

УДК 53.098:57.043

ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАГРЕВА НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА С РАЗНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ

© 2021 г. О. Е. Положенцев^а, *, А. В. Солдатов^а

^аМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: oepolozhentsev@sfnedu.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

Исследованы магнитные и гипертермические характеристики, эффективность нагрева в переменном магнитном поле наночастиц магнетита с разной морфологией поверхности. Сольвотермальным методом с использованием различных прекурсоров и стабилизаторов синтезированы наночастицы сферической, кубической и продолговатой формы. Физико-химические и гипертермические характеристики полученных наночастиц исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, вибрационной магнитометрии и магнитной гипертермии. Средние размеры наночастиц сферической, кубической и продолговатой формы составляют 18.5, 51.6 и 34.7 нм по данным рентгеновской дифракции и 23, 51.6 и 46.5×7.3 нм по данным просвечивающей электронной микроскопии соответственно. Намагниченность насыщения варьировалась от 51.5 э.м.е./г для сферических наночастиц до 84 э.м.е./г для кубических наночастиц, коэрцитивная сила – от 7.8 до 52.5 Э соответственно. Определены гипертермические характеристики наночастиц, собственная мощность потерь $ILP = 2.72$ нГнм²/кг для наночастиц кубической формы и 1.54 нГнм²/кг для наночастиц сферической формы. Полученные магнитные наночастицы магнетита разной морфологии могут рассматриваться как потенциальные кандидаты в медиаторы тепла для локальной магнитной гипертермии.

Ключевые слова: наночастицы магнетита, морфология поверхности, магнитная гипертермия, магнитные характеристики, гипертермические характеристики, удельный коэффициент поглощения.

DOI: 10.31857/S1028096021080136

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магнитные наночастицы находят широкое применение в биомедицинских технологиях, таких как адресная доставка терапевтических препаратов, локальная магнитная гипертермия опухолей, контрастирование при МРТ-диагностике, магнитная сепарация, биосенсоры [1–3]. Одним из перспективных методов терапии злокачественных новообразований является метод локальной магнитной гипертермии с использованием магнитных наночастиц, распределенных в опухолевой ткани, разогревающихся под действием переменного магнитного поля [4–6]. Ткань опухоли, подвергаясь воздействию высоких температур, либо непосредственно разрушается (выше 47°C), либо становится более восприимчивой к другим методам лечения (химиотерапии, лучевой терапии) (41–45°C). Эффективность метода локальной магнитной гипертермии опре-

деляется характеристиками нагрева магнитных наночастиц, таких как удельный коэффициент поглощения (SAR) или собственная мощность потерь (ILP) [5–8]. Основными параметрами, влияющими на эффективность нагрева магнитных наночастиц в переменном магнитном поле, являются химический состав, кристаллическая структура, размеры и форма наночастиц, химия поверхности, магнитные характеристики, кристаллическая и магнитная анизотропия материала наночастиц, магнитно-обменные взаимодействия [9–11].

Изменение морфологии поверхности магнитных наночастиц является эффективным способом управления функциональными характеристиками и свойствами наноматериалов [9–11]. Существующие методы синтеза позволяют получать наночастицы с разной морфологией поверхности: сферической, кубической, стержневой, трубчатой, игольчатой, октаэдрической [11, 12].

Например, варьирование таких параметров синтеза, как температура, давление, концентрация реагентов, время обработки и рН, позволяет существенно влиять на морфологию, состав и степень кристалличности получаемого продукта [11, 12].

В [13] теоретически показано, что кубические магнитные наночастицы характеризуются меньшей поверхностной анизотропией по сравнению со сферическими аналогами из-за меньшего количества неупорядоченных спинов вследствие плоской поверхности куба. Криволинейная поверхность сферических наночастиц приводит к более выраженному поверхностному спиновому наклону [13]. Эти явления были подтверждены экспериментальными исследованиями, в результате которых сравнение кубических и сферических магнитных наночастиц оксидов железа с аналогичными магнитными объемами показало примерно двукратное увеличение эффективности нагрева (*SAR*) кубических наночастиц (356.2 против 189.6 Вт/г) [14]. Влияние морфологии поверхности на эффективность нагрева дополнительно можно усилить, изменяя химический состав путем легирования наночастиц магнетита ионами Zn^{2+} . Так, для нанотрубок $Zn_{0.4}Fe_{2.6}O_4$ *SAR* = 1019.2 Вт/г, что в два раза больше, чем для наносфер $Zn_{0.4}Fe_{2.6}O_4$ (438.6 Вт/г) [14]. В [14] сообщается, что наностержни оксида железа демонстрируют повышенную эффективность нагрева (862 Вт/г) по сравнению с их кубическими (314 Вт/г) и сферическими (140 Вт/г) аналогами. Этот эффект был приписан большей намагниченности насыщения и эффективной анизотропии, которые возникают вследствие вытянутой формы наностержней. В [15] сообщается, что кубические магнитные наночастицы структуры сердцевина-оболочка состава FeO/Fe_3O_4 с более низкой намагниченностью насыщения по сравнению с их сферическими эквивалентами показывают более высокую эффективность нагрева (200 против 135 Вт/г) [15]. Нанооктоподы Fe_3O_4 (деформированные кубики) демонстрируют лучшую эффективность нагрева по сравнению со сферами из-за повышенной анизотропии формы поверхности [11]. Деформированная форма вызвала локальное нарушение симметрии в результате структурных дефектов, разрывов симметрических связей и поверхностных деформаций [11, 12]. Было обнаружено, что эффективность нагрева нанооктоподов вследствие анизотропии формы поверхности (8×10^5 эрг/см³ при длине стороны 17 нм и 1.2×10^6 эрг/см³ при 47 нм) на порядок выше, чем объемного магнетита (1.1×10^5 эрг/см³) и больше, чем кубического магнетита (7.7×10^5 и $4.2 \times$

$\times 10^5$ эрг/см³ для нанокуба размером 20 и 40 нм соответственно) [9].

Сообщается также о магнитных частицах магнетита в виде наночетов, демонстрирующих более высокие параметры нагрева по сравнению с дисперсными магнитными наночастицами [11]. Повышение эффективности нагрева связано с магнитно-обменными свойствами наночетов, состоящих из высокоупорядоченных нанокристаллов. Магнитные наночастицы, обладающие более сложными формами и структурами, такие как гексагональные нанопластины, кирпичные наноструктуры, а также нанокластеры из Mn–Zn-феррита также продемонстрировали повышенную эффективность нагрева по сравнению с сферическими аналогами [10–12]. Эти результаты демонстрируют важность исследований влияния разной морфологии поверхности магнитных наночастиц на эффективность их нагрева.

В настоящей работе исследовано влияние морфологии поверхности магнитных наночастиц оксида железа на эффективность их нагрева в переменном магнитном поле. Магнитные наночастицы оксида железа с разной морфологией поверхности (сферической, кубической и продолговатой формы) получены сольвотермальным методом синтеза. Физико-химические и гипертермические характеристики наночастиц исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, вибрационной магнитометрии и магнитной гипертермии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Химические реактивы – гептагидрат сульфата железа(III) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), гексагидрат хлорида железа(III) ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), гидроксид калия (KOH), полиэтиленгликоль, 2,2'-бипиридин – были поставлены компанией Sigma–Aldrich. Этиленгликоль (C_2H_6O , 99%), тригидрат ацетата натрия ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) были поставлены компанией Alfa Aesar. Все химические вещества соответствовали стандартам аналитической чистоты и использовались в том виде, в котором они были получены. Деионизированная вода (18 Мом · см при 25°C) была получена с использованием системы сверхчистой воды SimplicityUV.

Синтез наночастиц магнетита со сферической морфологией поверхности

Для синтеза наночастиц магнетита со сферической морфологией поверхности использовали химические реактивы $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.7661 г), три-

гидрат ацетата натрия ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (1.36 г) и полиэтиленгликоль (0.42 мл) в качестве стабилизатора, которые растворяли в 25 мл раствора этиленгликоля при постоянном перемешивании в магнитной мешалке при температуре 50°C до образования однородной суспензии. Затем суспензию помещали в тefлоновый стакан химического реактора высокого давления (Berghof BR-200) на 24 ч при постоянной температуре 200°C и непрерывном перемешивании в магнитной мешалке. Далее раствор охлаждали до комнатной температуры. Полученные черные частицы были отделены от раствора с помощью магнитной сепарации, промыты этанолом и высушены в течение нескольких часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°C . В результате были синтезированы наночастицы магнетита сферической формы со средним размером ~ 20 нм.

Синтез наночастиц магнетита с кубической морфологией поверхности

Для синтеза наночастиц магнетита кубической формы $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.39 г), тригидрат ацетата натрия ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (1.36 г) и полиэтиленгликоль (0.42 мл) растворяли в 25 мл раствора этиленгликоля при постоянном перемешивании в магнитной мешалке при температуре 50°C до образования однородной суспензии. К приготовленной суспензии при перемешивании добавляли раствор KOH (2.5 М). Перемешивание суспензии продолжали до получения гомогенного раствора, который переносили в автоклав химического реактора высокого давления (Berghof BR-200) на 24 ч при постоянной температуре 200°C и непрерывном перемешивании в магнитной мешалке, затем раствор охлаждали до комнатной температуры. Полученные черные частицы были отделены от раствора с помощью магнитной сепарации, промыты этанолом и высушены в течение нескольких часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°C . В результате были синтезированы наночастицы магнетита кубической формы со средним размером ~ 40 нм.

Синтез наночастиц магнетита с продолговатой морфологией поверхности

Для синтеза наночастиц магнетита продолговатой формы $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.7661 г) растворяли в 25 мл раствора этиленгликоля при постоянном перемешивании в магнитной мешалке при температуре 50°C до образования однородной суспензии. К суспензии добавляли тригидрат ацетата натрия ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (1.36 г) и 2,2'-бипиридин (0.5 г) в качестве стабилизатора. Полученный

раствор помещали в реактор Berghof-200 и выдерживали при 200°C в течение 24 ч, затем его охлаждали до комнатной температуры. Черные частицы отделяли от раствора с помощью магнитной сепарации, промывали этанолом и высушивали в течение нескольких часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°C . В результате были синтезированы наночастицы магнетита кубической формы со средним размером $\sim 40 \times 7$ нм.

Методы характеристики

Физико-химические характеристики синтезированных наночастиц магнетита с разной морфологией поверхности определяли при помощи нескольких экспериментальных методик. Размеры, форму и морфологию поверхности магнитных наночастиц определяли с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на оборудовании Tescan G2 Spirit BioTWIN (FEI, USA). Тип кристаллической решетки и средний размер кристаллитов, входящих в состав наночастиц, определяли при помощи метода рентгеновской дифракции на дифрактометре D2 PHASER (Bruker, Germany) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в диапазоне 2θ от 10° до 80° с шагом 0.02° и экспозицией 0.1 с в каждой точке. Гидродинамические размеры наночастиц и гистограммы распределения наночастиц по размерам получали методом динамического рассеяния света на анализаторе размера частиц NANO-Flex (MicroTrac GmbH, Germany). Для исследований методом динамического рассеяния света использовали коллоидные водные растворы синтезированных наночастиц концентрацией 1 мг/мл. Магнитные характеристики измеряли с помощью вибрационного магнитометра VSM 7404 (Lake Shore Cryotronics, USA). Характеристики нагрева (гипертермические характеристики) наночастиц магнетита под действием переменного магнитного поля (с амплитудой от 2 до 20 мТл (~ 16 кА/м) с частотой 220–300 кГц) определяли с использованием установки для исследования характеристик локальной магнитной гипертермии LocalHyperThermLabUnit TOR 04/16 (ООО “Наноматериалы”, Россия). Коллоидный водный раствор синтезированных наночастиц концентрацией 15 мг/мл был использован для определения характеристик магнитной гипертермии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии поверхности, размеров частиц, распределения частиц по размерам, а также гидродинамических размеров, синтезированных наночастиц магнетита, проводили

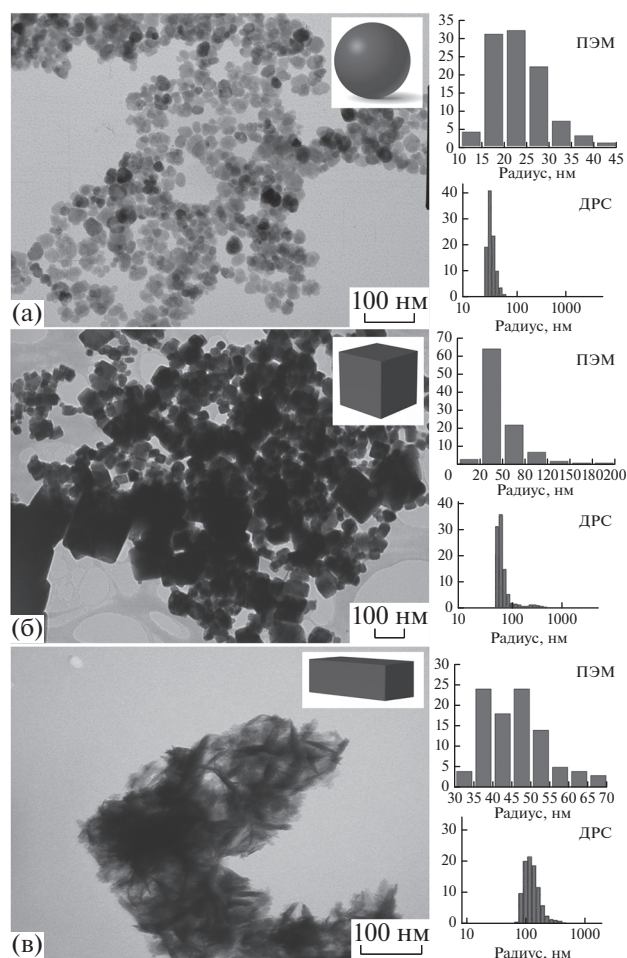


Рис. 1. ПЭМ-изображения синтезированных наночастиц магнетита разной формы: а – сферической; б – кубической; в – продолговатой. На вставках – гистограммы распределения наночастиц по размерам, полученные методами ПЭМ и динамического рассеяния света.

с помощью анализа ПЭМ-изображений и динамического рассеяния света. На рис. 1 представлены изображения всех синтезированных наночастиц с разной морфологией поверхности. На рис. 1а представлено изображение наночастиц магнетита сферической и квазисферической формы с узким распределением по размерам (15–30 нм),

средний диаметр частиц ~ 22.3 нм. Средний гидродинамический радиус и ширина распределения по размерам по данным динамического рассеяния света составляют 29.0 ± 11.0 нм. На рис. 1б представлено изображение наночастиц магнетита кубической формы с четкими гранями и широким распределением частиц по размерам (30–100 нм), средний размер частиц ~ 51.6 нм. Средний гидродинамический радиус и ширина распределения по размерам составляют 54.7 ± 20.3 нм. На рис. 1в представлено изображение наночастиц магнетита продолговатой формы в виде наноигол, эллипсоидов, стержней и других форм с различным соотношением осей (длина/ширина) и разной морфологией краев частиц (острые или закругленные). Продолговатые наночастицы характеризуются узким распределением по размерам (35–55 нм) и средними размерами $\sim 46.5 \times 7.3$ нм. Средний гидродинамический радиус и ширина распределения по размерам составляют 117.7 ± 76.7 нм. В табл. 1 представлены данные о средних размерах частиц, распределении частиц по размерам, а также о гидродинамических размерах, синтезированных наночастиц магнетита разной морфологии, полученные методами ПЭМ, рентгеновской дифракции и динамического рассеяния света.

На рис. 2 представлены дифрактограммы всех синтезированных наночастиц. Они содержат характеристические пики, которые соответствуют структуре магнетита (Fe_3O_4 , PDF № 74-0748) со структурой обратной шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}m$ (№ 227)), представляющей кубическую плотноупакованную решетку, в которой ионы Fe^{2+} занимают половину октаэдрических позиций, а Fe^{3+} равномерно распределены по остальным октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Размеры кристаллитов, рассчитанные по уширению пика 311 с применением уравнения Дебая–Шеррера, составили 18.5 нм для сферических, 44.3 нм для кубических и 34.7 нм для продолговатых наночастиц.

Таблица 1. Средние размеры синтезированных наночастиц магнетита Fe_3O_4 разной морфологии по данным ПЭМ, рентгеновской дифракции и динамического рассеяния света

Форма наночастиц	Средний размер кристаллитов (данные дифракции), нм	Средний размер наночастиц (данные ПЭМ), нм	Гидродинамический радиус наночастиц (динамическое рассеяние света), нм
Сферическая	18.5	23.0	29.0 ± 11.0
Кубическая	44.3	51.6	54.7 ± 20.3
Продолговатая	34.7	7.3×46.5	117.7 ± 76.7

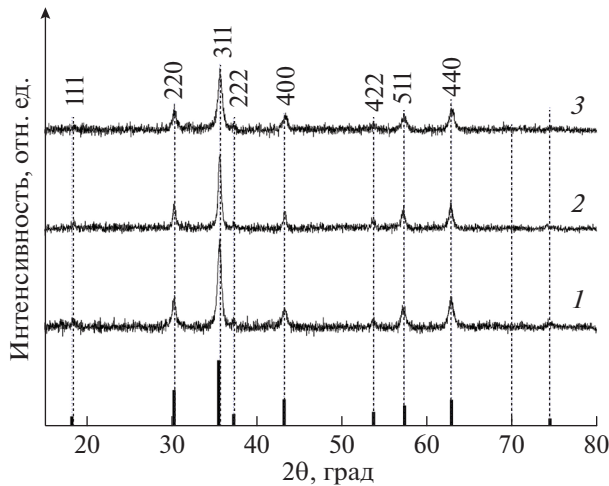


Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных наночастиц разной формы: кубической (1); продолговатой (2); сферической (3). Штрихграмма соответствует магнетиту из базы данных PDF № 74-0748.

Магнитные свойства наночастиц магнетита разной формы

Тип магнитного упорядочения и магнитные характеристики, такие как намагниченность насыщения M_S , остаточная намагниченность M_R ,

коэрцитивная сила H_C , определяли по виду петли гистерезиса. На рис. 3 представлены кривые намагничивания синтезированных наночастиц магнетита с разной морфологией поверхности, измеренные при комнатной температуре. Наблюдается ферромагнитное поведение всех наночастиц. Известно, что критический радиус сферических наночастиц магнетита, при котором наблюдается переход от однодоменной магнитной структуры к многодоменной, составляет ~ 30 нм [10, 11]. Критический радиус наночастиц кубической и продолговатой формы с учетом ее анизотропии может достигать ~ 50 нм [10, 11]. Поэтому ожидается однодоменное поведение всех синтезированных наночастиц со средними размерами, близкими к критическому. Однако не достигается нижняя граница радиуса частиц магнетита ~ 12.5 нм, соответствующего суперпарамагнитному поведению, так как для наночастиц не наблюдается нулевая коэрцитивная сила H_C . Магнитные характеристики всех синтезированных наночастиц магнетита, измеренные при комнатной температуре, представлены в табл. 2.

Наибольшей намагниченностью насыщения $M_S = 84$ э.м.е./г обладают наночастицы кубической формы, намагниченность наночастиц магнетита продолговатой формы $M_S = 72.6$ э.м.е./г.

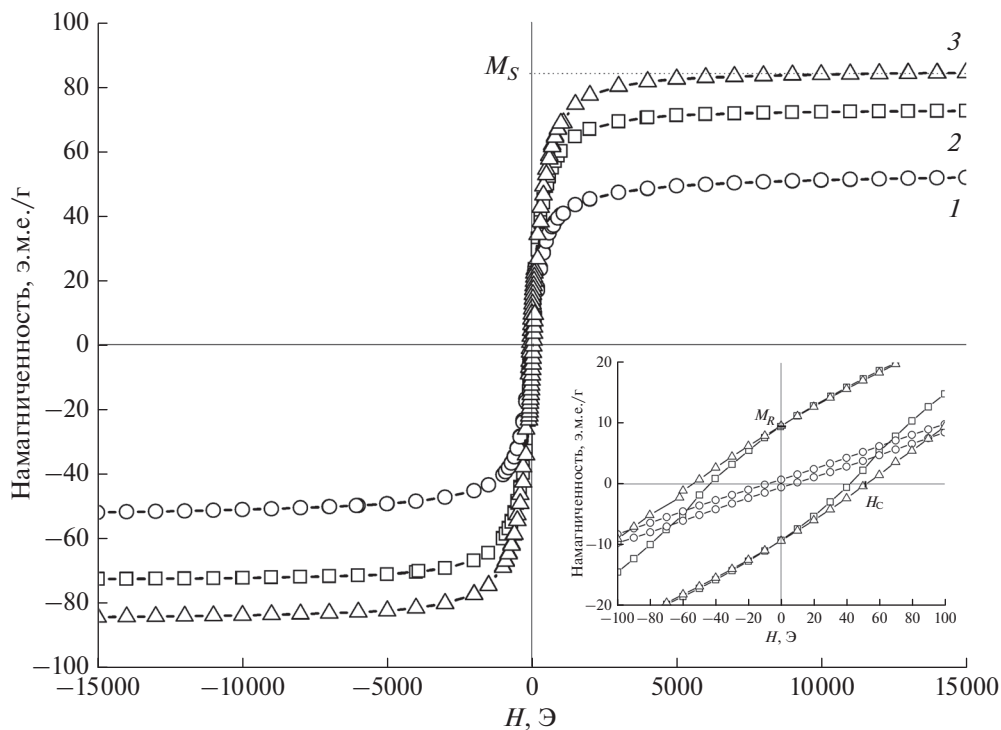


Рис. 3. Магнитные петли гистерезиса синтезированных наночастиц магнетита с разной морфологией поверхности: сферической (1); кубической (2); продолговатой (3). На вставке показана центральная область петли гистерезиса при большем увеличении.

Таблица 2. Магнитные характеристики синтезированных наночастиц магнетита Fe_3O_4 разной морфологии

Форма наночастиц	Намагниченность насыщения M_S , э.м.е./г	Остаточная намагниченность M_R , э.м.е./г	Коэрцитивная сила H_C , Э
Сферическая	51.5	0.7	7.8
Кубическая	84	9.2	52.5
Продолговатая	72.6	9.4	41.4

Наименьшую намагниченность насыщения $M_S = 51.5$ э.м.е./г имеют сферические наночастицы, что связано с меньшим объемом магнитного ядра наночастиц и поверхностными эффектами наклона спина. Коэрцитивная сила H_C для кубических, продолговатых и сферических наночастиц магнетита составила 52.5, 41.4 и 7.8 Э соответственно.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИПЕРТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА РАЗНОЙ ФОРМЫ

Методика расчета характеристик нагрева магнитных наночастиц

В работе применяли калориметрический подход к расчету характеристик нагрева в переменном магнитном поле и оценке свойств магнитной гипертермии наночастиц. При таком подходе повышение температуры в образце регистрируют в течение определенного периода времени, когда наночастицы нагреваются, подвергаясь воздействию магнитного поля определенной амплитуды и частоты. Для измерений температуры обычно используют волоконно-оптический или инфракрасный датчик в сочетании с магнитно-индукционной системой, состоящей из катушки с водяным охлаждением, которая подключена к высокочастотному генератору переменного магнитного поля.

Эффективность нагрева магнитных наночастиц под действием переменного магнитного поля определяется удельным коэффициентом поглощения SAR (SAR – Specific Absorption Rate), который рассчитывают, как отношение рассеиваемой тепловой мощности к массе наночастиц по формуле:

$$SAR = \frac{C}{m} \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t=0}, \quad (1)$$

где C – удельная теплоемкость раствора наночастиц, m – масса магнитных наночастиц, dT/dt – начальный наклон кривой зависимости температуры от времени в начальный момент времени действия магнитного поля.

Удельная теплоемкость C раствора магнитных наночастиц рассчитывается по формуле:

$$C = C_{p,d}m_d + C_{p,NP}m_{NP}, \quad (2)$$

где $C_{p,d}$ – удельная теплоемкость дисперсионной среды, $C_{p,NP}$ – удельная теплоемкость наночастиц, m_d – масса дисперсионной среды, m_{NP} – масса наночастиц.

Для расчета начального наклона dT/dt ($t = 0$) кривой зависимости температуры от времени в начальный момент времени действия переменного магнитного поля используется аналитическая аппроксимирующая функция $T(t)$:

$$T(t) = T_{\text{нач}} + \Delta T_{\text{макс}} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right), \quad (3)$$

где $T_{\text{нач}}$ – начальная температура, $\Delta T_{\text{макс}}$ – температура в установившемся состоянии (при $t \rightarrow \infty$), τ – постоянная времени нагрева.

Скорость нагрева магнитных наночастиц в начальный момент времени определяется по формуле:

$$v = \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t=0} = \frac{\Delta T_{\text{макс}}}{\tau}. \quad (4)$$

Параметр SAR зависит от частоты f и квадрата напряженности H^2 магнитного поля. Поэтому для сравнения гипертермических характеристик, полученных на разных экспериментальных установках, используется параметр мощности собственных потерь ILP (ILP – Intrinsic Loss Power). В результате SAR нормализуется на напряженность и частоту переменного тока:

$$ILP = \frac{SAR}{fH^2}. \quad (5)$$

В целом значения ILP магнитных наночастиц варьируются от 1 до 4 нГнм²/кг [5, 6].

Гипертермические характеристики наночастиц магнетита разной формы

Для расчета гипертермических характеристик (SAR , ILP) наночастиц магнетита разной формы

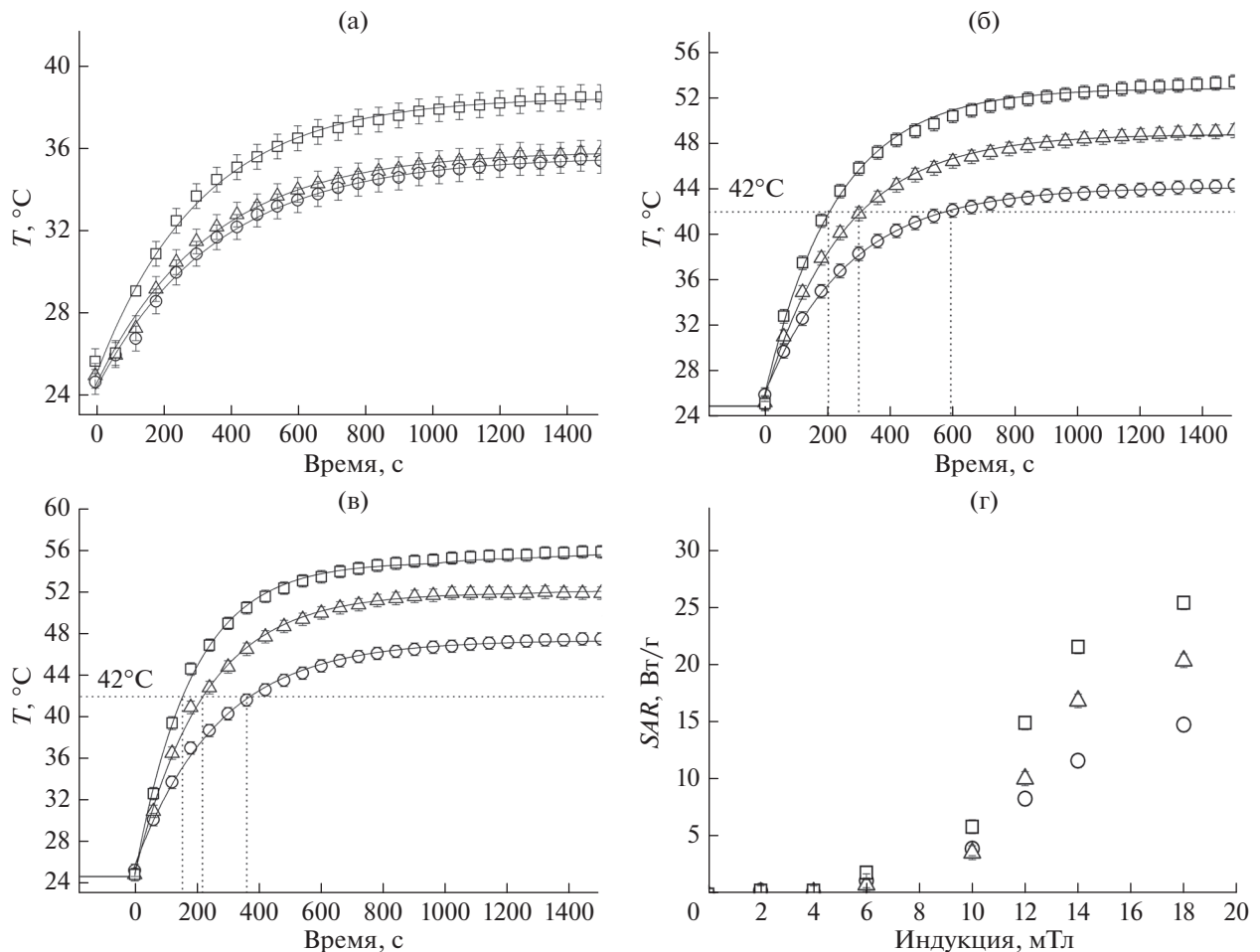


Рис. 4. Зависимость температуры нагрева водного раствора магнитных наночастиц сферической (кружки), продолговатой (треугольники) и кубической (квадраты) формы от времени приложения переменного магнитного поля с индукцией: а – 10; б – 14; в – 18 мТл. Зависимость удельного коэффициента поглощения (SAR) от индукции магнитного поля (г).

использован калориметрический подход и формулы (1) и (5). На рис. 4а–4в представлены зависимости температуры нагрева водных коллоидных растворов наночастиц магнетита разной формы концентрацией 6 мг/мл в течение 25 мин приложения переменного магнитного поля с разной магнитной индукцией (10, 14, 18 мТл). Через 200, 300, и 600 с после включения поля с магнитной индукцией 14 Тл водные растворы магнитных наночастиц разогрелись до терапевтической температуры 42°C (рис. 4б). При магнитной индукции выше 14 мТл магнитные жидкости разогреваются быстрее и превышают температуру 47°C, при которой происходит абляция как злокачественных, так и здоровых клеток.

Полученные температурные зависимости были аппроксимированы функцией $T(t)$ по формуле (3), из которой были рассчитаны гипертермические

характеристики (SAR , ILP) для всех образцов и параметров магнитного поля. Рассчитанные гипертермические характеристики представлены в табл. 3. Из этих данных видно, что наибольшее значение $ILP = 2.72$ нГнм²/кг соответствует наночастицам магнетита кубической формы, а наименьшее значение $ILP = 1.54$ нГнм²/кг – наночастицам сферической формы. Уменьшение значений SAR и ILP связано с уменьшением магнитных характеристик (M_s , H_c) наночастиц сферической формы вследствие их меньших размеров по сравнению с наночастицами кубической и продолговатой формы, а также большим поверхностным эффектом поворота спина на сферической поверхности наночастиц. На рис. 4г представлена зависимость SAR от магнитной индукции (от 2 до 18 мТл). Из полученных температурных зависи-

Таблица 3. Магнитные и гипертермические характеристики наночастиц магнетита Fe₃O₄ разной морфологии

Форма наночастиц	SAR, Вт/г	ILP, нГнм ² /кг
Сферическая	69	1.54
Кубическая	121.8	2.72
Продолговатая	87	1.94

мостей рассчитаны гипертермические характеристики, которые представлены в табл. 3.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [5, 6]. Намагниченность насыщения M_S и гипертермические характеристики наночастиц магнетита, которые широко используются для биомедицинских применений, обычно составляют: $M_S = 40\text{--}80$ э.м.е./г, $ILP = 1.0\text{--}4.0$ нГнм²/кг [5, 6]. Поэтому полученные магнитные наночастицы могут рассматриваться как потенциальные кандидаты в медиаторы тепла для локальной магнитной гипертермии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были синтезированы наночастицы магнетита (Fe₃O₄) с разной морфологией поверхности (сферической, кубической и продолговатой формы) сольвотермальным методом с использованием различных прекурсоров и стабилизаторов. Физико-химические и гипертермические характеристики полученных магнитных наночастиц исследовали методами ПЭМ, рентгеновской дифракции, вибрационной магнитометрии и магнитной гипертермии. Средние размеры наночастиц магнетита сферической, кубической и продолговатой морфологии составили 18.5, 51.6 и 34.7 нм по дифракционным данным и 23, 51.6 и 46.5 × 7.3 нм по данным ПЭМ соответственно. Намагниченность насыщения варьировалась от 51.5 (сферические наночастицы) до 84 э.м.е./г (кубические наночастицы), коэрцитивная сила — от 7.8 до 52.5 Э соответственно. Определены гипертермические характеристики наночастиц магнетита разной морфологии: $ILP = 2.72$ нГнм²/кг для наночастиц кубической морфологии и 1.54 нГнм²/кг для наночастиц магнетита сферической формы. Полученные магнитные наночастицы магнетита разной морфологии можно рассматривать в качестве потенциальных кандидатов в медиаторы тепла для локальной магнитной гипертермии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-32-01029 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 167. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>
2. Lima-Tenório M.K., Gómez Pineda E.A., Ahmad N.M., Fessi H., Elaissari A. // Int. J. Pharmaceutics. 2015. V. 493. Iss. 1–2. P. 313. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.07.059>
3. Tran N., Webster T.J. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. Iss. 40. P. 8760. <https://doi.org/10.1039/c0jm00994f>
4. Beik J., Abed Z., Ghoreishi F.S., Hosseini-Nami S., Mehrzadi S., Shakeri-Zadeh A., Kamrava S.K. // J. Controlled Release. 2016. V. 235. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.05.062>
5. Das P., Colombo M., Prosperi D. // Colloids and Surfaces. B: Biointerfaces. 2019. V. 174. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.10.051>
6. Laurent S., Dutz S., Häfeli U.O., Mahmoudi M. // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. V. 166. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.003>
7. Shaterabadi Z., Nabiyouni G., Soleymani M. // Progress Biophys. Mol. Biol. 2018. V. 133. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2017.10.001>
8. Hedayatnasab Z., Abnisa F., Daud W.M.A.W. // Mater. Design. 2017. V. 123. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.036>
9. Abenojar E.C., Wickramasinghe S., Bas-Concepcion J., Samia A.C.S. // Progress Natur. Sci.: Mater. Int. 2016. V. 26. P. 440. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.09.004>
10. Deatsch A.E., Evans B.A. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 354. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.006>
11. Noh S., Moon S.H., Shin T.-H., Lim Y., Cheon J. // Nano Today. 2017. V. 13. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.02.006>
12. Roca A.G., Gutiérrez L., Gavilán H., Brollo M.E.F., Veintemillas-Verdaguer S., del Puerto Morales M. // Adv. Drug Delivery Rev. 2018. V. 138. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.12.008>
13. Xie W., Guo Z., Gao F., Gao Q., Wang D., Liaw B., Cai Q., Sun X., Wang X., Zhao L. // Theranostics. 2018. V. 8. Iss. 12. P. 3284. <https://doi.org/10.7150/thno.25220>
14. Fatima H., Lee D.-W., Yun H. J., Kim K.-S. // RSC Adv. 2018. V. 8. Iss. 41. P. 22917. <https://doi.org/10.1039/c8ra02909a>
15. Khurshid H., Alonso J., Nemati Z., Phan M.H., Mukherjee P., Fdez-Gubieda M.L., Barandiaran J.M., Srikanth H. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 17A337. <https://doi.org/10.1063/1.4919250>

Efficiency of Heating Magnetite Nanoparticles with Different Surface Morphologies for Magnetic Hyperthermia

O. E. Polozhentsev^{1,*}, A. V. Soldatov¹

¹*The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

**e-mail: oepolozhentsev@sfnu.ru*

The magnetic and hyperthermia characteristics and the efficiency of heating in an alternating magnetic field of magnetite nanoparticles with different surface morphologies were investigated. Spherical, cubic and prolonged nanoparticles were synthesized by the solvothermal method using various precursors and stabilizers. The physicochemical and hyperthermia characteristics of the obtained nanoparticles were studied by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, vibration magnetometry, and magnetic hyperthermia. The average sizes of spherical, cubic, and prolonged nanoparticles were 18.5, 51.6 and 34.7 nm according to X-ray diffraction data and 23, 51.6 and 46.5×7.3 nm according to transmission electron microscopy data, respectively. Saturation magnetization varied from 51.5 emu/g for spherical nanoparticles up to 84 emu/g for cubic nanoparticles, and the coercive force varied from 7.8 to 52.5 Oe, respectively. The hyperthermia characteristics of magnetite nanoparticles of different morphology were determined, the intrinsic loss power $ILP = 2.72$ nHm²/kg for cubic nanoparticles and 1.54 nHm²/kg for spherical nanoparticles. The obtained magnetic nanoparticles of magnetite of different morphologies can be considered as potential candidates for heat mediators for local magnetic hyperthermia.

Keywords: magnetite nanoparticles, surface morphology, magnetic hyperthermia, magnetic characteristics, hyperthermia characteristics, specific absorption rate.