

PACS numbers: 61.46.Df, 81.07.Pr, 81.16.Dn, 82.33.Pt, 82.65.+r, 82.80.Pv, 87.85.Qr

Гадоліній-борвмісні наноккомпозити на основі магнетиту

Є. В. Пилипчук, А. Л. Петрановська, П. П. Горбик,
О. М. Кордубан*, А. А. Роговцов**, Ю. Б. Шевченко***

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

***Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна, 32/34,
03142 Київ, Україна*

****Інститут ядерних досліджень НАН України,
просп. Науки, 47,
03680, МСП, Київ, Україна*

Розроблено методики синтезу магнеточутливих наноструктур на основі нанокристалічного магнетиту, що містить гадоліній і бор. Методами атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою, рентгеноструктурного аналізу та Рентгенової фотоелектронної спектроскопії вивчено склад і структуру одержаних сполук. Встановлено, що внаслідок синтезу на поверхні нанорозмірних частинок магнетиту утворюється аморфна фаза борату гадолінію. Показано, що формування кристалічної фази $GdVO_3$ відбувається після відпалу при $950^\circ C$.

Разработаны методики синтеза магнеточувствительных наноструктур на основе нанокристаллического магнетита, содержащего гадолиний и бор. Методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, рентгеноструктурного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены состав и структура полученных соединений. Установлено, что в результате синтеза на поверхности наноразмерных частиц магнетита образуется аморфная фаза бората гадолиния. Показано, что формирование кристаллической фазы $GdVO_3$ происходит после отжига при $950^\circ C$.

Method for synthesis of magnetically sensitive nanostructures based on nanocrystalline magnetite containing gadolinium and boron is developed.

Composition and structure of the synthesized compounds are studied by the atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma, X-ray diffraction analysis, and X-ray photoelectron spectroscopy. As found, the synthesis on the surface of nanosized magnetite particles leads to formation an amorphous phase of gadolinium borate. The formation of $GdVO_3$ crystalline phase takes place after annealing at $950^\circ C$.

Ключові слова: наноструктури, магнетит, бор, гадоліній, неорганічні сцинтилятори, боронейтронозахватна терапія, нейтронозахватний агент.

(Отримано 21 листопада 2013 р.)

1. ВСТУП

Новітні дослідження в галузях створення та впровадження сучасних технологій ґрунтуються на застосуванні досягнень фізики, хімії, матеріалознавства та нанонауки.

Боратні матеріали на сьогодні широко застосовуються завдяки їх унікальним властивостям, наприклад, прозорості до вакуумного ультрафіолету, великій ширині забороненої зони, винятково високим оптичним порогам пошкодження.

Сцинтилятори — речовини, що мають здатність випромінювати світло при поглинанні йонізувального випромінювання (гамма-квантів, електронів, альфа-частинок і т.д.). Основне застосування сцинтиляторів — детектори ядерних випромінювань, детектори нейтронів [1].

Серед боратних люмінофорів одним з найкращих є активований європієм ітрій-гадолінієвий борат $(Y, Gd)VO_3:Eu^{3+}$. Він використовується для одержання первинного зображення червоного кольору в плазмових панелях. Також повідомляється про можливість досягнення 200% квантового виходу в люмінофорах типу $GdVO_3:Tb^{3+}$, Yb^{3+} з використанням Se^{3+} як кодопantu [2, 3].

Крім того, використання бору є ефективним у боронейтронозахватній терапії (БНЗТ), і його наявність у нейтронозахватному агенті (НЗА) одночасно з гадолінієм є додатковим активатором процесу нейтронозахватної терапії (НЗТ) [4, 5].

Нейтронозахватна терапія — сучасний бінарний метод променевої терапії тяжких захворювань. Ідея НЗТ полягає в селективному руйнуванні патологічної тканини за рахунок енергії реакцій захвату нейтронів атомними ядрами, зокрема, ізотопів ^{157}Gd , ^{10}B . Даний метод використовується для лікування неоперабельних форм пухлин головного мозку, медикаментозно-стійких та фотонно-стійких злоякісних новоутворень інших локалізацій [6]. Основний терапевтичний ефект при НЗТ обумовлюється продуктами реакції ядер бору та гадолінію з тепловими нейтронами. Ці елементи містяться в

складі хімічних сполук — нейтронозахватних агентів, що мають властивість селективно накопичуватись у патологічних тканинах.

Важливою властивістю ізотопу ^{10}B (переріз $\cong 3840$ барн) є велика імовірність перебігу ядерної реакції під дією теплових нейтронів з вивільненням α -частинки високої енергії:



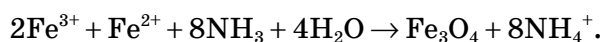
Перших два продукти реакції мають коротку довжину пробігу ($\cong 10$ мкм), тобто порівняну з розміром біологічної клітини. Отже, при опроміненні нейтронами більша частина енергії реакції виділяється саме в клітинах, де накопичений бор, тобто в патологічній тканині, руйнуючи саме їх.

Іншим елементом, сполуки якого можуть слугувати як НЗА, є гадоліній. Ізотоп ^{157}Gd має рекордний (255000 барн) переріз захоплення нейтронів і високий (98%) вихід конверсійних та Оже-електронів. Крім того, наявність гадолінію в НЗА розширює набір методів визначення вмісту і розподілу НЗА в біологічній тканині або рідині, що є необхідною умовою їх ефективного та безпечного використання. Використання комплексних сполук гадолінію призводить до затримки росту пухлини в 2–3 рази. Це пояснюється впливом високоенергетичних γ -фотонів і електронів внутрішньої конверсії [4]. Одна зі сполук гадолінію продемонструвала коефіцієнт розподілу $Q_{\text{Gd}} = \text{Gd}_{\text{intracellular}}/\text{Gd}_{\text{extracellular}} = 20$ і здатність 100% накопичуватися в ядрі клітини. Тому, створення Gd, B-вмісних магнеточутливих наноструктур є перспективним для застосування в нейтронозахватній терапії та в якості сцинтиляторів [5, 6].

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Найбільш поширений спосіб одержання наночастинок магнетиту — рідкофазний, в основу якого покладено процес співосадження солей дво- і тривалентного заліза водним розчином аміаку. Розмір одержуваних часток складає від 2 до 20 нм при середньому розмірі $\cong 7$ нм. У цій області розмірів частинки магнетиту при кімнатній температурі знаходяться в суперпарамагнетному стані. Вони характеризуються практично нульовою залишковою намагнетованістю (M_r). Така характеристика важлива для медико-біологічних застосувань, наприклад, при направленому транспорті лікарських препаратів по кровоносних судинах малого діаметра, в яких вкрай небажана агрегація частинок.

Синтез магнетиту. Синтез магнетиту виконували за реакцію співосадження розчинів солей дво- і тривалентного заліза:



Для дослідів використовували фракцію частинок магнетиту розміром 10–30 нм, яка відповідає однодоменному стану з питомою поверхнею $S = 105 \text{ м}^2/\text{г}$ (визначено за тепловою десорбцією аргону) [7].

Допування поверхні магнетиту боратом гадолінію. До суспензії магнетиту (0,7 г у 10 мл води) додавали 15 мл розчину сульфату гадолінію ($C = 0,02 \text{ г/мл}$) та 0,1 г ПЕГ. Перемішували 30 хв. при нагріванні до 80°C , після чого порціями доливали розчин тетраборату натрію (0,19 г у 15 мл води). Розчин ретельно перемішували при нагріванні 30 хв., після чого декантували за допомогою постійного магнету. Одержаний композит сушили на повітрі [8].

Рентгенова фотоелектронна спектроскопія (РФС) — метод вивчення поверхні матеріалу, валентного стану та концентрації атомів у поверхневому шарі. Визначення складу поверхні виконують шляхом порівняння одержаних даних $E_{\text{зв'язку}}$ з табличними. Енергія зв'язку є функцією хімічного оточення елемента, відповідно, використання сполук-стандартів дає можливість охарактеризувати валентний стан елементів, що досліджуються. Електрони, що детектуються в ході аналізу, випромінюються з глибини не більше 10 нм (енергія до 1500 еВ), тому метод придатний для аналізу саме поверхневого стану матеріалу.

Формула $I = nq$, де I — інтенсивність, n — кількість атомів, q — це добуток перерізу фотойонізації на сталу приладу, використовується для визначення відносної концентрації поверхневих атомів за інтенсивністю сигналу відповідного елемента.

Електронну структуру наночастинок досліджували на електронному спектрометрі ЕС-2402 з енергоаналізатором РНОIBOS-100 SPECS ($E \text{ MgK}_\alpha = 1253,6 \text{ еВ}$, $P = 200 \text{ Вт}$, $p = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Па}$). Спектрометр оснащений йонною гарматою IQE-11/35 і джерелом повільних електронів FG-15/40 для компенсації зарядів поверхні діелектриків.

Спектри Fe $2p_{3/2}$ -, Gd $4d$ -, V $1s$ -рівнів було розкладено на компоненти, їх ширина на половині висоти ΔE становила відповідно 2,1, 2,4 і 1,4 еВ. Розкладання виконувалося методом Гаусса–Ньютона. Площа компонентів визначалася після вирахування фону за методом Ширлі.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків магнетиту виконували на дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням мідного випромінювання анода та Ni-фільтра у відбитих променях і фокусуванні Рентгенових променів за Бреґгом–Брентано. Аналіз рентгенограм виконували за формулою Вульфа–Бреґґа:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

де λ — довжина хвилі, n — порядок дифракції (ціле число), d — міжплощинна відстань, θ — кут ковзання.

Ідентифікація зразків виконувалася за стандартними таблицями. Оброблення дифрактограм, корекція базової лінії (співвідно-

шення сигнал/фон), віднесення рефлексів та визначення розмірів кристалів за експериментальними дифрактограмами виконувалися з використанням бази АСТМ.

Середній розмір кристалітів Fe_3O_4 визначали за збільшенням ширини найбільш інтенсивної лінії (311) по відношенню до інструментальної за рівнянням Шеррера $d = k\alpha/\beta\cos\theta$ з використанням методу апроксимації профілю лінії з урахуванням її дублетності за автоматизованою методикою.

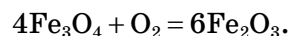
Атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою виконувалася на високошвидкісному атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно-зв'язаною плазмою SHIMADZU ICPE-9000. Чутливість і діапазон лінійності ICPE-9000 забезпечує визначення більшості елементів на рівні $(1-10)\cdot 10^{-6}$ і нижче при діапазоні лінійності 5–6 порядків. Температура спектрометра підтримується з точністю $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Тиск усередині спектрометра не більше 10 Па. Все це забезпечує найвищу стабільність навіть при тривалих вимірюваннях. Вертикально розташований мініпальник і аксіальне спостереження плазми забезпечують максимальну чутливість. Завдяки програмному забезпеченню, ICPE-9000 дозволяє надійно аналізувати проби навіть з великою кількістю елементів для аналізу, яких зазвичай використовують спектрометри послідовної дії з високою спектральною роздільною здатністю.

Зразки готували розчиненням наважок синтезованих наноконкомпозитів у 5М HCl.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Синтезований високодисперсний порошок чорного забарвлення за даними рентгенофазового аналізу являє собою магнетит Fe_3O_4 (рис. 1, крива 1), (JCPDS 19-629). Його питома поверхня, виміряна методом низькотемпературної десорбції аргону, складає $90 \text{ м}^2/\text{г}$, а середній розмір кристалітів Fe_3O_4 складає 10–12 нм. В [9] показано, що умова абсолютної однодоменності (однорідної намагнетованості при всіх значеннях перемагнетувального поля) частинок магнетиту при 300 К виконується при $d < 50$ нм. Отже, частинки дослідженого ансамблю розмірами 3–23 нм є абсолютно однодоменними.

Магнетит за нормальних умов хімічно стійкий, але при нагріванні на повітрі вище 450°C окиснюється до Fe_2O_3 :



Це можна прослідкувати із дифрактограм, одержаних після нагрівання нижче (рис. 1, крива 2) і вище вказаної температури. Після нагрівання при 530°C (рис. 1, криві 3–4) фаза магнетиту перетворюється у фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

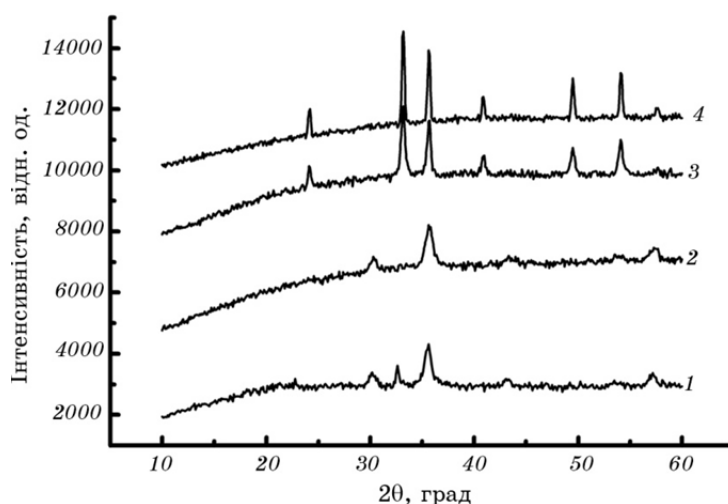
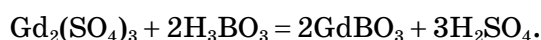
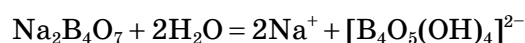


Рис. 1. Дифрактограми зразків: 1 — магнетиту, 2 — магнетиту після нагрівання при 330°C, 3 — при 530°C, 4 — при 1000°C.

Наноккомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GdVO}_3$ одержано шляхом модифікування поверхні магнетиту боратом гадолінію GdVO_3 , що утворюється внаслідок взаємодії йонів Gd^{3+} з гідратованим аніоном бору $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ з подальшим гідролізом у GdVO_3 .

При розчиненні тетраборату натрію у воді відбувається дисоціація солі з утворенням гідратованого аніона $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$. Гідратований тетраборат-йон має складну будову. Два атома бору знаходяться в тетраедричному оточенні (sp^3 -гібридизація атомних орбіталей) і ще два — в плоско-трикутному (sp^2 -гібридизація атомних орбіталей). При подальшій взаємодії з водою цей складний аніон перетворюється на чотири молекули $\text{B}(\text{OH})_3$.

Gd^{3+} , в свою чергу, взаємодіє з борною кислотою з утворенням борату гадолінію. Борат гадолінію має низьку розчинність у воді і осаджується на поверхні наночастинок магнетиту. Схема хімічної реакції, що відбувається в процесі синтезу:



Електронну структуру одержаного композита складу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GdVO}_3$ досліджено методом РФС.

РФ-спектри $\text{Gd}4d$ -рівня для зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GdVO}_3$ представлено на рис. 2. Піки з максимумами в області 143,2 еВ та 148,9 еВ належать внутрішнім рівням атомів гадолінію $\text{Gd}4d_{5/2}$ та $\text{Gd}4d_{3/2}$ відповідно.

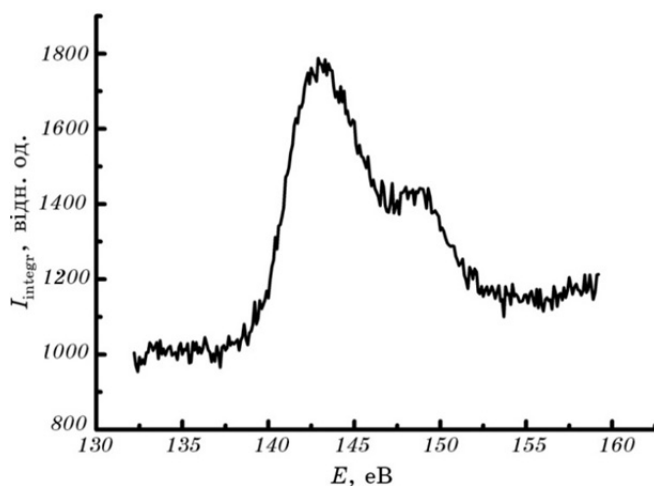


Рис. 2. РФ-спектри Gd4d-рівня для зразків Fe₃O₄/GdBO₃.

РФ-спектри B1s-рівня представлено на рис. 3. Інтенсивність сигналу бору невисока, що дозволяє ідентифікувати наявність бору, одночасно з неможливістю визначити в якому хімічному стані він знаходиться [10].

Рентгенофазовий аналіз показав, що внаслідок модифікування магнетиту боратом гадолінію на поверхні утворюється речовина в аморфному стані.

Для уникнення фазових перетворень магнетиту в нанокompозиті Fe₃O₄/GdBO₃ при нагріванні вище 550°C, досліджували фазу чисто-

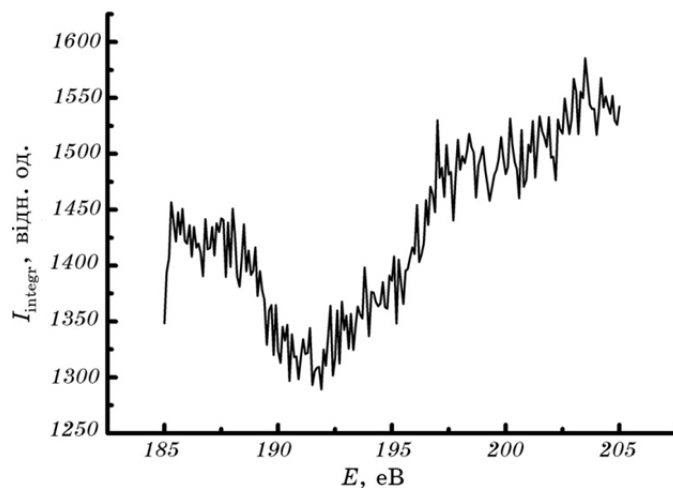


Рис. 3. РФ-спектри B1s-рівня для зразків Fe₃O₄/GdBO₃.

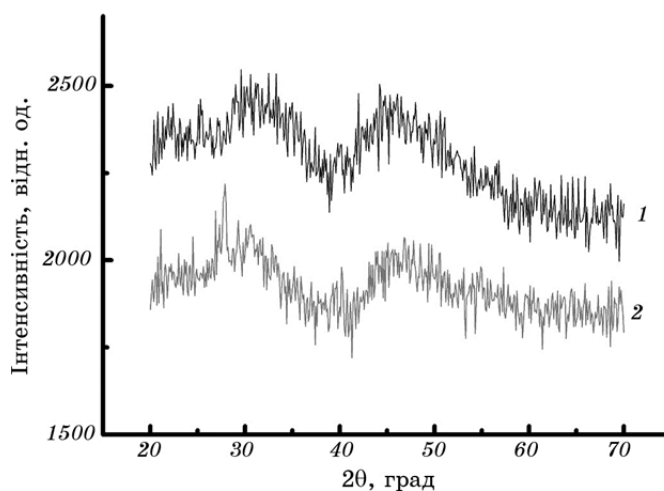


Рис. 4. Дифрактограми борату гадолінію, одержаного за нормальних умов (1) та після відпалу при 750°C (2).

го GdBO_3 без магнетиту.

Під час синтезу композита, борат гадолінію утворюється у вигляді аморфної фази, яка, навіть після відпалу при 750°C , залишається в аморфному стані та не ідентифікується в спектрах РФА (рис. 4).

Для надання ступеня кристалічності, достатнього для визначення методом РФА, зразки чистого GdBO_3 було пропалено при 950°C протягом 6 годин. Після пропалювання в зразку було ідентифіковано основну фазу GdBO_3 (рис. 5), яка відповідає JCPDS 13-0483, що

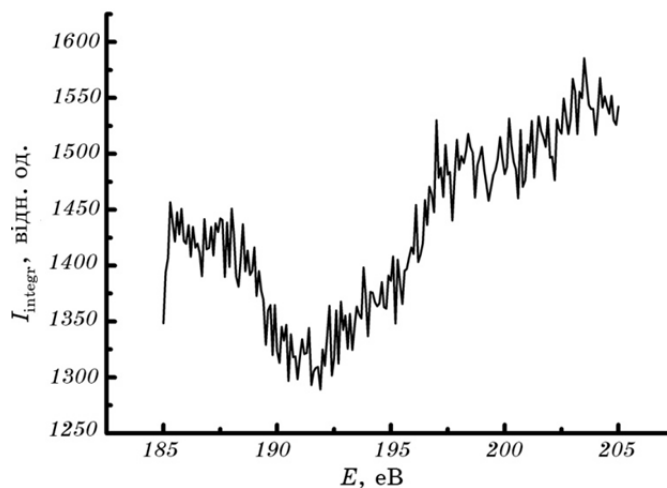


Рис. 5. Дифрактограма борату гадолінію, відпаленого при 950°C .

ТАБЛИЦЯ. Кількісний склад і співвідношення Fe/Gd/B в зразку Fe₃O₄/GdVO₃.

Елемент	Концентрація, мг/л	Довжина хвилі, нм	Масове співвідношення Fe/Gd/B
Fe	110	238,204	48/1/0,1
Gd	2,3	342,247	
B	0,26	249,678	

узгоджується з літературними даними [11].

Отже, при осадженні борату гадолінію на поверхні магнетиту за вказаних умов, утворюється фаза рентгеноаморфного GdVO₃. Кількісний аналіз елементного складу синтезованого нанокompозита виконували методом атомно-емісійної спектроскопії. Результати кількісного аналізу зразків представлено в таблиці.

Синтезовані нанокompозити можуть бути використані для створення нових типів високоефективних лікарських засобів для нейтронозахватної терапії з додатковими функціями магнетокерованої цілеспрямованої доставки до органів або клітин-мішеней, а також при гіпертермії, комбінованої Т1-, Т2-МРТ-діагностики і терапії в режимі реального часу [12, 13].

4. ВИСНОВКИ

Синтезовано та досліджено Gd/B-вмісні нанокompозити на основі нанорозмірного магнетиту. При модифікуванні магнетиту боратом гадолінію, на поверхні нанорозмірних частинок магнетиту утворюється аморфна фаза GdVO₃, яка перетворюється в кристалічну фазу після термічного оброблення при 950°C.

Наявність бору та гадолінію підтверджено методами РФС та РФА. Кількісні характеристики визначено за допомогою метода атомно-емісійної спектроскопії.

Розроблений метод добування магнетиту дозволяє одержати нанокompозит Fe₃O₄/GdVO₃, який може поєднувати функції неорганічного сцинтилятора та нейтронозахватного агента.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. C. Mansuy, J.-M. Nedelec, and R. Mahiou, *J. Mater. Chem.*, **14**: 3274 (2004).
2. Y. Wang, T. Endo, L. He, and Ch. Wu, *J. Crystal Growth*, **268**, Iss. 3–4: 568 (2004).
3. X. Y. Huang, D. C. Yu, and Q. Y. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **106**: 113521 (2009).
4. L. Stalpers, S. Kuipers, and C. Vroegindeweij, *Proc. 9th Intern. Symp. 'Neutron*

- Capture Therapy for Cancer* (Oct. 2–6, 2000, Osaka, Japan), p. 227.
5. T. Watanabe, H. Ichikawa, and Y. Fukumori, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **54**, No. 2: 119 (2002).
 6. П. П. Горбик, А. Л. Петрановская, М. П. Турелик, Н. В. Абрамов, С. П. Туранская, Е. В. Пилипчук, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лукьянова, А. П. Шпак, А. М. Кордубан, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **2**, № 4: 433 (2011).
 7. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, О. А. Васильєва, *Тимчасовий технологічний регламент на виробництво речовини «Магнетит У»*, Свідоцтво про реєстрацію авторського права № 46056 ТТР 03291669.012:2012 (Зареєстровано в державній службі інтелектуальної власності України 17.10.2012).
 8. П. П. Горбик, А. Л. Петрановская, Е. В. Пилипчук, Н. В. Абрамов, Е. И. Оранская, А. М. Кордубан, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **2**, № 4: 385 (2011).
 9. Н. В. Абрамов, П. П. Горбик, *Сб. научн. трудов «Поверхность»*, вып. 4 (19): 246 (2012).
 10. D. Briggs and M. Seach, *Practical and Surface Analysis by Auger and X-Ray. Photoelectron Spectroscopy* (Chichester: Wiley & Sons: 1983).
 11. В. И. Нефедов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений* (Москва: Химия: 1984).
 12. П. П. Горбик, А. Л. Петрановская, М. П. Турелик, Е. В. Пилипчук, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лукьянова, А. П. Шпак, А. М. Кордубан, В. В. Тришин, Ю. Б. Шевченко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, № 4: 749 (2010).
 13. П. П. Горбик, В. В. Туров, *Наноматериалы и нанокomпозиты в медицине, биологии, экологии* (Ред. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун) (Киев: Наукова думка: 2011).

REFERENCES

1. C. Mansuy, J.-M. Nedelec, and R. Mahiou, *J. Mater. Chem.*, **14**: 3274 (2004).
2. Y. Wang, T. Endo, L. He, and Ch. Wu, *J. Crystal Growth*, **268**, Iss. 3–4: 568 (2004).
3. X. Y. Huang, D. C. Yu, and Q. Y. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **106**: 113521 (2009).
4. L. Stalpers, S. Kuipers, and C. Vroegindeweyj, *Proc. 9th Intern. Symp. 'Neutron Capture Therapy for Cancer' (Oct. 2–6, 2000, Osaka, Japan)*, p. 227.
5. T. Watanabe, H. Ichikawa, and Y. Fukumori, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **54**, No. 2: 119 (2002).
6. P. P. Gorbik, A. L. Petranovskaya, M. P. Turelik, N. V. Abramov, S. P. Turanskaya, E. V. Pilipchuk, V. F. Chekhun, N. Yu. Luk'yanova, A. P. Shpak, and A. M. Korduban, *Khimiya, Fizyka ta Tehnologiya Poverkhni*, **2**, No. 4: 433 (2011) (in Russian).
7. P. P. Gorbik, M. V. Abramov, A. L. Petranovs'ka, M. P. Turelik, and O. A. Vasyl'eva, *Тимчасовий Технологічний Регламент на Виробництво Речовини «Магнетит У»*, Svidotstvo pro Reyeestratsiyu Avtors'kogo Prava No. 46056 TTR 03291669.012:2012 (Zareyestrovano v Derzhavniy Sluzhbi Intelektual'noyi Vlasnosti Ukrayiny 17.10.2012) (in Ukrainian).

8. P. P. Gorbik, E. V. Pilipchuk, N. V. Abramov, E. I. Oranskaya, and A. M. Korduban, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **2**, No. 4: 385 (2011) (in Russian).
9. N. V. Abramov and P. P. Gorbik, *Sb. Nauchn. Trudov 'Poverkhnost'*, Iss. 4 (19): 246 (2012) (in Russian).
10. D. Briggs and M. Seach, *Practical and Surface Analysis by Auger and X-Ray. Photoelectron Spectroscopy* (Chichester: Wiley & Sons: 1983).
11. V. I. Nefedov, *Rentgenoelektronnaya Spektroskopiya Khimicheskikh Soedineniy* (Moscow: Khimiya: 1984) (in Russian).
12. P. P. Gorbik, A. L. Petranovskaya, M. P. Turelik, E. V. Pilipchuk, V. F. Chekhun, N. Yu. Luk'yanova, A. P. Shpak, A. M. Korduban, V. V. Trishin, and Yu. B. Shevchenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, No. 4: 749 (2010) (in Russian).
13. P. P. Gorbik and V. V. Turov, *Nanomaterialy i Nanokompozity v Meditsine, Biologii, Ekologii* (Eds. A. P. Shpak and V. F. Chekhun) (Kiev: Naukova Dumka: 2011) (in Russian).