan để nuôi giai đoạn sinh trưởng của các mầm tinh thể này, do đó các hạt

nano thu được sẽ nhỏ hơn. Khi nồng độ OLA và OA cao, sắt(III) và mangan(II) chủ yếu tạo phức với OA tạo thành các phức oleat. Ở nhiệt độ phân hủy cao của phức oleat, nguồn sắt và mangan là có sẵn trong dung dịch tạo điều kiện cho sự phát triển các mầm tinh thể. Kết quả là thu được các hạt nano có kích thước lớn hơn.

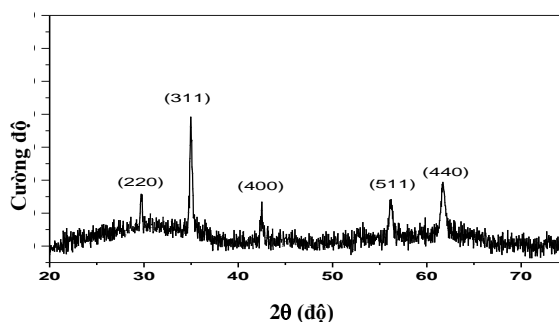
Ở nồng độ cao của chất hoạt động bề mặt, ngoài kích thước hạt MnFe_2O_4 tăng còn có sự biến đổi hình dạng từ hình cầu sang hình lập phương khi tỉ lệ nồng độ của $[\text{OA}]/[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ xấp xỉ 7,3. Trong khi đó, nghiên cứu của nhóm Sun và cộng sự^[8] đã công bố cấu trúc lập phương thu được khi tỉ lệ này là 3. Nguyên nhân của sự sai khác này có thể là do chúng tôi tổng hợp ở nồng độ cao của các tiền chất.



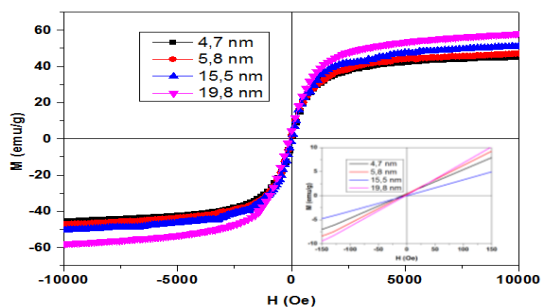
Hình 1: Ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt tương ứng khi thay đổi nồng độ chất HDBM

Để đánh giá mức độ tinh thể hóa cũng như cấu trúc pha của các hạt nano MnFe_2O_4 chúng tôi đã tiến hành phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X của bộ mẫu chế tạo được. Hình 2 chỉ ra giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu có kích thước $15,5 \pm 0,7$ nm. Kết quả cho thấy, mẫu tổng hợp được có các pic đặc trưng cho mangan ferit cấu trúc spinel (JCPDS 01-075-0035). Cụ thể là các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng mạng: (220), (311), (400), (511), (440),... Giản đồ nhiễu xạ tia X có lớp nền nhiễu xạ có thể do sự đóng góp của lớp chất hoạt động bề mặt OLA và OA trên bề mặt hạt MnFe_2O_4 . Từ kết quả phân tích cho thấy vật liệu thu được không xuất hiện các đỉnh của các pha khác như: Fe_2O_3 , FeO , MnO . Điều

này chứng tỏ vật liệu tổng hợp được là đơn pha.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của hạt nano MnFe_2O_4 với kích thước 15,5 nm



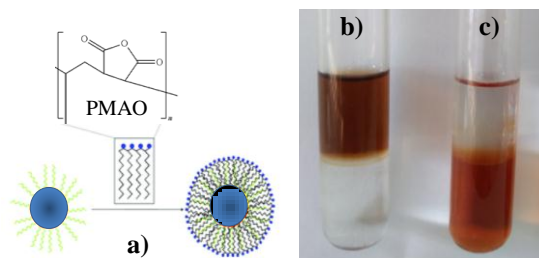
Hình 3: Đường cong từ trễ của hạt nano MnFe₂O₄ ở các kích thước khác nhau

Để kiểm tra tính chất từ của các hạt nano MnFe₂O₄ tổng hợp được với các kích thước khác nhau, chúng tôi tiến hành đo đường cong từ trễ ở nhiệt độ phòng trong vùng từ trường ngoài từ -10 kOe đến 10 kOe (hình 3). Kết quả cho thấy các mẫu đều đạt tới trạng thái bão hòa (M_s), giá trị M_s của các mẫu đạt 45,74-58,84 emu/g và chúng đều có tính chất siêu thuận từ ở nhiệt độ phòng (lực kháng từ và từ dư gần như bằng 0). Ngoài ra, giá trị M_s của các mẫu tăng khi kích thước hạt tăng. Giá trị này cao hơn đáng kể so với hầu hết các mẫu tổng hợp bằng phương pháp khác như siêu âm nhũ tương^[12] hay phương pháp oxalat,^[13] tuy nhiên nhỏ hơn so với của mẫu khối (80 emu/g).^[14] Sự thay đổi của từ độ bão hòa (giảm) ở kích thước nano so với của mẫu khối được lý giải là do hiện tượng mất trật tự từ ở bề mặt hạt.

3.2. Kích thước thủy động và độ bền của chất lỏng từ

Cơ chế của quá trình chuyển pha các hạt từ kỵ nước sang ưa nước bằng PMAO có thể được mô tả như sau: PMAO là một polyme gồm có hai phần, phần kỵ nước là chuỗi hydrocarbon có chức năng giúp các phân tử PMAO bám vào hạt thông qua liên kết

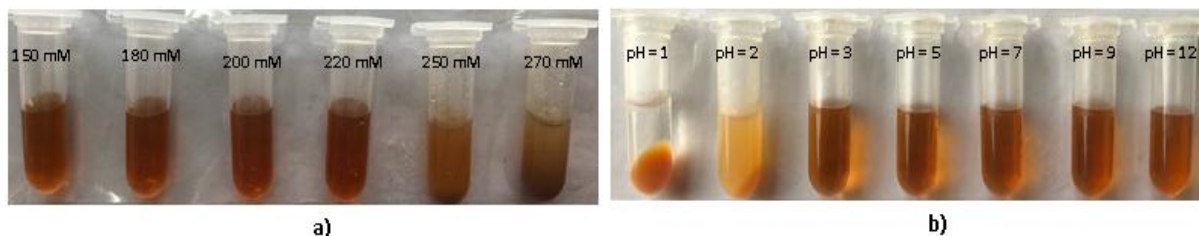
kỵ nước - kỵ nước với các phân tử OA và OLA trên bề mặt hạt, phần ưa nước chứa gốc anhydrit có vai trò giúp các hạt phân tán trong môi trường nước (hình 4a).



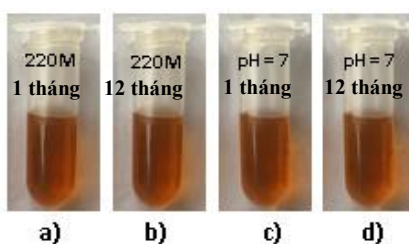
Hình 4: Cấu trúc và dung dịch hạt MnFe₂O₄ kích thước 15,5 nm trước và sau khi chuyển pha. (a) Minh họa cấu trúc hạt nano MnFe₂O₄ trước và sau khi bọc PMAO, (b) Hạt MnFe₂O₄ trước khi bọc PMAO trong hỗn hợp hexan - nước và (c) Hạt MnFe₂O₄ bọc bởi PMAO trong hỗn hợp nước - hexan (phần trên là hexan, phần dưới là nước)

Từ hình 4 cho thấy hạt MnFe₂O₄ trước khi bọc PMAO phân tán rất tốt trong hexan và hoàn toàn không phân tán trong nước (hình 4b). Sau khi bọc PMAO bề mặt của các hạt MnFe₂O₄ trở nên ưa nước và phân tán tốt trong nước, các hạt lúc này hoàn toàn không phân tán trong n-hexan (hình 4c). Như vậy, có thể nhận định rằng lớp polyme đã bao phủ lên bề mặt các hạt và giúp chúng ổn định, phân tán tốt trong nước.

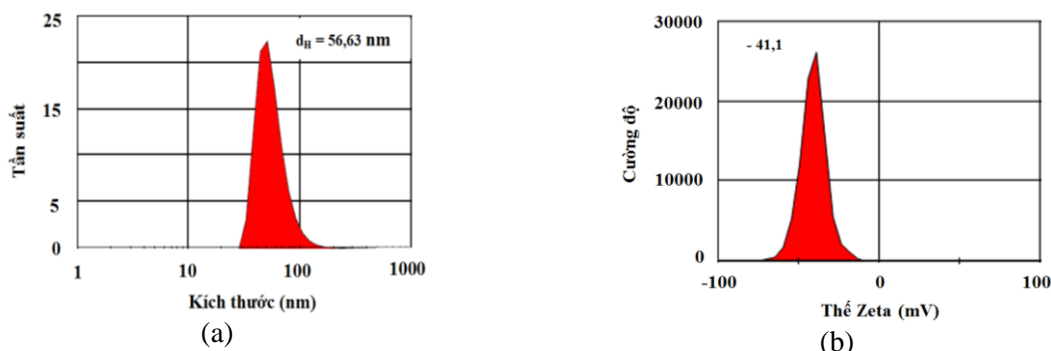
Bên cạnh đó, khả năng đáp ứng về độ bền trong môi trường sinh lý cơ thể cũng là một trong những yêu cầu đối với hạt nano từ cho ứng dụng y - sinh. Do nồng độ muối trong cơ thể duy trì trong khoảng 165÷180 mM với độ pH ≈ 7,5, nên chúng tôi tiến hành khảo sát độ bền của chất lỏng từ trong môi trường muối sinh lý với nồng độ muối lần lượt là 150 mM,



Hình 5: Ảnh hưởng của nồng độ muối NaCl (a) và độ pH (b) đến độ bền của hạt nano MnFe₂O₄ trong dung dịch



Hình 6: Ảnh chụp dung dịch chất lỏng từ MnFe₂O₄ ở nồng độ muối NaCl 220 mM (a, b) và pH = 7 (c, d) sau 1 tháng và 12 tháng chế tạo



Hình 7: Biểu đồ phân bố kích thước hạt (a) và thế zeta (b) của mẫu MnFe_2O_4 có kích thước 15,5 nm bọc PMAO

180 mM, 200 mM, 220 mM, 250 mM và 270 mM và trong môi trường có pH lần lượt là 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12. Kết quả cho thấy, trong môi trường chứa nồng độ muối từ 220 mM trở xuống các hạt MnFe_2O_4 bọc PMAO duy trì khả năng phân tán tốt trong nước và tương đối ổn định. Khi nồng độ muối đạt 250 mM trong dung dịch bắt đầu có sự kết đám giữa các hạt và đến 270 mM thì kết đám hoàn toàn (hình 5a). Ngoài ra, pH cũng ảnh hưởng rõ rệt đến độ bền của chất lỏng từ trong nước, ở pH = 1 và pH = 2 các hạt MnFe_2O_4 bọc PMAO không bền, bị kết đám và sa lắng. Từ pH = 3 trở đi, các hạt phân tán tốt và bền trong nước, không có sự sa lắng trong thời gian dài (hình 5b). Kết quả hình 6 còn cho thấy sau 12 tháng chế tạo mẫu chất lỏng từ vẫn phân tán tốt trong môi trường có nồng độ muối là 220 mM (hình 6 a, b) và pH = 7 (hình 6 c, d).

Để xác định kích thước hạt và độ bền của chất lỏng từ chúng tôi sử dụng kỹ thuật đo DLS. Từ hình 7a có thể thấy đồ thị chỉ có một đỉnh duy nhất (tại 56,63 nm) với độ rộng của đáy hẹp chứng tỏ các hạt thu được có kích thước tương đối đồng đều với kích thước trung bình sau khi bọc khoảng 56,63 nm. Ngoài ra, chất lỏng từ thu được có độ bền cao với giá trị thế zeta - 41,1 mV (hình 7b). Kết quả khảo sát sau 12 tháng chế tạo, dung dịch vẫn giữ được độ ổn định cao, thế zeta hầu như không thay đổi so với ban đầu, dung dịch vẫn phân tán tốt, không có hiện tượng kết tủa.

4. KẾT LUẬN

Hạt nano mangan ferit có kích thước trong khoảng 4,7-19,8 nm được tổng hợp thành công bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ. Kết quả nghiên cứu cho thấy các chất hoạt động bề mặt OA và OLA đóng vai trò rất quan trọng trong việc điều khiển kích thước cũng như hình dạng của hạt nano từ. Chất lỏng từ nền hạt nano MnFe_2O_4 bọc bằng PMAO, phân tán tốt và bền trong môi trường sinh lý cơ thể. Kết quả thu được mở ra tiềm năng ứng dụng

to lớn của các hạt nano MnFe_2O_4 trong lĩnh vực y - sinh như ứng dụng trong từ - nhiệt trị trong điều trị bệnh ung thư.

Lời cảm ơn. Tác giả cảm ơn Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (đề tài mã số VAST03.05/17-18); Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (Nafosted) (đề tài nghiên cứu cơ bản mã số 103.02-2017.334); Đại học Thái Nguyên (đề tài mã số ĐH2018-TN06-03) đã hỗ trợ kinh phí cho việc thực hiện nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kashevsky BE, Agabekov VE, Kashevsky SB, e.a. Study of cobalt ferrite nanosuspensions for low-frequency ferromagnetic hyperthermia, *Particuology*, **2008**, 6(5), 322-333.
2. Gupta AK., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials*, **2005**, 26(18) 3995-4021.
3. Akbarzadeh A., Samiei M., Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine, **2012**, 1-13.
4. Makridis A., Topouridou K., Tziomaki M., e.a. In vitro application of Mn-ferrite nanoparticles as novel magnetic hyperthermia agents, *J. Mater. Chem. B.*, **2014**, 2(47), 8390-8398.
5. Wang J., Chen Q., Hou B., Peng Z. Synthesis and Magnetic Properties of Single-Crystals of MnFe_2O_4 Nanorods. *Eur J Inorg Chem.*, **2004**, 2004(6), 1165-1168.
6. Chen YX., Chen SP, Zhou ZY., e.a. Tuning the shape and catalytic activity of Fe nanocrystals from rhombic dodecahedra and tetragonal bipyramids to cubes by electrochemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(31), 10860-10862.
7. Ho D., Sun X., Sun S. Monodisperse magnetic nanoparticles for theranostic applications, *ACC Chem Res.*, **2011**, 44(10), 875-882.

8. Hao Zeng, Philip M. Rice, Shan X. Wang and SS. Shape-Controlled Synthesis and Shape-Induced Texture of MnFe_2O_4 Nanoparticles, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2004**, *126*, 11458-11459.
9. Asahi Tomitaka, Hamed Arami SG., KMK. Lactoferrin conjugated iron oxide nanoparticles for targeting brain glioma cells in magnetic particle imaging, *Nanoscale*, **2015**, *7(40)*, 16890-16898.
10. By Robert G. Charles and M. Arlene Pawlikow. Comparative heat stabilities of some metal acetylacetonate chelates, *J. Phys. Chem.*, **1958**, *62(4)*, 440-444.
11. Bao N., Shen L., Wang Y., Padhan P., Gupta A. A. facile thermolysis route to monodisperse ferrite nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129(41)*, 12374-12375.
12. Zheng M., Wu XC., Zou BS., Wang YJ. Magnetic properties of nanosized MnFe_2O_4 particles, **1998**, *183*, 152-156.
13. Nakano A., Nakano J., Seetharaman S. Synthesis of nano-manganese ferrite by an oxalate method and characterization of its magnetic properties, *Int. J. Mater. Res.*, **2015**, *106(12)*, 1264-1268.
14. Dionne GF. Molecular-field coefficients of MnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 spinel ferrite systems, *J. Appl. Phys.*, **1988**, *63(8)*, 3777-3779.

Liên hệ: Nguyễn Thị Ngọc Linh

Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên
Phường Tân Thịnh, Thành phố Thái Nguyên, Thái Nguyên, Việt Nam
E-mail: ngoclinhbm@gmail.com
Điện thoại: +84- 984 792 522.