

УДК 53.044

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ
С МАГНИТОСТРИКЦИОННЫМ ЯДРОМ ФЕРРИТА МАРГАНЦА И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ОБОЛОЧКОЙ $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$**

А.О. Уракова, 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: rsurmenev@mail.ru

**CATALYTIC ACTIVITY OF MAGNETOELECTRIC NANOPARTICLES WITH
A MAGNETOSTRICTIVE MANGANESE FERRITE CORE AND PIEZOELECTRIC**

$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ SHELL

A.O. Urakova, R.V. Chernozem

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

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

E-mail: rsurmenev@mail.ru

Abstract. *In the present study, the catalytic activity of biocompatible magnetoelectric (ME) core-shell nanoparticles (NPs) based on MnFe_2O_4 (MFO) and $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ (BCZT). ME NPs were formed via hydrothermal method. Rhodamine B was used a model dye. Prior to BCZT shell formation, magnetostrictive cores were functionalized with oleic acid (OA) or polyvinylpyrrolidone (PVP). The solution with the dye and nanoparticles of different concentrations was exposed to an alternating magnetic field with an amplitude of 150 mT and a frequency of 100 Hz. The efficiency of the model dye degradation reached more than 50% after 1 hour of exposure with magnetoelectric nanoparticle concentrations of 4 mg/ml and 8 mg/ml. Nanoparticles based on PVP-functionalized MFO cores showed more effective catalytic activity compared to NPs based on the OA-functionalized MFO cores.*

Введение. Магнитоэлектрические (МЭ) наноструктуры во многих исследованиях показывают высокую эффективность в качестве материалов для лечения рака [1, 2] и деградации органических соединений [3]. Более того, сообщалось об улучшении лечения рака, когда применялись как лекарство, так и катализ [4]. Магнитоэлектрические наночастицы (НЧ) особо привлекательны тем, что позволяют осуществлять катализ без участия сокатализаторов или других молекул. Такой результат возможен благодаря генерации на поверхности пьезооболочки активных форм кислорода. При приложении переменного магнитного поля, магнитострикционные ядра испытывают деформацию, которая передается пьезоэлектрической оболочке, что вызывает поляризацию оболочки магнитоэлектрической наночастицы [3]. Это приводит к образованию поверхностных зарядов, которые реагируют с окружающими молекулами кислорода и воды с образованием супероксидов и гидроксильных радикалов. Эти супероксиды и гидроксильные радикалы затем взаимодействуют с органическими загрязняющими веществами и разлагают их на побочные продукты. Однако в исследовании [3] использовались

наночастицы, в состав магнитоотрицательного ядра которых входит токсичный CoFe_2O_4 , что может негативно влиять на решение задачи адресной доставки лекарств. Достойной альтернативой токсичным ядрам являются биосовместимые с высокой намагниченностью магнитоотрицательные ядра феррита марганца. А в качестве замены пьезоэлектрической оболочки BaTiO_3 , используемой в исследованиях [1, 3], был выбран биосовместимый $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$, который обладает более высокими пьезоэлектрическими свойствами.

Таким образом, целью данной работы является изучение каталитической активности МЭ наночастиц системы «ядро-оболочка» на основе биосовместимых материалов, как MnFe_2O_4 и $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$.

Экспериментальная часть. Синтез магнитоотрицательных биосовместимых ядер феррита марганца (MFO) и оболочки $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ (BCZT) был проведен с помощью гидротермального метода. Для получения ядер, реактивы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NaOH растворялись в автоклаве в 70 мл деионизированной воды. Синтез проводился при температуре 200 °С в течение 3 ч. После синтеза ядра функционализировали с помощью 0,2 ммоль растворов агентов поливинилпирролида (ПВП) или олеиновой кислоты (ОК) при температуре 80 °С в течение 30 мин. BCZT оболочка была синтезирована в течение 24 часов при температуре 200 °С. Для этого ядра MFO помещали в 60 мл раствора на основе CaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и TiCl_4 . Полученные МЭ НЧ сушили в вакууме в течение суток.

Для исследования каталитической активности МЭ НЧ MFO-BCZT в качестве модельного красителя был выбран Родамин В (Rh В). Концентрация Rh В в деионизированной воде составляла 2 мкг/мл. В полученный раствор с модельным красителем помещались МЭ НЧ и подвергались воздействию магнитного поля частотой 100 Гц и амплитудой 150 мТл. Концентрация МЭ НЧ составляла 1 мг/мл, 4 мг/мл и 8 мг/мл в растворе с Rh В.

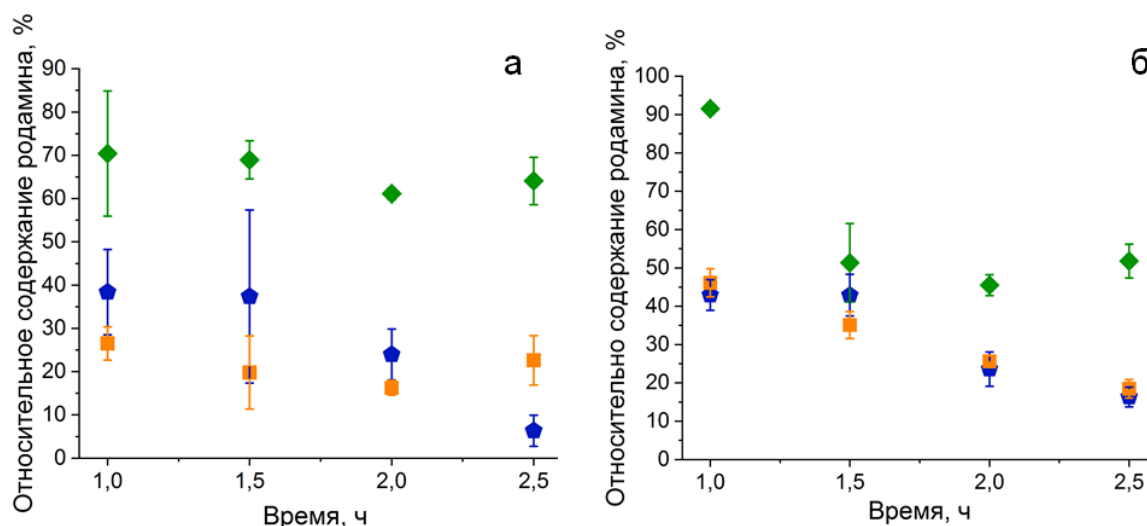


Рис. 1. Кривые изменения относительного содержания Rh В, полученные под действием магнитного поля 150 мТл и 100 Гц для МЭ НЧ MFO-BCZT, ядра которых функционализированы ПВП(а) и ОК(б), с концентрацией 1 мг/мл (зелёный), 4 мг/мл (синий) и 8 мг/мл (оранжевый)

Результаты. Установлено, что увеличение концентрации магнитоэлектрических наночастиц приводит к ускорению процесса деградации модельного красителя Rh В. Например, распад родамина достигал до $(51,8 \pm 4,4)\%$ за 2,5 часа для 1 мг/мл концентрации частиц MFO-BCZT, ядра которых

функционализованы олеиновой кислотой, а при концентрации 8 мг/мл содержание Rh В снижалось до $(18,5 \pm 2,4)\%$ в течение 2,5 часов. МЭ наночастицы, с ядрами, функционализированными ПВП, по сравнению с МЭ наночастицами, с ядрами, функционализированными олеиновой кислотой, показали более интенсивный результат каталитической активности. Так для растворов концентрацией 4 мг/мл при длительности воздействия магнитным полем 2,5 часа магнитоэлектрические наночастицы, у которых ядра функционализованы ОК, концентрация Rh В снижалась до $(16,3 \pm 2,3)\%$, а для МЭ НЧ, у которых ядра функционализованы ПВП, достигала значения $(6,3 \pm 3,6)\%$. Такой эффект можно объяснить строением оболочки функционализированных магнитоэлектрических наночастиц. По сравнению с магнитоэлектрическими наночастицами, магнитострикционные ядра которых функционализованы олеиновой кислотой, у магнитоэлектрических наночастиц, с ядрами функционализированными ПВП, на поверхности пьезооболочки наблюдалось образование мелких наночастиц BCZT около 10 нм. Это увеличивало эффективную площадь поверхности пьезооболочки у МЭ НЧ, что продуцировало более интенсивное образование активных форм кислорода, которые в свою очередь взаимодействовали с модельным красителем, вызывая его деградацию.

Стоит отметить, что увеличение концентрации магнитоэлектрических наночастиц в растворе с 4 мг/мл до 8 мг/мл не приводит к ускорению деградации родамина. Возможно, это вызвано агрегацией наночастиц MFO-BCZT, которая приводит к уменьшению их эффективной площади поверхности для продуцирования активных форм кислорода.

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено наличие МЭ свойств в разработанных НЧ на основе MnFe_2O_4 и BCZT, что подтверждается каталитической активностью НЧ под воздействием переменного магнитного поля на модельном красителе Rh В. Изучена закономерность между концентрацией МЭ НЧ и скоростью деградации Родамина В. В дальнейшем планируется исследование влияние параметров магнитного поля на эффективность каталитической активности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2021-588 от 1.06.2021) и гранта РФФИ № 23-23-00511.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soutik Betal et.al A remotely controlled probe for targeted cell manipulation // Scientific reports. – 2018. – Vol. 8. – P. 1-9.
2. Abhignyan Nagesetti et.al Multiferroic core-shell magnetoelectric nanoparticles as NMR sensitive nanoprobe for cancer cell detection // Scientific reports, – 2017. – Vol. 8. – P. 1-9.
3. Fajer Mushtaq et.al MagnetoElectrically Driven Catalytic Degradation of Organics // Advanced Materials – 2019. – Vol. 31. – P. 1901378
4. Marino A. et.al Ultrasound-activated piezoelectric nanoparticles inhibit proliferation of breast cancer cells// Colloid Interface Sci. – 2019. – Vol. 538. – P. 449-461.