

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Gd_2O_3 И ЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ЯДРО–ОБОЛОЧКА $Gd_2O_3@SiO_2$ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

*Е. Суслова^{а,1}, А. Куприянов^а, С. Максимов^а,
Д. Столбов^а, О. Заборова^а, Д. Шашурин^а, Г. Шелков^{а,б}*

^а Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

^б Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980, Россия

Опробованы различные методы получения Gd-содержащих наночастиц — предшественников Gd_2O_3 , и показано, что их размер и морфология сильно зависят от метода получения и состава. При реакции сильно разбавленных растворов нитрата гадолиния с оксалатом аммония получены частицы золь оксалата $Gd_2(C_2O_4)_3$ размером ~ 8 нм в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) и 26 нм в отсутствие ПАВ. При хранении этих золь происходит увеличение размера частиц до 180–200 нм. Частицы $Gd(OH)_3$ и $Gd_2(C_2O_4)_3$ синтезированы методом золь–гель. Гидроксид $Gd(OH)_3$ представлял собой протяженные заломанные плоскости, а оксалат $Gd_2(C_2O_4)_3$ — полиэдры микронного размера. При последующем нанесении оболочек SiO_2 на их поверхность при гидролитическом разложении тетраэтоксисилана образовывались частицы ядро–оболочка $Gd(OH)_3@SiO_2$ и $Gd_2(C_2O_4)_3@SiO_2$, морфологически идентичные ядрам $Gd(OH)_3$ и $Gd_2(C_2O_4)_3$. При термическом разложении $Gd(OH)_3$ и $Gd_2(C_2O_4)_3$ или цитрата гадолиния образуется кубический Gd_2O_3 , морфология которого не зависит от морфологии предшественников.

Various methods to produce Gd-containing nanoparticles precursors of Gd_2O_3 were assessed. It was demonstrated that their size and morphology strongly depend on the synthetic approach and composition. The reaction of highly diluted solutions of gadolinium nitrate with ammonium oxalate in presence of surfactant led to formation of $Gd_2(C_2O_4)_3$ oxalate sol particles with a size of ~ 8 nm. The same process in the absence of surfactants led to formation of the 26 nm particles. During storage of these sols, the particle size increases to 180–200 nm. $Gd(OH)_3$ particles and $Gd_2(C_2O_4)_3$ particles were synthesized by the sol–gel method. Hydroxide $Gd(OH)_3$ had the morphology of extended broken planes, while oxalate $Gd_2(C_2O_4)_3$ had the structure of micron-sized polyhedra. Subsequent application of SiO_2 shells to their surface by the hydrolytic decomposition of tetraethoxysilane led to formation of core–shell particles $Gd(OH)_3@SiO_2$ and $Gd_2(C_2O_4)_3@SiO_2$, morphologically identical to the $Gd(OH)_3$ and $Gd_2(C_2O_4)_3$ nuclei. Thermal decomposition of $Gd(OH)_3$ and $Gd_2(C_2O_4)_3$ or gadolinium citrate resulted in formation of cubic Gd_2O_3 particles independent of the morphology of the precursors.

PACS: 78.67.Bf; 76.30.Kg

¹E-mail: suslova@kge.msu.ru

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы Gd_2O_3 являются контрастными агентами для визуализационных исследований методами магнитно-резонансной [1, 2] и компьютерной томографии [3]. Для практического применения актуальными оказываются структуры типа ядро–оболочка, в которых Gd-содержащее ядро является собственно контрастным агентом, а оболочка, состоящая из SiO_2 [3, 4], углерода [5–7], полиэтиленгликоля [8, 9], полимеров [10–12], поверхностно-активного вещества (ПАВ) [13], обеспечивает биосовместимость и стабилизацию наночастиц. Кроме того, оболочка может быть функционализирована различными группами для последующей селективности относительно целевых биополимеров и адресной доставки [4, 14, 15].

Состав, размер и морфология Gd-содержащих частиц влияют на их свойства в качестве контрастных агентов. Например, оболочка SiO_2 существенно ухудшает рентгенологические [3] и улучшает МРТ [5] характеристики $Gd_2O_3@SiO_2$. Для практического применения $Gd_2O_3@SiO_2$ оказывается необходимым подобрать оптимальное соотношение размера ядра и толщины оболочки. Оболочки SiO_2 толщиной 3 нм на поверхности Gd_2O_3 могут быть получены при гидролитическом разложении тетраэтоксисилана (ТЭОС) или 3-аминопропилтриэтоксисилана в водной [16] или газовой фазах [17] соответственно.

Среди известных способов получения оксидных наночастиц можно выделить процесс золь–гель, суть которого сводится к получению дисперсий Gd-содержащих прекурсоров, которые после удаления растворителей и термической обработки превращаются в Gd_2O_3 . Такими прекурсорами могут быть $Gd(OH)_3$ [18], цитрат $Gd(C_6H_5O_7)$ [19], оксалат $Gd_2(C_2O_4)_3$ [20], изопропилат $Gd(OPr^i)_3$ [21] и др.

При получении Gd-содержащих наночастиц в присутствии ПАВ диаметр и форма образующихся мицелл напрямую зависят от концентрации и природы ПАВ [22–24]. При высоких концентрациях ПАВ мицеллы принимают, как правило, стержневидную форму; уменьшение концентрации $[M^{n+}]$ приводит к формированию сферических мицелл [22, 23]. К менее распространенному методу синтеза относится темплатный способ — использование шаблона, задающего размер и форму частицам.

Цель настоящей работы — разработка методик получения Gd-содержащих наночастиц различного строения и состава, выявление корреляций между методом их синтеза, размером и морфологией; получение частиц со структурой типа ядро–оболочка $Gd_2O_3@SiO_2$ различной морфологии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В представленной работе были опробованы три подхода получения Gd-содержащих наночастиц (рис. 1).

1) Частицы $Gd_2(C_2O_4)_3$ получали при взаимодействии 0,08 М раствора $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99 %, China Northern Rare Earth Group High-Tech Co., Ltd., Баоту, Китай) с 4–5-кратным избытком 0,13 мМ водного раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (ч., ГОСТ 5712-78, ООО «Иреа 2000») в 0,1 М водном растворе додецилсульфата натрия (SDS) (~ 90 %, Мерск, Германия) в качестве ПАВ.

2) Частицы $Gd(OH)_3$ и $Gd_2(C_2O_4)_3$ синтезировали при взаимодействии водных 0,08–0,16 мМ растворов $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с раствором аммиака до значения pH рас-

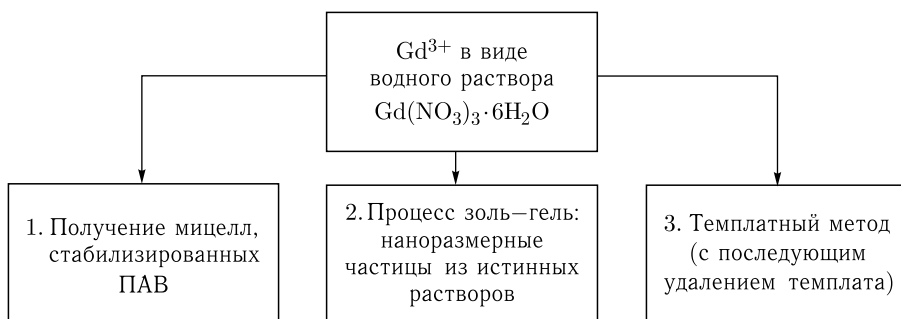


Рис. 1. Опробованные в работе методы получения Gd-содержащих наночастиц

твора 11 и 0,08–2,5 мМ раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 4–5-кратном избытке соответственно. Растворитель удаляли фильтрацией или декантацией, полученные осадки промывали два раза спиртом, а затем водой. Полученные препараты $\text{Gd}(\text{OH})_3$ и $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ сушили при 110°C в течение 2 ч. С целью получения Gd_2O_3 образцы $\text{Gd}(\text{OH})_3$ отжигали на воздухе при 600 и 700°C , а $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ — при 600°C в течение 4 ч [18].

Хелатированный цитратными группами комплекс гадолиния получали по следующей методике: к 0,11 М водному раствору $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляли 0,11 М раствор лимонной кислоты (ч., ООО «Иреа 2000»), кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании, после чего раствор из реакционной массы медленно удаляли упариванием досуха. Для получения Gd_2O_3 полученный твердый продукт нагревали в атмосфере воздуха в течение 3 ч при 650°C [19].

3) В качестве темплата использовали золу рисовой шелухи (ЗРШ), полученную при пиролизе рисовой шелухи на оборудовании ООО НПП «Экологическое природопользование» (Краснодарский край, Россия). Навески ЗРШ пропитывали водными растворами $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в массовом соотношении ЗРШ: $\text{Gd} = 1:1$ или $1:2$ с последующим разложением смесей в кварцевом трубчатом реакторе в токе N_2 (99,999 %, ООО «Логика») при 450°C в течение 2 ч. Полученные продукты обрабатывали 6 М раствором KOH с целью удаления SiO_2 , содержащегося в составе ЗРШ. Удаление углеродной компоненты осуществляли при отжиге полученных образцов на воздухе при ступенчатом нагреве до 250°C и выдержке 1 ч и после 450°C в течение 1 ч.

Для получения структур типа ядро–оболочка $\text{Gd}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ к 1 л свежесозданного золя $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ или $\text{Gd}(\text{OH})_3$ с содержанием Gd 0,31 г (метод 2) добавляли 0,89 мл ТЭОС (ос. ч., ООО «Компонент реактив») и 0,1 мл HNO_3 [25]. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч.

Морфологию и размер частиц исследовали методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии на приборах JEOL JSM-6390LA с ускоряющим напряжением 20–25 кВ и JEOL 2100F/Cs (JEOL Ltd, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ соответственно. Содержание Gd и Si в составе образцов оценивали с помощью анализатора энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), встроенного в сканирующий электронный микроскоп, и при анализе спектров характеристических потерь энергии электронами (EELS). Рентгенофазовый

анализ осуществляли при помощи прибора Bruker D8 Advance (геометрия Брегга–Брентано, излучение CuK_α ($\lambda = 1,54183 \text{ \AA}$), $2\theta = 10\text{--}60$). Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализы осуществляли с помощью прибора Netzsch STA 449 PC LUXX (Германия) в атмосфере воздуха со скоростью нагрева навески образца $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ при $25\text{--}1000^\circ\text{C}$. Размер мицелл и их ζ -потенциал определяли с помощью прибора NanoBrook Omni (США) методами динамического светорассеяния (ДСР) и фазового анализа рассеянного света (ФАРС) соответственно. Распределение частиц по размерам в виде диспергированных в воде суспензий твердых продуктов определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц ЛАСКА-ТД (ООО «Биомедицинские системы», Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первый этап работы заключался в разработке доступных методов получения наночастиц Gd_2O_3 . Известно, что в присутствии ПАВ размер частиц задается размером образующихся мицелл [22–24, 26]. Размер мицелл SDS составил $\sim 2 \text{ нм}$, что подтверждено методом ДСР (табл. 1). При получении $Gd_2(C_2O_4)_3$ из водных растворов $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с концентрацией Gd^{3+} $0,08 \text{ мМ}$ в присутствии SDS показано, что размер мицелл увеличился и составил $\sim 8 \text{ нм}$, а при дальнейшем увеличении концентрации Gd^{3+} в исходном растворе до $0,16 \text{ мМ}$ — 100 нм . Вероятно, мицеллы можно рассматривать как червеобразные. В отсутствие SDS формировались устойчивые до 2–5 сут золи $Gd_2(C_2O_4)_3$ с размером частиц 26 нм . Эти частицы постепенно оседали с одновременным увеличением до $180\text{--}200 \text{ нм}$. Все данные об устойчивости частиц хорошо коррелируют со значениями ζ -потенциала, модуль которого максимален для мицелл и уменьшался для частиц, поверхность которых не была стабилизирована SDS (см. табл. 1).

По данным ПЭМ, частицы $Gd_2(C_2O_4)_3$ (метод 2) представляли собой стержни длиной несколько мкм (рис. 2, а). Частицы $Gd(OH)_3$, осажденные из раствора нитрата гадолиния раствором аммиака, представляли собой протяженные «заломанные» листы (рис. 2, б). Отметим, что частицы $Gd(OH)_3$, полученные при аналогичной реакции в гидротермальных условиях, имели форму стержней [27]. Микронный размер эффективного радиуса частиц осадков $Gd(OH)_3$ и полученного из него Gd_2O_3 составил $25\text{--}32 \text{ мкм}$, что установлено методом светорассеяния.

Таблица 1. Размер частиц, определенный методом ДСР, и значения ζ -потенциалов частиц $Gd_2(C_2O_4)_3$, определенные методом ФАРС

$[Gd^{3+}]$, мМ	Время выдержки, ч	УЗ-обработка	ПАВ	Размер частиц, нм	ζ -потенциал, мВ
—	—	—	SDS	2	–45
0,08	1	Нет	SDS	8	–47
0,16	1	Нет	SDS	100	–54
0,08	1	Нет	Нет	26	–30
0,08	120	Нет	Нет	200	–24
0,08	120	Есть	Нет	180	–32

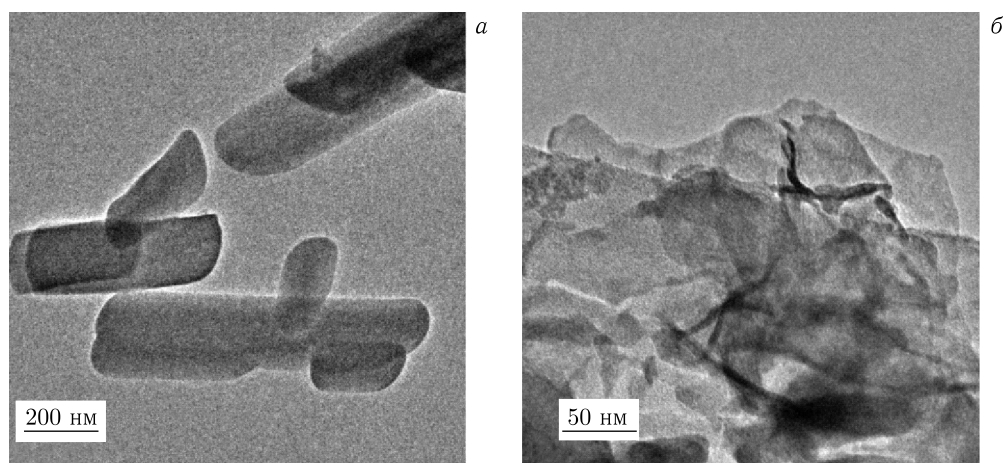


Рис. 2. Изображения ПЭМ $Gd_2(C_2O_4)_3$ (а) и $Gd(OH)_3$ (б), полученных при осаждении из растворов нитрата гадолиния растворами оксалата аммония и аммиака соответственно

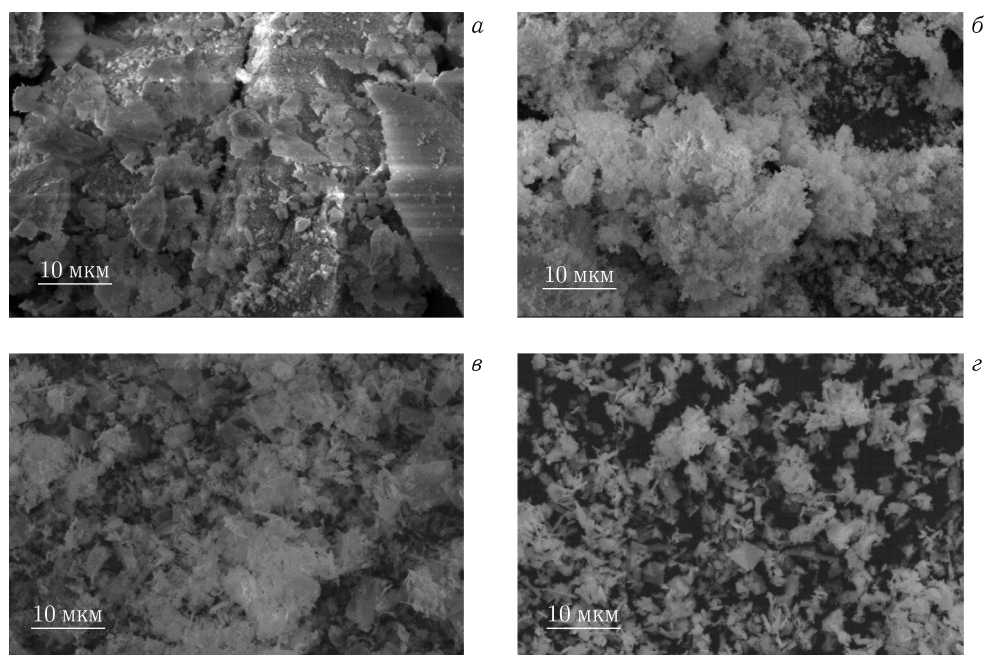


Рис. 3. Изображения СЭМ Gd_2O_3 , полученного термообработкой на воздухе $Gd(OH)_3$ при 600 °С (а), 700 °С (б), цитрата при 650 °С (в) и $Gd_2(C_2O_4)_3$ при 600 °С (г)

Несмотря на существенную разницу в форме частиц Gd-содержащих прекурсоров, препараты Gd_2O_3 , полученные при их термической обработке, обладали сходной хлопьевидной морфологией, что подтверждено методом СЭМ (рис. 3). Все получен-

ные препараты Gd_2O_3 однофазные, согласно данным РФА (рис. 4). Размер доменов кристаллитов Gd_2O_3 , рассчитанный по формуле Шеррера, представлен в табл. 2.

Ранее нами было показано, что углеродные наноматериалы могут служить темплатами, стабилизирующими наночастицы Ln_2O_3 [7]. В зависимости от соотношения С- и Ln-содержащего прекурсора можно получать частицы Ln_2O_3 с узким распределением по размерам от 1–3 до 15–20 нм [28]. Наиболее доступным источником углерода

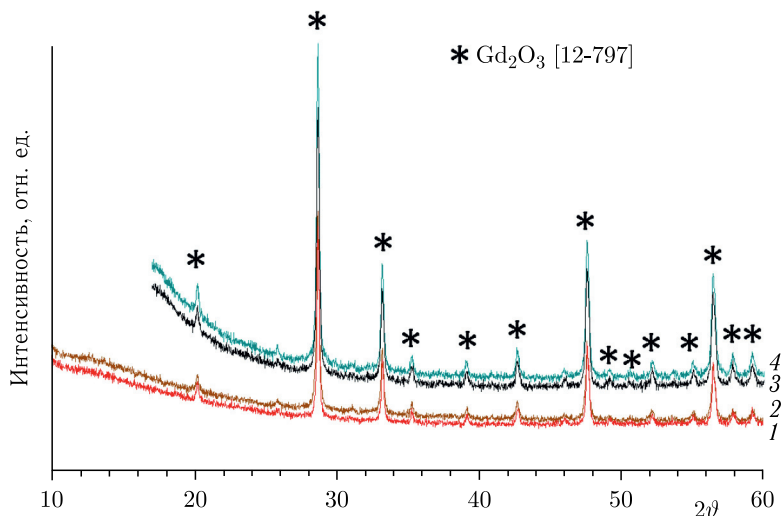


Рис. 4. Порошкограммы образцов Gd_2O_3 , полученных при отжиге на воздухе $Gd(OH)_3$ при $600^\circ C$ (1), $700^\circ C$ (2), $Gd_2(C_2O_4)_3$ при $600^\circ C$ (3), цитрата $Gd(C_6H_5O_7)$ при $650^\circ C$ (4)

Таблица 2. Размер кристаллических доменов L в образцах Gd_2O_3 , полученных термообработкой на воздухе из различных прекурсоров

Прекурсор	$T, ^\circ C$	$L_{Gd_2O_3}, nm$
$Gd(OH)_3$	600	8
$Gd(OH)_3$	700	10
$Gd_2(C_2O_4)_3$	600	7
$Gd(C_6H_5O_7)$	650	18

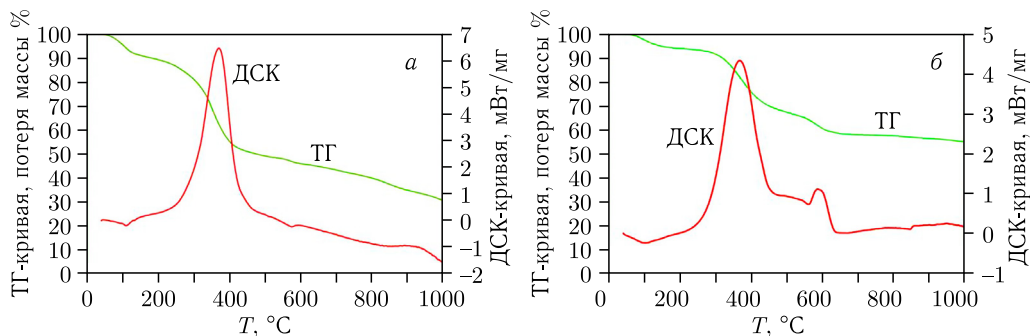


Рис. 5. Кривые ТГ и ДСК образцов ЗРШ: $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 1:1$ (а) и $1:2$ (б)

является активированный уголь, полученный из ЗРШ. Мы осуществляли активацию ЗРШ без какой-либо предварительной обработки или выделения из нее активированного угля в качестве первой стадии, а SiO_2 , входящий в состав ЗРШ, удаляли щелочной обработкой на второй стадии. Режим отжига с целью удаления углеродной фазы выбирали на основании данных ТГ и ДСК, согласно которым основная потеря массы, связанная с горением углерода, происходила при 250–450 °С (рис. 5).

Таблица 3. Состав исходной ЗРШ и продуктов обработки ЗРШ раствором $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующим удалением SiO_2 , на основании данных EDX (усредненные значения, рассчитанные минимум по трем точкам)

Образец	Состав, масс. %					
	C	Si	Gd	O	K	Прочее
ЗРШ	51,1	37,5	0	37,2	3,4	0,6 (Ca) 0,18 (Mg) 0,32 (Cl)
ЗРШ: $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1:1	23,8	12,9	27,0	20,0	5,30	0,43 (Ca)
ЗРШ: $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1:1, отжиг С	6,0	17,6	38,1	16,6	6,91	0,75 (Ca)
ЗРШ: $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1:2	22,5	11,0	30,6	17,8	4,56	0,19 (Ca)
ЗРШ: $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1:2, отжиг С	8,0	14,4	41,8	10,4	6,82	0,28 (Ca)

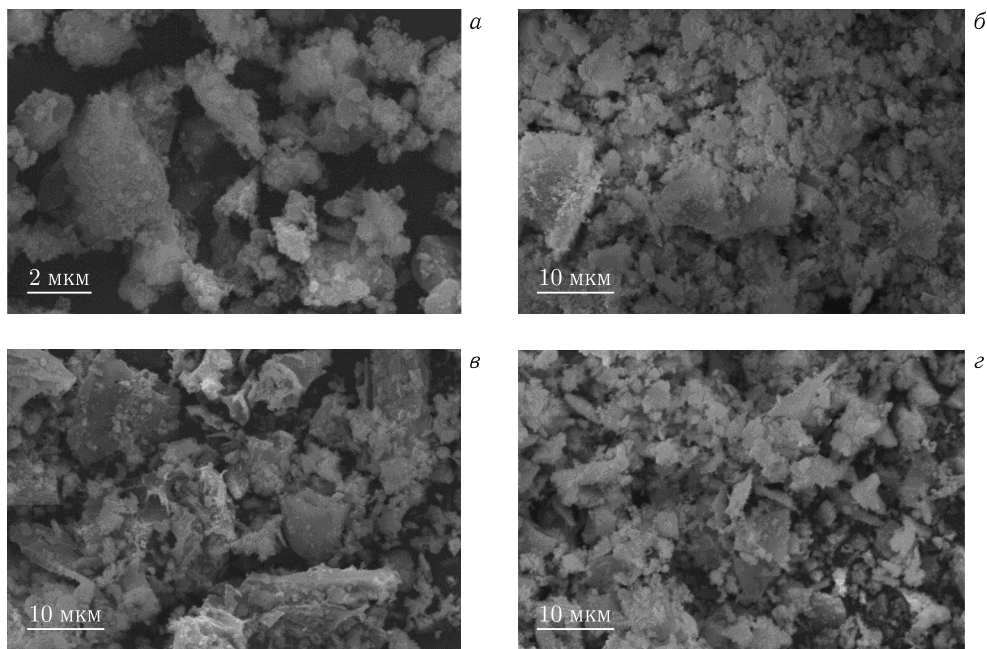


Рис. 6. Изображения СЭМ продуктов активации золы рисовой шелухи нитратом гадолиния (а, б) и их же после удаления углеродной компоненты отжигом на воздухе (в, г) при соотношениях золы рисовой шелухи к $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1:1 (а, в) и 1:2 (б, г)

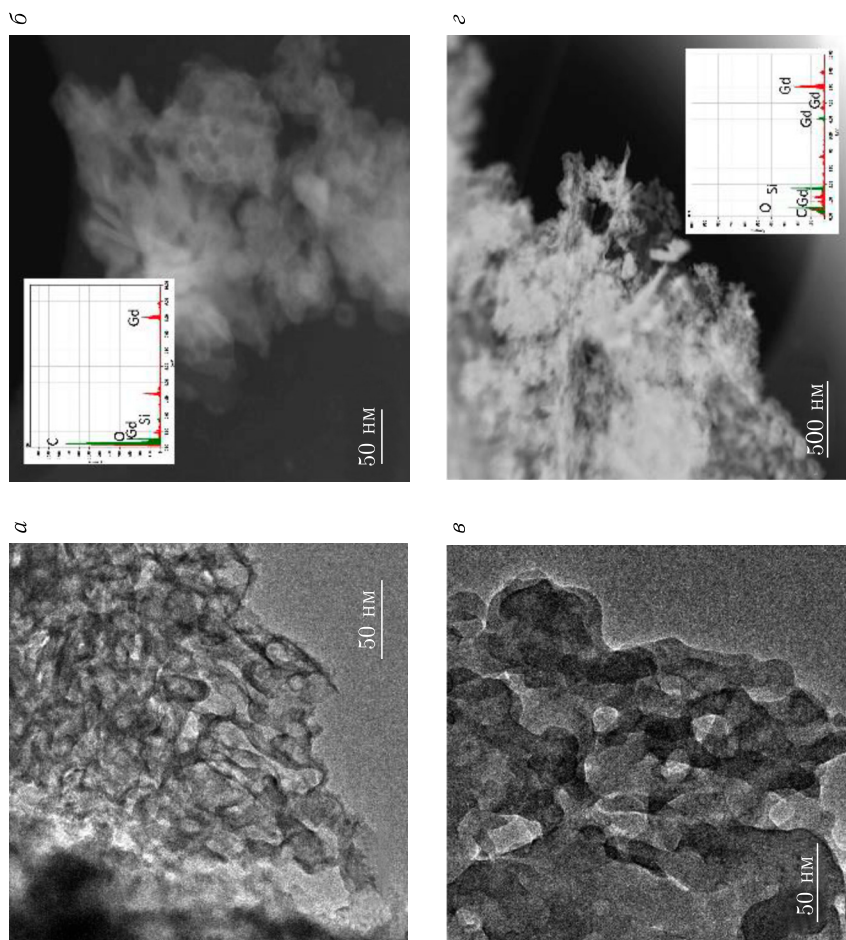


Рис. 7. Светло- (а, в), темнопольные (б, г) изображения ПЭМ активированной нитратом гадолиния золи рисовой шелухи (а, б) и ее же после удаления углеродной компоненты отжигом на воздухе (в, г). Состав подтвержден спектрами EELS (б, г)

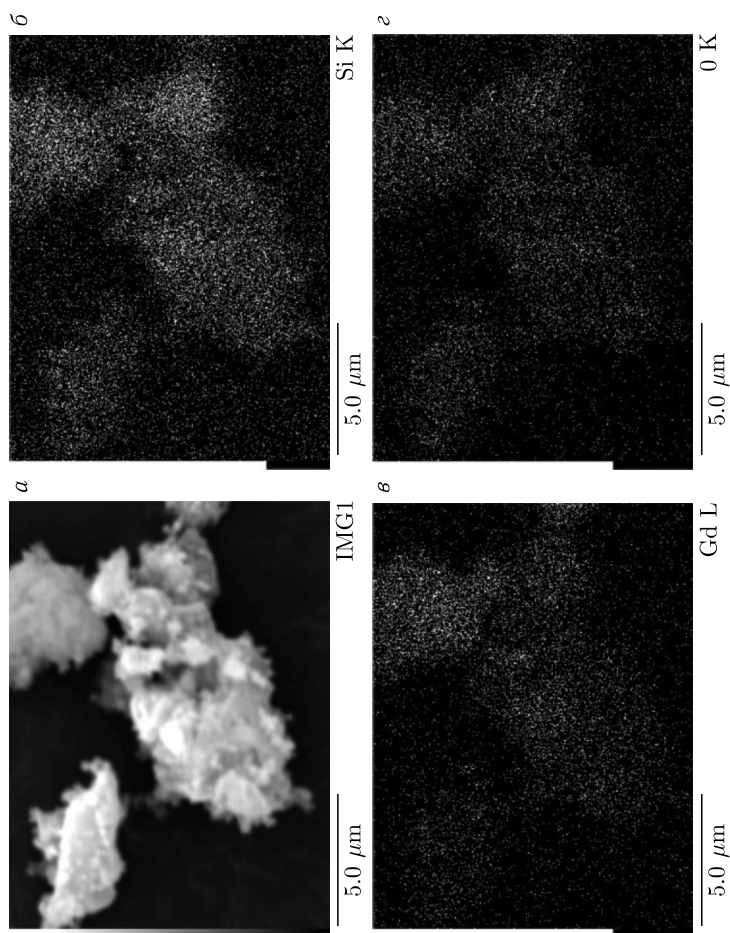


Рис. 8. Изображение СЭМ (а) и карты распределения элементов Si (б), Gd (в), O (г) на поверхности золы рисовой шелухи, активированной $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соотношении зола рисовой шелухи:Gd = 1:1

Состав ЗРШ, ЗРШ, пропитанной $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, и продуктов отжига на воздухе представлены в табл. 3. Морфология частиц ЗРШ наследовалась обоими продуктами взаимодействия ЗРШ с $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и продуктами, полученными после удаления углеродной компоненты отжигом на воздухе. Соотношение ЗРШ и нитрата Gd никак не повлияло на морфологию конечных продуктов (рис. 6). Метод ПЭМ не подтвердил наличие субмикронных частиц Gd_2O_3 (рис. 7), а атомы Gd оказались равномерно распределены по поверхности частиц темплата (рис. 8). Таким образом, этот синтетический подход не приводит к получению отдельных наночастиц Gd_2O_3 , пригодных для использования в качестве контрастных агентов.

Частицы со структурой типа ядро-оболочка $Gd(OH)_3@SiO_2$ и $Gd_2(C_2O_4)_3@SiO_2$ получали при гидролитическом разложении ТЭОС в присутствии свежесозаженных золь $Gd(OH)_3$ и $Gd_2(C_2O_4)_3$. При этом морфология Gd-содержащих ядер наследовалась частицами $Gd(OH)_3@SiO_2$ (рис. 9, а, б) и $Gd_2(C_2O_4)_3@SiO_2$ (рис. 9, в, г).

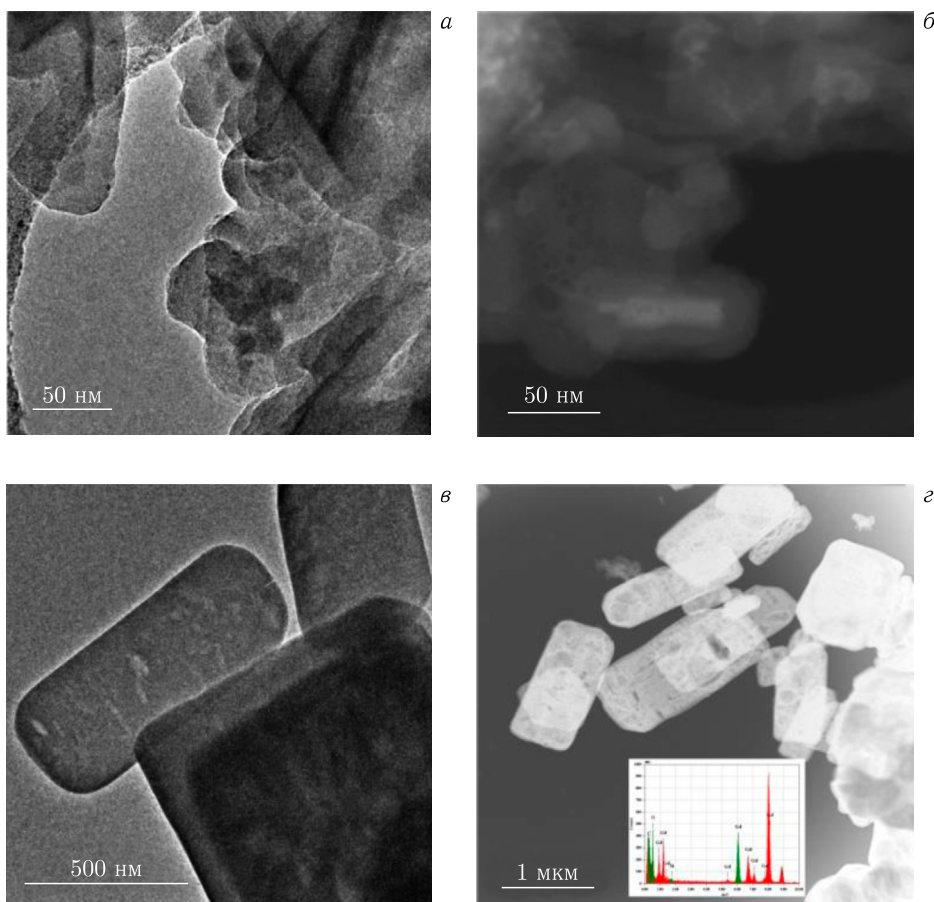


Рис. 9. Светло- (а, в) и темнопольные (б, г) изображения ПЭМ частиц со структурой типа ядро-оболочка $Gd(OH)_3@SiO_2$ (а, б) и $Gd_2(C_2O_4)_3@SiO_2$ (в, г). Состав подтвержден спектрами EELS (г)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опробовано три принципиально различных подхода к получению наночастиц Gd_2O_3 . При получении Gd-содержащих мицелл в присутствии ПАВ в сильно разбавленных растворах нитрата гадолиния и оксалата аммония осадок $Gd_2(C_2O_4)_3$ не образовывался, а размер мицелл составил 8 нм. При отсутствии ПАВ в растворе мгновенно образовывался золь $Gd_2(C_2O_4)_3$ с размером частиц 26 нм. В течение 5 сут частицы $Gd_2(C_2O_4)_3$ укрупнялись, их эффективный диаметр составил 180–200 нм. Морфология частиц $Gd(OH)_3$ и $Gd_2(C_2O_4)_3$ различна, но это не влияет на морфологию и фазовый состав полученных из них термообработкой на воздухе Gd_2O_3 . Морфологически идентичный — хлопьеобразный продукт Gd_2O_3 получен и при разложении цитрата $Gd(C_6H_5O_7)$. При получении наночастиц Gd_2O_3 с использованием золя рисовой шелухи в качестве темплата методами СЭМ и ПЭМ показано, что субмикронных частиц Gd_2O_3 не формируется, а продукт полностью наследует форму частиц золя рисовой шелухи. Получены частицы $Gd(OH)_3@SiO_2$ и $Gd_2(C_2O_4)_3@SiO_2$ со структурой типа ядро–оболочка, морфологически идентичные золям $Gd(OH)_3$ и $Gd_2(C_2O_4)_3$.

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-15-00072) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Авторы выражают благодарность к. х. н. В. Ю. Верченко за регистрацию порошкограмм образцов.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang C. C., Liu T. Y., Su C. H., Lo Y. W., Chen J. H., Yeh C. S. Superparamagnetic Hollow and Paramagnetic Porous Gd_2O_3 Particles // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 3840–3848.
2. Ilves V. G., Murzakaev A. M., Sokovnin S. Yu. On the Interrelationship of Porosity and Structural Defects in Amorphous-Crystalline Nanopowders SiO_2 -Doped Gd_2O_3 with Their Magnetic and Luminescent Properties // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2018. V. 271. P. 203–218.
3. Suslova E. V., Shashurin D. A., Zoirova Z. O., Shumyantsev A. V., Medvedev O. S., Chelkov G. A. Gd_2O_3 -Based Contrasting Agents for Photon-Counting Computed Tomography: Effect of Structure, Composition, and Particle Size // *Mater. Chem. Phys.* 2024. V. 313. 128733.
4. Li Z., Guo J., Zhang M., Li G., Hao L. Gadolinium-Coated Mesoporous Silica Nanoparticle for Magnetic Resonance Imaging // *Front. Chem.* 2022. V. 10. 837032.
5. Шашурин Д. А., Суслова Е. В., Рожков В. А., Сотенский Р. В., Медведев О. С., Шелков Г. А. Контрастные агенты Gd_2O_3 -малослойные графитовые фрагменты для энергочувствительной компьютерной томографии // *Журн. прикл. химии.* 2023. Т. 96, № 4. С. 337–344.
6. Козлов А. П., Суслова Е. В., Максимов С. В., Исайкина О. Я., Маслаков К. И., Шашурин Д. А., Савилов С. В., Шелков Г. А. Получение наноконкомпозита со структурой типа ядро–оболочка на основе углеродных матриц и наночастиц La // *Письма в ЭЧАЯ.* 2023. Т. 20, № 5. С. 1338–1344.
7. Suslova E. V., Kozlov A. P., Shashurin D. A., Rozhkov V. A., Sotenskii R. V., Maximov S. V., Savilov S. V., Medvedev O. S., Chelkov G. A. New Composite Contrast Agents Based on Ln

- and Graphene Matrix for Multi-Energy Computed Tomography // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. P. 4110(1)–4110(16).
8. Alizadeh M. J., Karaminezhad H., Monfared A. S., Mostafaadeh A., Amani H., Davoudi M. Synthesized Gd_2O_3 Nanoparticles as Contrast Agent // *Iran. J. Med. Phys.* 2018. V. 15, No. 12. P. 385–385.
 9. Ahab A., Rohman F., Iskandar F., Haryanto F., Arif I. A Simple Straightforward Thermal Decomposition Synthesis of PEG-Covered Gd_2O_3 ($Gd_2O_3@PEG$) Nanoparticles // *Adv. Powder Technol.* 2016. V. 27, No. 4. P. 1880–1805.
 10. Babić-Stojić B., Jokanović V., Milivojević D., Požek M., Jagličić Z., Makovec D., Arsin K., Paunović V. Gd_2O_3 Nanoparticles Stabilized by Hydrothermally Modified Dextrose for Positive Contrast Magnetic Resonance Imaging // *J. Magn. Magn. Mat.* 2016. V. 403. P. 118–126.
 11. Takai Y., Park C., Idota N., Sasaki N., Tsukahara T. Synthesis and Characterization of Boron-Containing Biocompatible Polymer-Coated Gd_2O_3 Nanoparticles for Neutron Capture Therapy-Based Theranostics // *Coll. Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects*. 2025. V. 711, No. 20. P. 136328.
 12. Ghazanfari A., Marasini S., Miao X., Park J. A., Jung K. H., Ahmad M. Y., Yue H., Ho S. L., Liu S., Jang Y. J., Chae K. S., Chang Y., Lee G. H. Synthesis, Characterization, and X-Ray Attenuation Properties of Polyacrylic Acid-Coated Ultrasmall Heavy Metal Oxide (Bi_2O_3 , Yb_2O_3 , $NaTaO_3$, Dy_2O_3 , and Gd_2O_3) Nanoparticles as Potential CT Contrast Agents // *Coll. Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects*. 2019. V. 576. P. 73–81.
 13. Huang J., Song Y., Wang G., Sheng Y., Zheng K., Li H., Zhang H., Huo Q., Xu X., Zou H. Surfactant-Assisted Synthesis and Luminescent Properties of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ Core-Shell Microspheres // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 574. P. 310–315.
 14. Fatima A., Ahmad M. W., Al Saidi A. K. A., Choudhury A., Chang Y., Lee G. H. Recent Advances in Gadolinium Based Contrast Agents for Bioimaging Applications // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 2449(1)–2449(23).
 15. Rajotia M., Yadav A., Saroj V. K., Panda S. Engineering Silica Nanoparticles for Precision Nanomedicine: Synthesis & Functionalization — A Review // *RSC Sustainability*. 2026. V. 4. P. 142–156.
 16. Zhou L., Gu Z., Liu X., Yin W., Tian G., Yan L., Jin S., Ren W., Xing G., Li W., Chang X., Hu Z., Zhao Y. Size-Tunable Synthesis of Lanthanide-Doped Gd_2O_3 Nanoparticles and Their Applications for Optical and Magnetic Resonance Imaging // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 966–974.
 17. Kupriyanov A. V., Kaplin I. Y., Suslova E. V., Shashurin D. A., Shumyantsev A. V., Stolbov D. N., Savilov S. V., Chelkov G. A. Gas-Phase Modification as Key Process in Design of New Generation of Gd_2O_3 -Based Contrast Agents for Computed Tomography // *Surfaces*. 2025. V. 9, No. 1. P. 1(1)–1(12).
 18. Whba F., Mohamed F., Md Rosli N. R. A., Rahman I. A., Idris M. I. The Crystalline Structure of Gadolinium Oxide Nanoparticles (Gd_2O_3 -NPs) Synthesized at Different Temperatures via X-Ray Diffraction (XRD) Technique // *Radiat. Phys. Chem.* 2021. V. 179. 109212.
 19. Rahman A. T. M., Vasilev K., Majewski P. Ultra Small Gd_2O_3 Nanoparticles: Absorption and Emission Properties // *J. Coll. Interface Sci.* 2011. V. 354. P. 592–596.
 20. Hussein G. A. M., Khedr M. H., Farghali A. A. Gadolinium Oxide from Gadolinium Oxalate Hydrate Physicochemical Characterization // *Coll. Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects*. 2002. V. 203, No. 1–3. P. 137–142.
 21. García-Murillo A., Le Luyer C., Dujardin C., Pedrini C., Mugnier J. Elaboration and Characterization of Gd_2O_3 Waveguiding Thin Films Prepared by the Sol–Gel Process // *Opt. Mater.* 2001. V. 16, No. 1–2. P. 39–46.

22. Миргород Ю. А., Борщ Н. А., Реутов А. А., Юрков Г. Ю., Федосюк В. М. Синтез наночастиц на основе гадолиния в системе прямых мицелл ПАВ и исследование их магнитных свойств // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, № 8. С. 1261–1267.
23. Миргород Ю. А., Ефимова Н. А. Синтез суперпарамагнитных наногибридов Pt/Ni в прямых мицеллах катионных ПАВ // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 3. С. 465–469.
24. Pileni M. P. Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies // *Langmuir*. 1997. V. 13, No. 13. P. 3266–3276.
25. Тарасенко Е. А., Лебедева О. Е., Петерс Г. С., Велигжанин А. А. Влияние катионов металлов на кинетику образования и структуру гелей, формирующихся при кислотном гидролизе тетраэтоксисилана // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93, № 9. С. 1357–1361.
26. Королева М. Ю., Коваленко Д. А., Шкинев В. М., Катасонова О. Н., Спиваков Б. Я., Юртов Е. В. Синтез наночастиц меди, стабилизированных моноолеатом полиоксипропиленсорбитана // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 1. С. 8–12.
27. Park S. J., Park J. Y., Yang H. K., Je J. Y. Gd(OH)₃ with Multifunctional Morphologies and MRI Contrast Agent Properties by Different Solvents // *Inorg. Chem. Front.* 2017. V. 4, No. 8. P. 1287–1295.
28. Savilov S. V., Suslova E. V., Ulyanov A. N., Maslakov K. I., Maximov S. V., Shashurin D. A., Chelkov G. A. Influence of Content and Type of Lanthanide on the Structure of Ln₂O₃-Covered Carbon Nanoflakes: The EPR and XPS Study // *Nanomaterials*. 2025. V. 15. P. 1016(1)–1016(13).

Получено 3 декабря 2025 г.