

УДК 538.955

**ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ
СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» МИКРОВОЛНОВЫМ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ**

П.В. Чернозем, Р.В. Чернозем

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: polinachernozem@gmail.com

**FABRICATION OF BIOCOMPATIBLE MAGNETOELECTRIC NANOPARTICLES
WITH THE "CORE-SHELL" STRUCTURE BY MICROWAVE HYDROTHERMAL SYNTHESIS**

P.V. Chernozem, R.V. Chernozem

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: polinachernozem@gmail.com

Abstract. Nowadays, magnetoelectric (ME) micro-/nanoparticles have attracted a great interest among the scientists for biomedical applications due to their unique properties. In this present study, biocompatible ME core-shell nanoparticles (NPs) based on magnetostrictive MnFe_2O_4 (MFO) and ferroelectric $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ (BCZT) have been developed using microwave hydrothermal method (MHT). After 3 hours of MHT, on the MFO cores preliminarily treated with citric acid (CA) a successful formation of a thin epitaxial BCZT-shell was confirmed. Produced biocompatible ME NPs in the present study possess magnetic properties close to that of the most studied CoFe_2O_4 containing potentially toxic Co in spite of the reduced values of the saturation magnetization from $41,4 \pm 1,2 \pm$ to $6,1 \pm 0,2$ emu/g. Thus, it can be said that the developed biocompatible core-shell ME NPs of magnetostrictive MFO and ferroelectric BCZT can be considered as a promising tool for non-invasive biomedical applications (drug delivery, cancer treatment, etc.).

Введение. В настоящее время магнитоэлектрические (МЭ) наночастицы (НЧ) привлекли большой исследовательский интерес в биомедицине благодаря потенциальному применению в областях адресной доставки лекарств, ингибирования роста опухоли, регенерации тканей, а также из-за возможности использования в качестве инвазивных хирургических инструментов за счет их функциональности. Наличие МЭ свойств позволяет высвобождать лекарство с поверхности НЧ в переменном магнитном поле за счет изменения поляризации, вследствие чего происходит разрыв связей между НЧ и лекарством. Согласно литературе, МЭ НЧ разрабатываются со структурой «ядро-оболочка» [1]. Однако, для создания ядра широко используют материалы на основе токсичных элементов (Ni, Co и т.д.). Притом, для формирования оболочки применяются материалы, которые обладают более низкими пьезооткликами по сравнению с керамикой на основе токсичного Pb [2], например, BaTiO_3 или поливинилиденфторид [3]. Поэтому одна из наиболее актуальных задач — разработка новых биосовместимых МЭ НЧ с улучшенными электрофизическими характеристиками (магнитные свойства, пьезо- и магнитоэлектрический отклик, контролируемый поверхностным зарядом (потенциалом)). В качестве

перспективной замены можно рассматривать биосовместимые MnFe_2O_4 (MFO) и $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ (BCZT), которые обладают высокими магнитострикционными и пьезоэлектрическими свойствами, соответственно. Однако, MnFe_2O_4 и BCZT ранее не использовались для разработки МЭ НЧ. Как правило, создание такой сложной структуры требует большого количества времени, применяется целый комплекс методов. Для получения магнитного ядра чаще всего используют гидротермальный метод (ГТМ), тогда как оболочка формируется методами, как золь-гель, ультразвуковая обработка и другие или их комбинациями. По сравнению с традиционным ГТ, микроволновый гидротермальный метод (МГТМ) позволяет получать тонкие микро-/наноструктуры с однородной морфологией за счет быстрого равномерного нагрева, сокращения времени синтеза и энергоэффективности.

Таким образом, цель данной научно-исследовательской работы заключается в разработке новых биосовместимых МЭ НЧ со структурой «ядро-оболочка» на основе MFO и BCZT с использованием МГТМ для применения биомедицине.

Экспериментальная часть. Получение магнитострикционного ядра MFO и сегнетоэлектрической оболочки BCZT происходило в течение 30 минут при 175°C и в течение 3 часов при 225°C , соответственно. MFO НЧ предварительно обрабатываются лимонной кислотой (CA) для дальнейшего формирования пьезоэлектрической оболочки. После синтеза МЭ НЧ промывались в дистиллированной воде при помощи магнитной сепарации. С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) была исследована тонкая микроструктура МЭ НЧ. Для изучения фазового состава и структуры НЧ применялись спектроскопия комбинационного рассеяния света и метод рентгенофазового анализа (РФА). Метод вибрационной магнитометрии позволил установить магнитные свойства МЭ НЧ.

Результаты. Результаты анализа РФА подтверждают наличие типичных пиков шпинели MnFe_2O_4 и перовскита и отсутствие примесей (рис.1 а). Помимо этого, формирование нецентросимметричных сегнетоэлектрических фаз BCZT, как тетрагональная, орторомбическая и псевдокубическая подтверждаются анализом результатов спектроскопии комбинационного рассеяния света (рис.1 б). Успешное формирование структуры «ядро-оболочка» разработанных МЭ НЧ подтверждает анализ ПЭМВР-изображений. В таблице 1 представлены результаты измерений намагниченности образцов MFO_CA и MFO_CA/BCZT.

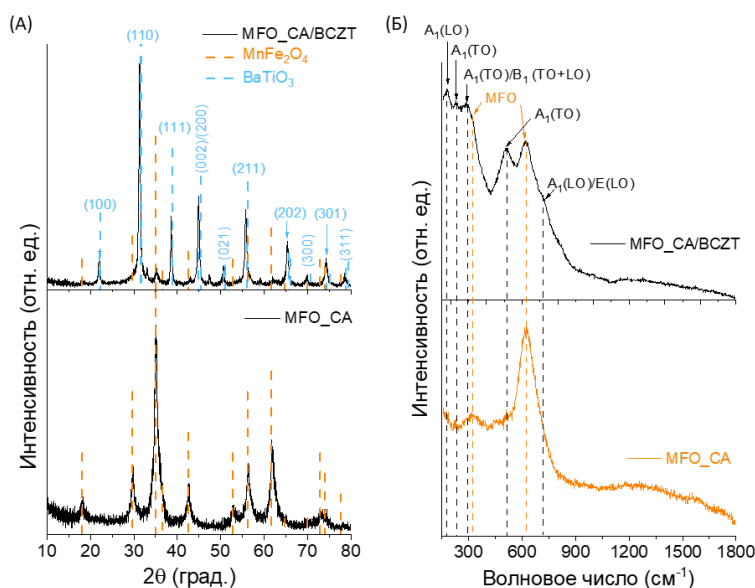


Рис. 1. Дифрактограммы(а), спектры комбинационного рассеяния света, разработанных МЭ НЧ (б)

Таблица 1

Намагниченность синтезированных МЭ НЧ

Название образца	Намагниченность насыщения, эмс/г
MFO_CA	41,4±1,2
MFO_CA/BCZT	6,1±0,2

Заключение. В результате исследований разработанные новые МЭ НЧ по своим размерам и магнитным свойствам сопоставимы с аналогами на основе токсичных материалов, содержащих Со, например, CoFe_2O_4 [4]. МЭ НЧ на основе биосовместимых MFO и BCZT являются перспективными для применения в терапии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также гранта РНФ № 23-23-00511. Выражается благодарность в обсуждении результатов А.Л. Холкину, М.А. Сурмёновой, а также за помощь в измерениях Д.В. Вагнеру, А. Прядко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abraham A.R., et al. Realization of enhanced magnetoelectric coupling and raman spectroscopic signatures in 0-0 type hybrid multiferroic core-shell geometric nanostructures // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121, № 8. – P. 4352-4362.
2. Sen S., et al. Effect of functionalized magnetic MnFe_2O_4 nanoparticles on fibrillation of human serum albumin // The Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – V. 118., №. 40. – P. 11667-11676.
3. Mushtaq F., et al. Motile piezoelectric nanorods for targeted drug delivery // Advanced Functional Materials. – 2019. – V. 29., №. 12. – P. 1808135.
4. Moosavi S., et al. Hydrothermal synthesis, magnetic properties and characterization of CoFe_2O_4 nanocrystals // Ceramics International. – 2017. – V. 43., №. 10. – P. 7889-7894.