

МОРФОЛОГИЯ И ДИСПЕРСНОСТЬ ПОРОШКОВ МАГНЕТИТА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКА

Шут В.Н., Мозжаров С.Е.

Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь;
Витебский государственный технологический университет, г. Витебск, Беларусь
e-mail: shut@vitebsk.by

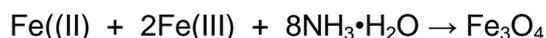
Магнитные наночастицы имеют очень широкий спектр практических применений: магнитные уплотнители и магнитные чернила для банковских чеков, магнитные носители информации и многочисленные биомедицинские приложения.[1] При этом, для каждого конкретного применения, магнитные наночастицы должны иметь разные свойства. В большинстве приложений магнитные материалы работают лучше всего, если их размер ниже некоторого критического значения, который зависит от состава материала и обычно составляет около 10–20 нм. При таких размерах магнетики переходят в однодоменное состояние и проявляют суперпарамагнитное поведение. Магнитный момент таких частиц может случайным образом менять направление под влиянием температуры, и при отсутствии внешнего магнитного поля средняя намагниченность равна нулю. Эта особенность делает суперпарамагнитные наночастицы очень привлекательными для широкого спектра биомедицинских применений, поскольку уменьшается риск образования агломератов при комнатной температуре. Тем не менее, неизбежна проблема, связанная с внутренней нестабильностью частиц малого размера в течение длительного периода времени. Ультрамелкодисперсные частицы имеют тенденцию образовывать агломераты, что бы уменьшить поверхностную энергию, что обусловлено большой площадью поверхности по отношению к объему. Более того, «голые» металлические наночастицы химически высокоактивны и легко окисляется на воздухе, что обычно приводит к потере магнетизма и диспергируемости. Поэтому для многих приложений крайне важно разработать стратегии защиты для химической стабилизации магнитных наночастиц против деградации во время или после синтеза. Дополнительно, для биомедицинских применений *in vivo* магнитные наночастицы должны быть нетоксичными и неиммуногенными. Основные области биомедицинского назначения магнитных наночастиц являются диагностика и инструменты исследований (биосенсоры, MRI, маркеры биомолекул, биосепарация и пробоподготовка, исследования молекулярного взаимодействия), а также адресное терапевтическое воздействие (целевая доставка терапевтических молекул, управляемая локальная гипертермия опухолей) [2-6].

Наиболее широкое применение в биомедицине получили суперпарамагнитные наночастицы оксида железа (Superparamagnetic iron oxide nanoparticles –SPION) , что обусловлено их низкой токсичностью и стабильностью магнитных характеристик . SPION представляют собой небольшие синтетические частицы γ -Fe₂O₃ (маггемит), Fe₃O₄ (магнетит) или α -Fe₂O₃ (гематит) с размерами от 10 до 100 нм. Суперпарамагнитные наночастицы оксида железа являются единственными клинически одобренными наночастицами оксидов металлов [7].

Наиболее распространенный способ получения наночастиц магнетита – жидкофазный метод химической конденсации, предложенный Элмором в 1938 году [8], в основе которого лежит процесс осаждения солей двух – и трехвалентного железа концентрированным водным раствором щелочи. Но, несмотря на длительную историю применения, наночастицы магнетита сохраняют огромный потенциал для использования в широком спектре биомедицинских приложений. Разработка методов получения магнитных порошков является наиболее важной проблемой, поскольку от способа синтеза зависят форма и размер наночастиц, распределение по размерам, морфология поверхности, доля структурных дефектов или примесей, распределение дефектов внутри кристаллитов. В совокупности все это определяет магнитные свойства и магнитное поведение материалов. В настоящее время наноструктурные материалы все более интенсивно получают с помощью методов, основанных на ультразвуковых эффектах, возникающих в жидких средах [9]. Воздействие УЗ излучения связано в первую очередь с развитием такого эффекта, как акустическая

кавитация, возникающего в среде при распространении ультразвука и представляющего собой эффективное средство превращения энергии звуковой волны низкой плотности в энергию высокой плотности, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков [10].

Ранее мы сообщали о получении Fe_3O_4 под действием ультразвука, при добавлении раствора аммиака в водный раствор солей двухвалентного и трехвалентного железа. Реакции образования магнетита происходит по следующей схеме:



Был проведен гранулометрический анализа магнетита с помощью прибора ANALYSETTE 22 MicroTec plus фирмы «FRITSCH». Среднеарифметический диаметр частиц магнетита уменьшался от 4.7 мкм (химическая реакция) до 0.49 мкм (химическая реакция при воздействии ультразвука). Метод лазерного сканирования не дает представления о морфологии частиц. Образовавшиеся конгломераты считаются за частицу крупных размеров. Соответственно, измеренный средний размер частиц получается большим, чем при микроскопическом анализе, результаты которого представлены ниже. На рисунке 1 показаны СЭМ-фотографии порошков магнетита, полученных без применения ультразвука и с использованием УЗ колебаний.

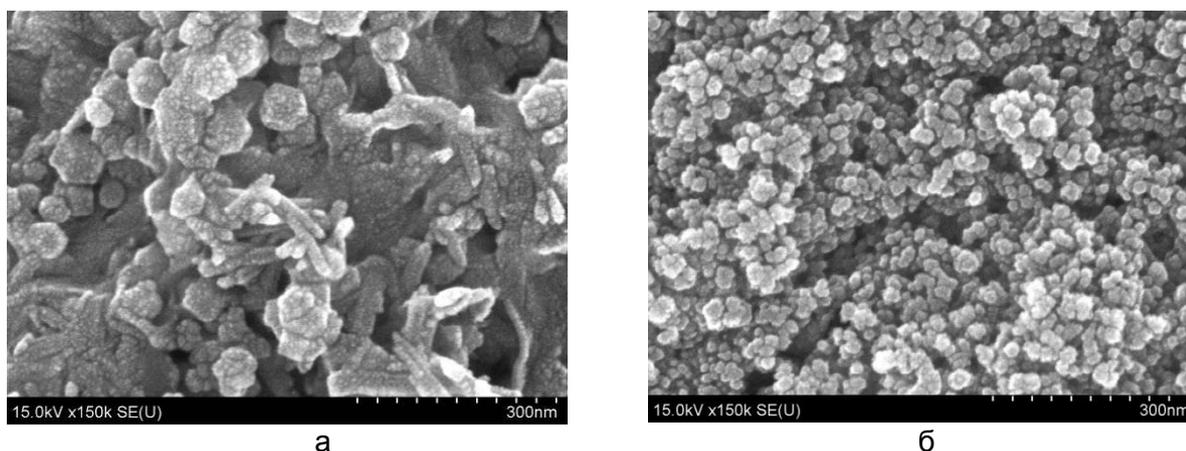


Рисунок 1 – Морфология порошков магнетита, полученных без применения ультразвука (а) и с использованием УЗ колебаний (б)

Из сравнения СЭМ фотографий, видно, что ультразвук оказывает очень сильное влияние на дисперсность и морфологию полученного порошка. Обычно реакции осаждения проходят в два этапа – образование зародыша (ядра) и затем его рост. Для того чтобы получить однородные по размерам частицы (достигнуть монодисперсности) в таком процессе, эти две стадии должны быть отделенными друг от друга, и, кроме того, следует избегать зародышеобразования в процессе роста кристаллитов. При возникновении кавитации каждый захлопывающийся пузырек представляет собой источник, генерирующий какое-то количество центров кристаллизации [11]. Интенсивное перемешивание, сопровождающее кавитацию и образование большого количества зародышей, позволяет провести реакцию за короткое время, что способствует монодисперсности полученного продукта. Средний размер частиц магнетита полученного в условиях воздействия УЗ составлял 20-25 нм. Вторая характерная особенность материалов, полученных при УЗ воздействии, – округлая форма частиц (отсутствие острых углов). Этот момент очень важен в контексте применения магнетита при адресном терапевтическом воздействии. Например, для терапевтического лечения опухолей управляемой локальной гипертермией – методом, основанном на разогреве магнитных материалов, введенных в зону опухоли,

электромагнитными полями. В этом случае необходимо, с одной стороны, локализовать наночастицы в заданной области, а с другой равномерно распределить их в этой области. И этим требованиям соответствуют материалы, синтезированные при наложении ультразвуковых колебаний, поскольку имеют нанометрические размеры и форму близкую к сферической.

Список литературы:

- 1 Lu, A.-H. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, Reviews /An-Hui Lu, E. L. Salabas, Ferdi Schuth// *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007. – № 46 .– P.1222–1244.
2. Biological applications of magnetic nanoparticles / M. Colombo [et al.] // *Chem. Soc. Rev.*, 2012. – Vol. 41 .– № 11. – P. 4306–4334.
3. Использование магнитных наночастиц в биомедицине / А.Г., Першина [и др.]// *Бюллетень сибирской медицины*, 2008. – № 2. – С.70–78.
4. Tartaj, P. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine/ P. Tartaj [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003 .– № 36. – R182–R197
5. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine/ Q. A. Pankhurst [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003. – №36. – R167–R181.
6. Medical Application of Functionalized Magnetic Nanoparticles, / Akira Ito [et al.]// *Journal of bioscience and bioengineering*, 2005. –Vol. 100.– № 1, P. 1–11.
- 7 Mohapatra, M., Anand, S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review/ M. Mohapatra, S. Anand // *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2010 – Vol. 2. – № 8. – P. 127–146.
8. Elmore, W. C. Ferromagnetic Colloid. fox Studying Magnetic Structures /W. C. Elmore W. C // *Phys. Rev.*, 1938, .– № 54. – P 309–310.
9. Mason, T.J. Applied Sonochemistry: Used of Power Ultrasound in Chemistry and Processing/ T.J Mason., J.P.Lorimer // *Wiley*, 2002. – 314 p.
10. Leighton, T.G. The Acoustic Bubble/ T.G. Leighton.– London: Academic Press, 1994. – 611 p.
11. Толочко, Н.К. Закономерности ультразвуковой кристаллизации растворов/ Н.К.Толочко, С.Е.Мозжаров// *Веснік Віцебскага дзяржаўнага універсітэта*, 2005 .– №2 (36) .– С. 118–121.