

Ю.Ю.Шлапа, С.О.Солопан, Є.В.Одинець, А.Г.Білоус

**ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ СТРУКТУРИ ТИПУ ЯДРО–ОБОЛОНКА НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНІТНИХ НАНОЧАСТОК МАНГАНІТУ (La,Sr)MnO<sub>3</sub>**

Досліджено особливості створення композиційних структур типу ядро–оболонка на основі феромагнітних наночастинок манганіту  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ), синтезованих золь–гель методом, та органічних реагентів (полісорбат 80, L-пролін і поліетиленгліколь). Методами ІЧ-спектроскопії та ДТА встановлено, що при десятикратному надлишку органічних сполук спостерігається максимальна кількість органічного покриття на поверхні наночастинок. За результатами електронної мікроскопії розраховано середні розміри непокритих та покритих наночастинок, які знаходяться в межах 20–35 нм. Виявлено, що наночастинки манганіту, покриті полісорбатом 80 (при співвідношенні 1:10), є найменш агломеровані. Розраховано значення питомих втрат потужностей (SLP) для одержаних часток, які зменшуються зі збільшенням розмірів.

**Ключові слова:** манганіт, полісорбат 80, L-пролін, поліетиленгліколь, магнітна рідина, SLP.

*ВСТУП.* Нанорозмірні феромагнітні матеріали характеризуються унікальними хімічними та фізичними властивостями і можуть застосовуватися в техніці та медицині [1], наприклад, у МРТ [2], для адресної доставки ліків [3], у магнітній гіпертермії (локальний нагрів онкологічних пухлин до 43–45 °С під дією змінного магнітного поля) [4]. Для успішного використання, зокрема, у гіпертермії такі наночастинки повинні задовольняти ряд вимог: мати малі розміри та бути слабоагломерованими, володіти суперпарамагнітними властивостями та ефективно нагріватися під дією змінного магнітного поля до контрольованої температури 43–45 °С.

У літературі існують відомості про практичне застосування в якості індукторів гіпертермії наночастинок магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [5]. Магнетит є біологічно сумісним [6], але його суттєвим недоліком є висока температура переходу з феромагнітного у парамагнітний стан (точка Кюрі) (585 °С) [7], що унеможлиблює контролювання температури нагріву і може призводити до руйнування здорових тканин при перегріванні. Тому останнім часом особливу увагу привертають гетерозаміщені манганіти лантану–стронцію. Важливою перевагою цього матеріалу є залежність температури Кюрі від хімічного складу. Так, наприклад, заміщуючи частково La на Sr (до 30 %), температурою фазового переходу можна керувати у діапазоні, необхідному для гіпертермії. При цьому відбувається самоконтрольова-

ний нагрів до точки Кюрі, адже вище цього значення частинки переходять у парамагнітний стан і нагрів автоматично припиняється.

Відомо, що манганіт лантану–стронцію кристалізується в структурі деформованого перовськіту. Енергія утворення такої структури досить висока ( $\Delta G_{f,298} \approx -350-500$  кДж/моль) [8], тому для одержання кристалічного стану для аморфних порошків, синтезованих золь–гель методом, необхідна додаткова високотемпературна обробка, що приводить до агломерації наночастинок. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми може бути покриття наночастинок органічними сполуками, які перешкоджатимуть їх злипанню. Такі органічні сполуки повинні мати біологічну сумісність з живими організмами [9]. В якості органічних сполук вибрано L-пролін (амінокислота), поліетиленгліколь (багатоатомний спирт) та полісорбат 80 (неіоногенна ПАВ). Ці речовини є біологічно сумісними, оскільки L-пролін — амінокислота, що синтезується в організмі, а полісорбат 80 та поліетиленгліколь знаходять практичне застосування в біології та медицині [10, 11].

Мета нашої роботи — одержання композиційних структур типу ядро–оболонка на основі наночастинок манганіту  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ), синтезованих золь–гель методом, та органічних речовин (L-пролін, поліетиленгліколь та полісорбат 80), визначення впливу органічної оболонки на фізико–хімічні властивості наночастинок (розміри наночастинок та їх розподіл за розмірами, агломе-

рацію наночасток та величину SLP).

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Наночастки гетерозаміщеного манганіту  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ), який кристалізується в структурі деформованого перовськіту, синтезували золь-гель методом. Вихідними реагентами слугували водорозчинні солі  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Необхідні молярні кількості цих солей розчиняли у бідистильованій воді та додавали лимонну кислоту й етиленгліколь в якості гелеутворювачів. Одержану суміш нагрівали, перемішуючи, до  $80^\circ\text{C}$ , при цьому відбувалась реакція поліестерифікації та формувалася полімерний гель, у результаті піролізу якого при  $200^\circ\text{C}$  утворився аморфний прекурсор, який піддали дії ультразвуку протягом 3 год та подальшій високотемпературній обробці при  $800^\circ\text{C}$  упродовж 2 год для одержання кристалічних наночасток  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ).

Отримані після термообробки наночастки  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ) покривали L-проліном, поліетиленгліколем та полісорбатом 80 при різних концентраційних співвідношеннях неорганічних наночасток та органічної оболонки (2:1, 1:1, 1:2, 1:10). Для цього до необхідної кількості манганіту додавали відповідну кількість органічної сполуки та бідистильовану воду. Суміш піддавали дії ультразвуку протягом 3 год за допомогою ультразвукового диспергатора Elmasonic S30H. Одержані покриті наночастки відділили центрифугуванням та помістили у дистильовану воду.

Синтезовані наночастки сполук зі структурою перовськіту, покриті органічними оболонками, аналізували методом ІЧ-спектроскопії. Термічну стійкість досліджували, використовуючи синхронний ТГ/ДТА-аналізатор Shimadzu DTG-60H. Зразки нагрівали до  $600^\circ\text{C}$  в алюмінієвому тиглі в атмосфері повітря (100 мл/хв) зі швидкістю  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ . В якості стандартного матеріалу для порівняння використовували дрібнокристалічний порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (альфа-модифікація).

Розмір та морфологію часток аналізували за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ТЕМ) JEOL JEM-1400. Розподіл часток за розмірами одержано з аналізу ТЕМ-зображень, із застосуванням пакету програм Image Tool 3 and OriginPro 8.5 SR1. При розрахунку розподілу часток за розмірами ТЕМ-зображення аналізували відповідно до того, як описано в роботі [12].

Для калориметричного визначення SLP-зразки феромагнітних рідин помістили у котушку (5 витків, 30 мм діаметром), що забезпечувала АС магнітне поле з частотою  $300\text{ кГц}$  і величиною до  $9.5\text{ кА/м}$ . Всі калориметричні вимірювання були проведені відповідно до процедури, описаної в роботі [13]. SLP розраховано за формулою:

$$\text{SLP} = \frac{C_f V_S}{m_p} \cdot \frac{dT}{dt},$$

де  $dT/dt$  — початковий нахил графіка залежності зміни температури від часу;  $C_f$  і  $V_S$  — питома теплоємність та об'єм розчину відповідно;  $m_p$  — маса магнітного матеріалу в рідині.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Для наночасток манганіту  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ), синтезованих золь-гель методом та покритих органічними оболонками, було проведено дослідження методом інфрачервоної спектроскопії (рис. 1).

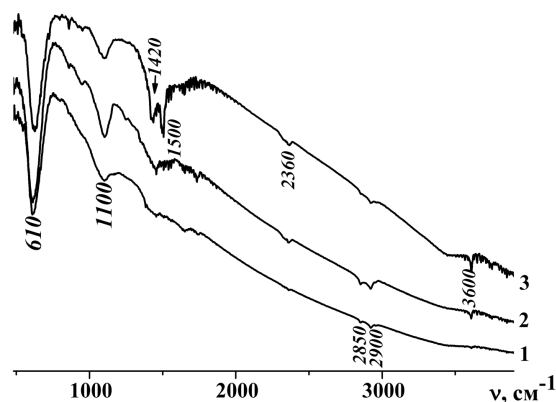


Рис. 1. ІЧ-спектри для наночасток манганіту  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ), покритих полісорбатом 80 (1), L-проліном (2) та поліетиленгліколем (3) при концентраційному співвідношенні неорганічних часток та органічної оболонки 1:10.

Отримані результати показали наявність у спектрах коливань, характерних для відповідних функціональних груп органічних сполук (при  $3600\text{ см}^{-1}$  спостерігається валентне коливання гідроксильної групи ( $-\text{OH}$ ), при  $2850\text{--}2900\text{ см}^{-1}$  у спектрі наявні коливання, характерні для зв'язку  $\text{C}-\text{C}$ , при  $\approx 1500\text{ см}^{-1}$  проявляється валентне коливання зв'язків  $\text{C}-\text{O}$ ), що свідчить про покриття наночасток манганіту відповідними органічними оболонками (полісорбат 80, L-пролін та поліетиленгліколь). Коливання з частотою  $500\text{--}450\text{ см}^{-1}$  відповідають зв'язкам  $\text{Me}-\text{O}$ .

Т а б л и ц я 1

Результати ДТА і ТГА для наночастинок манганіту  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ), синтезованих золь-гель методом та покритих органічною оболонкою

$n^*$	LSMO : полісорбат 80		LSMO : поліетиленгліколь		LSMO : L-пролін	
	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \% \text{ мас.}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \% \text{ мас.}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \% \text{ мас.}$
1:10	151, 269	7.11	53, 148, 267	15.87	51, 178, 294	5.40, 10.68, 12.37
1:2	162, 244	2.57	53, 157, 262	4.11	266	3.57
1:1	161, 248	2.00	50, 153, 251	2.94	255	2.60
2:1	235	1.11	226	1.01	250	1.61

\* Вихідні співвідношення наночастинок та органічних компонентів.

З метою визначення кількості органічних сполук, які привились на поверхню наночастинок, було проведено диференційно-термічний (ДТА) і термогравіметричний аналіз (ТГА) (табл. 1). Найбільша втрата маси спостерігається у випадках наночастинок, покритих органічними оболонками, при концентраційних співвідношеннях 1:10 (табл. 1, рис. 2). Тобто при десятикратному надлишку органічних реагентів кількість покриття на поверхні наночастинок манганіту є максимальною. Ці дані також підтверджуються результатами ІЧ-спектроскопії.

Для вивчення морфології синтезованих наночастинок були проведені мікроструктурні дослідження за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ТЕМ) (рис. 3). За даними одержаних мікрофотографій були розраховані середні розміри наночастинок та методами математичного моделювання [12] проведено розрахунок розподілу часток за розмірами. Для наночастинок, покритих полісорбатом 80, поліетиленгліколем та L-проліном середні розміри знаходяться в межах 20–30 нм. З рис. 3 видно, що у всіх випадках наночастки є кристалічними і порів-

няно з наночастками манганіту без органічного покриття в них зменшуються кількість агломератів і величина розподілу наночастинок за розмірами. Однак найнижчий ступінь агломерації виявлено для наночастинок, покритих полісорбатом 80 (при концентраційному співвідношенні наночастинок та полісорбату 80 1:10).

Наночастки манганіту, покриті полісорбатом 80, L-проліном та поліетиленгліколем, використано для приготування магнітних рідин за методикою, описаною в роботі [13], проведено дослідження залежності температури нагріву від часу під дією змінного магнітного поля (рис. 4) та розраховано величини їх питомих втрат потужності (SLP) (табл. 2). З таблиці видно, що при збільшенні величини органічної оболонки на поверхні наночастинок спостерігається зменшення значень SLP, які суттєво нижчі, ніж для вихідного манганіту через зменшення концентрації магнітної фази у магнітній рідині.

Співставивши результати, отримані в ході ком-

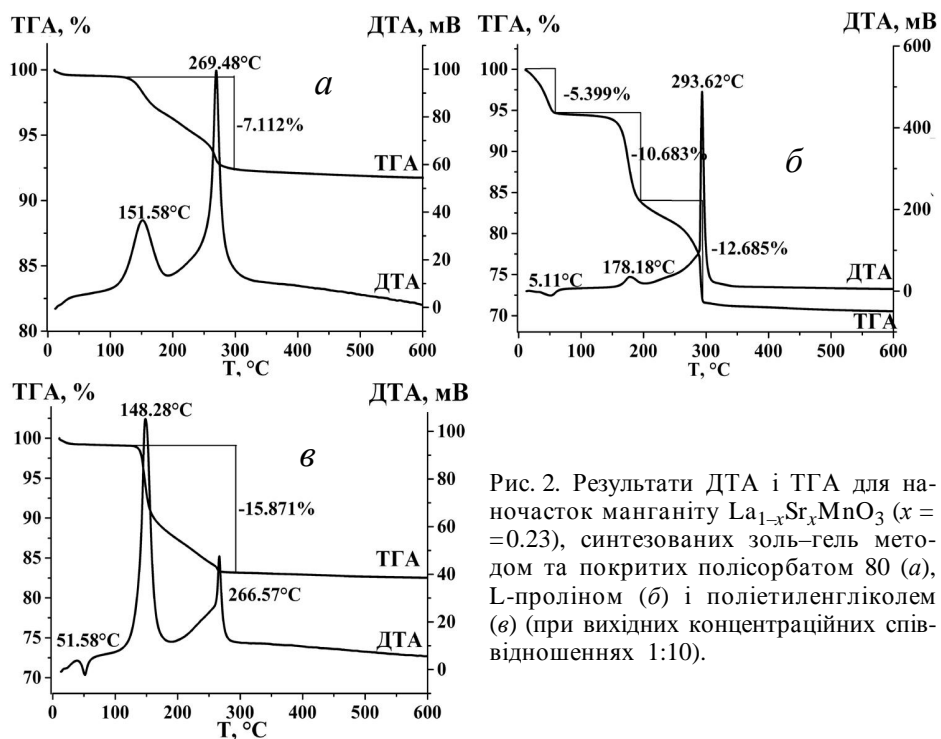


Рис. 2. Результати ДТА і ТГА для наночастинок манганіту  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ), синтезованих золь-гель методом та покритих полісорбатом 80 (а), L-проліном (б) і поліетиленгліколем (в) (при вихідних концентраційних співвідношеннях 1:10).

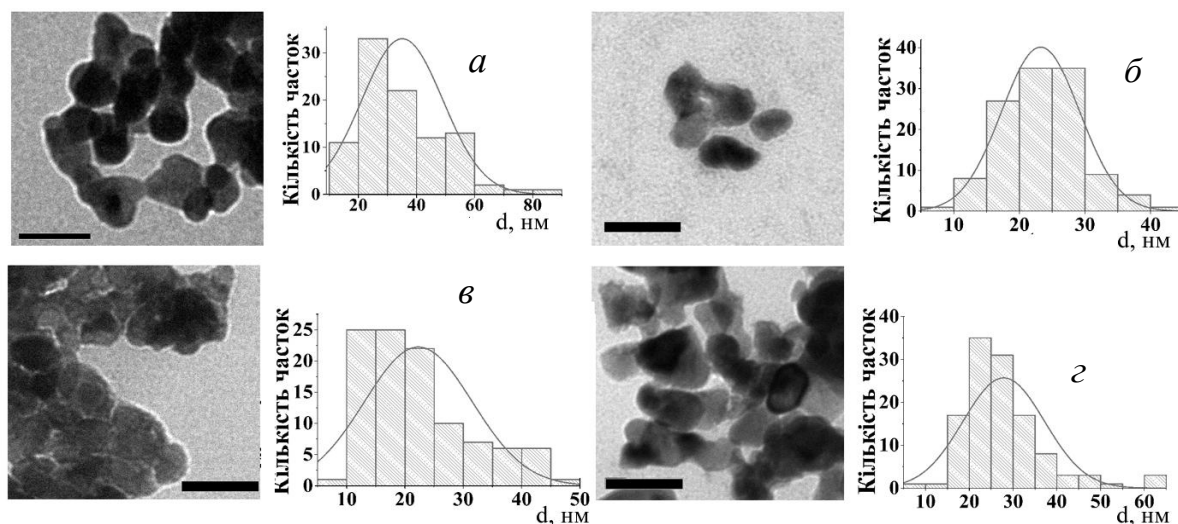


Рис. 3. Результати мікроструктурних досліджень для наночастинок манганіту  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ), синтезованих золь-гель методом (а) та покритих полісорбатом 80 (б), L-проліном (в) та поліетиленгліколем (г) (масштаб 50 нм).

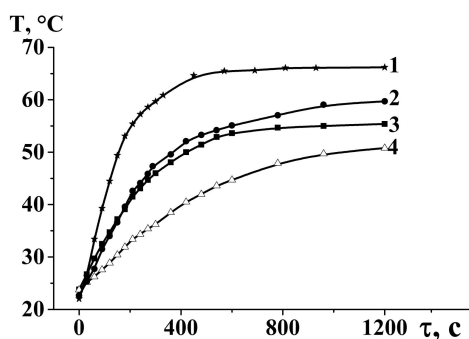


Рис. 4. Залежність температури нагріву від часу для магнітних рідин на основі наночастинок манганіту, синтезованих золь-гель методом (1) та покритих полісорбатом 80 (2), L-проліном (3) і поліетиленгліколем (4).

Т а б л и ц я 2

**Розміри наночастинок  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.23$ ) без покриття та покритих органічною оболонкою (при вихідних співвідношеннях 1:10) та відповідні їм значення SLP**

Наночастки манганіту	$d$ , нм	$\sigma$ , нм	SLP, Вт/г
LSMO	32.21	$\pm 8.30$	23.116
LSMO : полісорбат 80	23.24	$\pm 5.96$	8.892
LSMO :L-пролін	22.29	$\pm 9.24$	9.185
LSMO : поліетиленгліколь	27.88	$\pm 9.31$	3.787

плексних досліджень, можна зазначити, що наночастки, покриті L-проліном, мають вищі значення SLP порівняно з наночастками, покритими

полісорбатом 80 та поліетиленгліколем, і мають менші розміри. Однак вони є найбільш агреговані (рис. 3), що в подальшому зумовлює низьку стабільність магнітних рідин на їх основі. Кращим у даному випадку є зразок манганіту, покритий полісорбатом 80. Хоча кількість полісорбату 80 (згідно з результатами ДТА) на поверхні та значення питомих втрат потужності для таких частинок є дещо нижчими, але на мікрофотографіях спостерігається найменший відсоток утворених агрегатів, тобто такі частки є слабше агрегованими і потенційно найкращі для створення стабільних магнітних рідин.

**ВИСНОВКИ.** Наночастки манганіту  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.23$ ), синтезовані золь-гель методом, покривали органічними речовинами: полісорбатом 80, L-проліном та поліетиленгліколем при різних вихідних співвідношеннях органічних речовин до неорганічних наночастинок (2:1, 1:1, 1:2 та 1:10). Встановлено, що при десятикратному надлишку органічних сполук спостерігається максимальний їх залишок на поверхні наночастинок. Розраховано середні розміри наночастинок, які знаходяться у діапазоні 20–35 нм. Для магнітних рідин на основі покритих наночастинок манганіту досліджено ефективність нагріву їх під дією змінного магнітного поля та обчислено відповідні значення SLP. Встановлено, що із збільшенням величини органічної оболонки на поверхні частинок значення SLP зменшуються. Так, найвищі значення SLP та найменші розміри мають на-

ночастки манганіту, покриті L-проліном, однак вони є сильноагломерованими. Найменша агломерація спостерігається у випадку наночастинок манганіту, покритого полісорбатом 80. Ці частки мають задовільні розміри та значення SLP, тому є оптимальними для подальшого використання при розробці магнітних рідин для гіпертермії.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы особенности создания композиционных структур типа ядро–оболочка на основе ферромагнитных наночастиц манганита  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ), синтезированных золь–гель методом, и органических реагентов (полисорбат 80, L-пролин и полиэтиленгликоль). Методами ИК-спектроскопии и ДТА установлено, что при десятикратном избытке органических соединений наблюдается максимальное количество органического покрытия на поверхности наночастиц. По результатам электронной микроскопии рассчитаны средние размеры непокрытых и покрытых наночастиц, которые находятся в диапазоне 20–35 нм. Обнаружено, что наночастицы манганита, покрытые полисорбатом 80 (при соотношении 1:10), менее всего агломерированы. Определено значение удельных потерь мощностей (SLP) для полученных частиц, которые уменьшаются с увеличением размеров.

**Ключевые слова:** манганит, полисорбат 80, L-пролин, полиэтиленгликоль, магнитная жидкость, SLP.

**SUMMARY.** The features of creating of composite core/shell structures based on ferromagnetic  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.23$ ) manganite nanoparticles synthesized by sol–gel method and organic reagents (polysorbate 80, L-prolin and polyethyleneglycol) have been investigated. It has been established by IR-spectroscopy and DTA that the maximal amount of organic coating on the nanoparticles surfaces is observed at the tenfold excess of organic compounds. The average sizes of uncoated and

coated nanoparticles have been calculated according to electron microscopy results and they are in the range of 20–35 nm. It was found that manganite nanoparticles coated by polysorbate 80 (at 1:10 ratio) are weakly agglomerated. Specific loss power (SLP) values have been calculated for obtained nanoparticles, and they decrease with the growing of the particle size.

**Keywords:** manganite, polysorbate 80, L-prolyne, polyethyleneglycol, magnetic fluid, SLP.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. // Russ. Chem. Rev. -2005. -**74**, № 6. -P. 489–520.
2. Corr S.A., Byrne S.J., Tekoriute R. et. al. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -**130**, № 13. -P. 4214–4215.
3. Arruebo M., Pacheco R.F., Ibarra M.R., Santamaria J. // Nanotoday. -2007. -**2**, № 3. -P. 22–32.
4. Berg J.W., Franken N.A.P., Haveman J. et. al. // Int. J. Hypertermia. -2007. -**23**, № 4. -P. 329–341.
5. Thiesen B., Jordan A. // Ibid. -2008. -**24**, № 6. -P. 467–474.
6. Jain T.K., Reddy M.K., Morales M.A. et. al. // Molecular Pharmaceutics. -2008. -**5**, № 2. -P. 316–327.
7. Nikiforov V.N., Koksharov Yu.A., Polyakov S.N. et. al. // J. Alloys Comp. -2013. -**569**. -P. 58–61.
8. Reznitskii L.A., Guzei A.S. // Russ. Chem. Rev. -1978. -**47**, № 2. -P. 99–119.
9. Lu A.H., Salabas E.L., Schuth F. // Angew. Chem. Int. Ed. -2007. -**46**. -P. 1222–1244.
10. Coors E.A., Seybold H., Merk H.F., Mahler V. // Annals of Allergy, Asthma and Immunology. -2005. -**95**. -P. 593–599.
11. Calvo P., Gouritin B., Chacun H. et. al. // Pharm. Res. -2001. -**18**, № 8. -P. 1157–1166.
12. Peddis D., Orru F., Ardu A. et. al. // Chem. Materials. -2012. -**24**. -P.1062–1071.
13. Veverka M., Zaveta K., Kaman O. et. al. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2014. -**47**. -P. 065503-11.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ  
Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 14.12.2015