ADVANCED MAGNETOELECTRIC NANOGENERATOR: A NANOSCALE DEVICE FOR BIOMEDICAL, ENERGY HARVESTING AND ELECTROCATALYTIC APPLICATIONS

NANDAN M.

DEPARTMENT OF ELECTRICAL ENGINEERING
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
SEPTEMBER 2025

© Indian Institute of Technology Delhi (IITD), New Delhi, 2025

Advanced Magnetoelectric Nanogenerator: A Nanoscale Device for Biomedical, Energy Harvesting and Electrocatalytic Applications

by

Nandan M.

DEPARTMENT OF ELECTRICAL ENGINEERING

Submitted
In fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

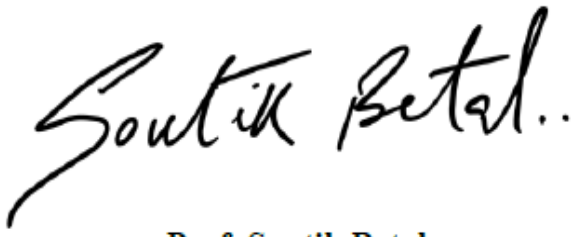
to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

September 2025

THESIS CERTIFICATE

This is to certify that the thesis titled Advanced Magnetoelectric Nanogenerator: **A Nanoscale Device for Biomedical, Energy Harvesting and Electrocatalytic Applications** submitted by **Nandan M. (2019EEZ8560)**, to the Indian Institute of Technology, Delhi, for the award of the degree of **Doctor of Philosophy (Ph.D.)**, is a bonafide record of the research work done by him under our supervision. The contents of this thesis, in full or in parts, have not been submitted to any other institution or University for the award of any degree or diploma.



Prof. Soutik Betal
Department of Electrical Engineering,
Indian Institute of Technology Delhi

Place: New Delhi

Date: 04.09.2025

ACKNOWLEDGEMENTS

In the culmination of this arduous and fulfilling intellectual journey, I find myself standing on the shoulders of giants, supported, uplifted, and inspired by the unwavering encouragement of countless individuals and institutions. Their visible and invisible contributions have not only enriched this thesis but also shaped the person and scholar I have become.

First and foremost, I express my deepest gratitude to my supervisor, Prof. Soutik Betal. Your boundless knowledge, steadfast guidance, and constant belief in my potential have been the compass steering me through the intricate labyrinth of research. Your passion for science, relentless pursuit of excellence, and thoughtful mentorship have been a constant source of inspiration. I am profoundly honored to be your first PhD student, and I will forever remain grateful that you entrusted me with laying the foundation of your remarkable research group. To my family, your unconditional love and support have been my anchor in the stormy seas of academia. I dedicate this thesis to my late father, Murali H. N., who was the backbone of my life and whose memory continues to guide me every day.

I am sincerely thankful to the esteemed members of my Student Research Committee: Prof. Dhiman Mallick, Prof. Amol Choudhary, and Prof. Neetu Singh. Your insightful feedback, critical perspectives, and rigorous evaluations have immensely strengthened the quality and clarity of this work. I gratefully acknowledge the Indian Institute of Technology Delhi for providing a nurturing, intellectually stimulating environment that fostered my academic and personal growth. The exceptional resources, libraries, and research infrastructure offered by the Department of Electrical Engineering and the broader institute have been vital to the development of this thesis. This journey would not have been possible without generous financial and infrastructural support from MHRD, National Research Facility, and Central Research Facility.

My heartfelt thanks go to Prof. Soumik Siddhanta for his unwavering support, words of appreciation, and enriching conversations that often extended beyond research into the realm of life itself. I also thank Prof. Neetu Singh, Prof. Shilpi Minocha, Prof. Sampa Saha, and Prof. Bijay Prakash Tripathi for allowing me to utilize their lab facilities, and Prof. Santanu Manna for his guidance and encouragement throughout my research. I am particularly thankful to Prof. P.K. Muduli for granting me the invaluable opportunity to work hands-on with the advanced AFM facility in the Department of Physics.

I am grateful to my junior, Shashank Bhushan Das, who has been an integral part of my PhD journey. Our numerous discussions, problem-solving sessions, and collaborative efforts have greatly contributed to this work, and I sincerely appreciate his dedication and companionship.

I would also like to extend my sincere gratitude to all my collaborators: Dr. Hemlata, Dr. Shubhadip Atta, Dr. Nadeem Tariq Beigh, Dr. Simran Rainu, Dr. Aishwarya Thattaru Thodikayil,

Prof. Suman Jain, Arti Sharma, Aastha Goel, Vinit Kumar Yadav, Dibyajyoti Mukherjee, Dr. Pankaj Pathak, Deeksha Patel, Shubham Sharma, Dr. Biswajit Mishra, Swayamprakash Biswal, Shubham Sharma, Deeksha Patel, Ankita and Monu Pandey. Your insights, sacrifices, and constant encouragement have been instrumental in shaping the direction and depth of this work.

I am deeply grateful to my friend and roommate, Harsh Vaid, whose unwavering support and companionship in the hostel stood by me during some of the most challenging times of my journey. His presence was a source of strength and comfort throughout.

To my friends and fellow scholars, thank you for your companionship, laughter, and shared resilience. Your presence made this journey not just bearable, but beautiful. A special note of appreciation goes to Dr. Aakanksha M., Soha Maqbool Bhat, Nilesh Sharma, Vishwanaathan B. L., Roshan Kumar, and all my lab mates, lab staff, and aides. Thank you for walking this path with me and making the experience so blissful. This thesis is the result of a collective endeavor, woven from threads of support, guidance, and inspiration offered by many. As I step into the next chapter of my academic and professional life, I carry with me the invaluable lessons, cherished relationships, and enduring memories born out of this extraordinary journey.

Nandan.M.

With regards,
Nandan Murali
Laboratory of Nanorobotics and Medical Devices (LNMD)
Electrical Engineering Department
Indian Institute of Technology Delhi, New Delhi, India.

Place: New Delhi Date:4/08/2025

ABSTRACT

Keywords: Magnetoelectric, Hollow nanosphere, Dye reduction, Anti-bacterial activity, Ultrasonic spray pyrolysis, Surface Charge Modulation, Off-axis electron holography, Cytocompatibility, Hybrid energy harvesters, wearable patch, flexible device, SERS, MIERS, DNA detection.

The rapid evolution of the Internet of Things (IoT), wearable electronics, and implantable biomedical devices has generated a critical demand for miniaturized, self-powered, and multifunctional systems. These systems must operate reliably even in remote or inaccessible environments. Central to this technological shift is the urgent need for nanoscale energy solutions that can overcome the limitations of conventional power sources. Magnetoelectric Nanogenerators (MENGs) have attracted significant attention among various emerging technologies. This is due to their unique ability to convert external magnetic fields into electrical energy through strain-mediated magnetoelectric coupling. The use of nano-sized particles in such devices is particularly compelling in modern science, offering advantageous properties for diverse applications, including biomedical research, energy harvesting, environmental pollution degradation, and sensing. Indeed, MENGs are experiencing increasing attention in the research community. A key advantage of MENGs is that, unlike electric fields, magnetic fields penetrate through the human body without substantial attenuation or disturbance. Utilizing the intrinsic ME effect, MENGs can effectively couple these wirelessly controlled magnetic fields to electric fields, a process crucial for activating intrinsic biological mechanisms. This capability eliminates the need for physical electrodes in many applications. Furthermore, by the Principle of Reciprocity, this fundamental linking allows for both the repairing and recording of mechanisms of attention at the cellular or molecular level.

Despite significant research, current bulk, thin-film, and multi-layer magnetoelectric (ME) devices face limitations in miniaturization due to their need for thick structures to achieve strong ME coupling. Furthermore, many designs require external poling, are fabricated from rigid ceramic and metallic materials, limiting mechanical flexibility, and demand high crystallinity for optimal performance, leading to prolonged processing times and complex manufacturing. These factors collectively hinder large-scale production and result in a low figure of merit (ME voltage coefficient, sensitivity, or power output), ultimately restricting their real-world applicability.

Our research introduces a high-crystalline material-based ME device designed to address and overcome the challenges associated with e-field-based poling. This proposed nano-scale device exhibits superior biocompatibility. It offers a high degree of flexibility, making it a single, versatile solution for wearable energy harvesting and wireless power transfer (WPT) applications. The developed device possesses the unique ability to provide remotely controlled energy stimulus, allowing for its activation in various versatile applications, including further advances in biomedical research, environmental remediation, energy harvesting, and ultra-trace detection.

This thesis reports the following significant findings:

1. Advanced nanofabrication techniques were employed to synthesize and characterize various types of magnetoelectric nanogenerators (MENGs), including core–shell nanostructures and nanorods embedded within hollow nanospheres. These were fabricated using the Pechini method and advanced ultrasonic spray pyrolysis, resulting in high crystalline, uniform morphology, and controlled size, as confirmed by HRTEM and XRD analyses. Further, elemental composition was confirmed using FESEM-EDX and XPS. Further, the magnetic nature of MENGs was confirmed using a Vibrating Sample Magnetometer and magnetic force microscopy. The piezo nature of

MENGs was investigated using Piezo force microscopy. Further, the magnetoelectric nature of the fabricated structures was studied using the ME-coupling system integrated with a Lock-in amplifier setup and a pico-scope. Also, we performed unique ME characterization using AFM by applying an in-situ magnetic field in KPFM mode and recorded the corresponding Electric potential $\left|E_{norm}\right|$ distribution on the surface of a single MENG.

2. The development of Magnetoelectric Nanocatalyst (MENC), featuring nanorods embedded within hollow nanospheres, for the catalytic breakdown of organic compounds. Fabricated via a single-step ultrasonic spray pyrolysis, these MENGs utilize dynamic electric dipole generation from a core-shell architecture. This unique nanoscale magnetoelectric device enables electrocatalysis-assisted water purification through advanced oxidation processes under a remotely applied magnetic field. Our study demonstrates an unprecedented 90% removal efficiency for synthetic dyes, attributed to surface redox reactions generating reactive oxygen species (ROS) like $O2^{\bullet-}$ and •OH. Antioxidant and trapping experiments confirmed ROS generation and elucidated the catalytic mechanism. Furthermore, MENCs achieved over 95% reduction in *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* within 90 minutes under a 20 mT, 1.9 kHz AC magnetic field, highlighting their broad applicability in environmental remediation.

3. The development of magnetoelectrically induced surface enhanced Raman signal amplification (MIERS) using advanced magnetoelectric nanostructure (AMEN), which comprises a nanorod embedded inside a hollow-nanosphere, and surface modified with plasmonic silver nanoparticles. Under magnetic field excitation (MFE), these ME nanostructures continuously transfer free charge carriers to the analyte via metallic nanoparticles, which results in chemical enhancement of the SERS intensity. Using in-situ atomic force microscopic measurements under MFE≈140mT, the ME behavior of a single nanostructure is revealed with peak-voltage generation of ~640 mV. Remarkably, MIERS facilitated detection of 4-nitrothiophenol down to nanomolar concentrations under MFE≈80mT. Furthermore, experimental validation of MIERS was performed through the highly sensitive detection of trace dye and bio-molecules.

4. The study of a highly efficient technique of magnetically controlled swift loading and release of doxorubicin (DOX) drug using magnetoelectric nanogenerator (MENG). Core-shell nanostructured MENG with a magnetostrictive core and a piezoelectric shell act as field-responsive nanocarriers and possess the capability of field-triggered drug release in a cancerous environment. Under the application of a magnetic field, MENGs generate a surface electric dipole via the strain-mediated ME effect. The capability of directional magnetic field-assisted modulation of the surface electrical dipole of MENG provides a mechanism to create/break ionic bonds with DOX molecules, which facilitates efficient drug attachment and on-demand, swift detachment of the drug at the targeted site. The magnetic field-assisted drug loading mechanism was minutely analyzed using spectrophotometry and Raman spectroscopy. The detailed time-dependent analysis of controlled drug release by MENG under unidirectional and rotating magnetic field excitation was conducted using field emission scanning electron microscopy,

energy dispersive X-ray, and atomic force microscopic measurements. In vitro experiments validate the cytocompatibility and magnetically assisted on-demand and swift DOX drug delivery by the MENG near MCF-7 breast cancer cells, which results in a significant enhancement of cancer cell killing efficiency. A state-of-the-art experiment was performed to visualize the nanoscale magnetoelectric effect of MENG using off-axis electron holography in the Lorentz condition. Additionally, we conducted in vivo cytotoxicity analysis of MENG using zebrafish models, evaluating both survival and hatching rates. Furthermore, we performed gene expression studies to assess potential molecular-level impacts, providing a comprehensive understanding of the biocompatibility and safety profile of MENG in biological systems.

5. In this work, a novel barium titanate–coated cobalt ferrite core–shell magnetoelectric nanoparticle and poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate–based wearable energy-harvesting patch for wireless power-transfer applications are proposed. The developed flexible patch offers easy fabrication and superior energy conversion efficiency from magnetic fields and mechanical motion to electricity, outperforming bulk and thin-film-based devices. This unique power-transfer capability of this device is achieved due to the crystalline nature of the fabricated nanoparticles, which is confirmed using X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy. This wearable patch can generate a high voltage of 560 mV when exposed to a 40 μT alternating magnetic field at the resonance frequency of 48.6 kHz. The hybrid mode of electric power generation is achieved by coupling bodily motion with the remotely applied alternating magnetic field (40 μT), which generates a higher electric potential of 860 mV and maximum power density of 0.458 mW cm^{-3} across a 10 kΩ load. The maximum magnetoelectric coefficient is recorded as 1300 mV cm^{-1} Oe^{-1}. The flexible nature and hybrid operation of the proposed device make it an efficient alternative for powering a wide range of wearable medical electronic devices. Furthermore, a wearable band (5cm×2.5cm) was fabricated, which generated a maximum peak age of 900 mV, 1.75mW/cm3 of voltage and power density respectively in multi-mode. Integrated with a Dickson charge pump, it produces a DC voltage of 1.6 V for external loads, demonstrating its potential in sensing and energy harvesting applications.

सार

कीवर्ड: मैग्नेटोइलेक्ट्रिक, खोखला नैनोस्फेयर, डाई रिडक्शन, एंटी-बैक्टीरियल एक्टिविटी, अल्ट्रासोनिक स्प्रे पायरोलिसिस, सरफेस चार्ज मॉड्यूलेशन, ऑफ-एक्सिस इलेक्ट्रॉन होलोग्राफी, साइटोकम्पैटिबिलिटी, हाइब्रिड एनर्जी हार्वेस्टर, पहनने योग्य पैच, लचीला उपकरण, SERS, MIERS, DNA डिटेक्शन।

इंटरनेट ऑफ थिंग्स (IoT), पहनने योग्य इलेक्ट्रॉनिक्स और इम्प्लांटेबल बायोमेडिकल डिवाइसों का तेजी से विकास ने लघु, स्व-संचालित और बहुक्रियाशील प्रणालियों के लिए एक महत्वपूर्ण मांग उत्पन्न की है। इन प्रणालियों को दूरस्थ या दुर्गम वातावरण में भी मज़बूती से काम करना चाहिए। इस तकनीकी बदलाव के लिए केंद्रीय नैनोस्केल ऊर्जा समाधानों की तत्काल आवश्यकता है जो पारंपरिक बिजली स्रोतों की सीमाओं को पार कर सकती है। मैग्नेटोइलेक्ट्रिक नैनोजेनरेटर्स (MENGs) ने विभिन्न उभरती प्रौद्योगिकियों के बीच महत्वपूर्ण ध्यान आकर्षित किया है। यह तनाव-मध्यस्थता वाले मैग्नेटोइलेक्ट्रिक युग्मन के माध्यम से बाहरी चुंबकीय क्षेत्रों को विद्युत ऊर्जा में बदलने की उनकी अद्वितीय क्षमता के कारण है। ऐसे उपकरणों में नैनो-आकार के कणों का उपयोग विशेष रूप से आधुनिक विज्ञान में सम्मोहक है, विभिन्न अनुप्रयोगों के लिए लाभप्रद गुणों की पेशकश करता है, जिसमें बायोमेडिकल अनुसंधान, ऊर्जा कटाई, पर्यावरण प्रदूषण में गिरावट और संवेदन शामिल हैं। वास्तव में, मेंग अनुसंधान समुदाय के भीतर तेजी से बढ़ते रुचि का अनुभव कर रहे हैं। MENGs का एक प्रमुख लाभ यह है कि, विद्युत क्षेत्रों के विपरीत, चुंबकीय क्षेत्र मानव शरीर के माध्यम से महत्वपूर्ण क्षीणन या गड़बड़ी के बिना प्रचार करते हैं। आंतरिक एमई प्रभाव का उपयोग करते हुए, मेंग प्रभावी रूप से इन वायरलेस रूप से नियंत्रित चुंबकीय क्षेत्रों को स्थानीय विद्युत क्षेत्रों में जोड़ा जा सकता है, आंतरिक जैविक तंत्र को सक्रिय करने के लिए एक प्रक्रिया महत्वपूर्ण है। यह क्षमता कई अनुप्रयोगों में भौतिक इलेक्ट्रोड की आवश्यकता को समाप्त करती है। इसके अलावा, पारस्परिकता के सिद्धांत द्वारा, यह मौलिक कनेक्शन सेलुलर या आणविक स्तर पर ब्याज के तंत्र की मरम्मत (लेखन/उत्तेजक) और रिकॉर्डिंग (वापस पढ़ने) दोनों के लिए अनुमति देता है।

महत्वपूर्ण शोध के बावजूद, वर्तमान थोक, पतली-फिल्म, और मल्टी-लेयर मैग्नेटोइलेक्ट्रिक (एमई) डिवाइसों को लघु संरचनाओं की आवश्यकता के कारण मिनीटायराइजेशन में सीमाओं का सामना करना पड़ता है, जो मजबूत एमई युग्मन को प्राप्त करने के लिए। इसके अलावा, कई डिजाइनों को बाहरी पोलिंग की आवश्यकता होती है, कठोर सिरेमिक और धातु सामग्री से गढ़े जाते हैं, यांत्रिक लचीलेपन को सीमित करते हैं, और इष्टतम प्रदर्शन के लिए उच्च क्रिस्टलीयता की मांग करते हैं, जिससे लंबे समय तक प्रसंस्करण समय और जटिल विनिर्माण होता है। ये कारक सामूहिक रूप से बड़े पैमाने पर उत्पादन में बाधा डालते हैं और परिणामस्वरूप योग्यता (एमई वोल्टेज गुणांक, संवेदनशीलता, या बिजली उत्पादन) के कम आंकड़े में परिणाम करते हैं, अंततः उनकी वास्तविक दुनिया की प्रयोज्यता को प्रतिबंधित करते हैं।

हमारा शोध ई-फील्ड-आधारित पोलिंग से जुड़ी चुनौतियों को संबोधित करने और दूर करने के लिए डिज़ाइन किए गए एक उच्च-क्रिस्टलीय सामग्री-आधारित एमई डिवाइस का परिचय देता है। यह प्रस्तावित नैनो-स्केल डिवाइस बेहतर बायोकंपैटिबिलिटी प्रदर्शित करता है। यह उच्च स्तर की लचीलापन प्रदान करता है, जिससे यह पहनने योग्य ऊर्जा कटाई और

वायरलेस पावर ट्रांसफर (WPT) अनुप्रयोगों के लिए एकल, बहुमुखी समाधान बन जाता है। विकसित उपकरण में दूर से नियंत्रित ऊर्जा उत्तेजना प्रदान करने की अद्वितीय क्षमता होती है, जो विभिन्न बहुमुखी अनुप्रयोगों में इसकी सक्रियता की अनुमति देता है, जिसमें बायोमेडिकल अनुसंधान, पर्यावरणीय उपचार, ऊर्जा कटाई और अल्ट्रा-ट्रेस डिटेक्शन में आगे की प्रगति शामिल है।

यह थीसिस निम्नलिखित महत्वपूर्ण निष्कर्षों की रिपोर्ट करता है:

1. उन्नत नैनोफाइब्रिकेशन तकनीकों को विभिन्न प्रकार के मैग्नेटोइलेक्ट्रिक नैनोजेनरेटर्स (MENG) को संश्लेषित और चिह्नित करने के लिए नियोजित किया गया था, जिसमें कोर -शेल नैनोस्ट्रक्चर और नैनोरोड्स शामिल हैं जो खोखले नैनोस्फेयर के भीतर एम्बेडेड हैं। ये पेचीनी विधि और उन्नत अल्ट्रासोनिक स्प्रे पायरोलिसिस का उपयोग करके गढ़े गए थे, जिसके परिणामस्वरूप उच्च क्रिस्टलीय, समान आकृति विज्ञान और नियंत्रित आकार, जैसा कि एचआरटीईएम और एक्सआरडी विश्लेषण द्वारा पुष्टि की गई थी। इसके अलावा, FESEM-EDX और XPS का उपयोग करके मौलिक रचना की पुष्टि की गई थी। इसके अलावा, मेंग की चुंबकीय प्रकृति की पुष्टि एक कंपन नमूना मैग्नेटोमीटर और चुंबकीय बल माइक्रोस्कोपी का उपयोग करके की गई थी। Piezo बल माइक्रोस्कोपी का उपयोग करके mengs की पीजो प्रकृति की जांच की गई थी। इसके अलावा, गढ़े हुए संरचनाओं की मैग्नेटोइलेक्ट्रिक प्रकृति का अध्ययन एमई-कपलिंग सिस्टम का उपयोग करके किया गया था, जो एक लॉक-इन एम्पलीफायर सेटअप और एक पिको-स्कोप के साथ एकीकृत किया गया था। इसके अलावा, हमने KPFM मोड में एक इन-सीटू चुंबकीय क्षेत्र को लागू करके AFM का उपयोग करके अद्वितीय ME लक्षण वर्णन किया और एक एकल मेंग की सतह पर संबंधित विद्युत क्षमता | enorm | distribution को दर्ज किया।
2. मैग्नेटोइलेक्ट्रिक नैनोकैटलिस्ट (MENC) का विकास, कार्बनिक यौगिकों के उत्प्रेरक टूटने के लिए, खोखले नैनोस्फेयर के भीतर एम्बेडेड नैनोरोड्स की विशेषता है। एक एकल-चरण अल्ट्रासोनिक स्प्रे पायरोलिसिस के माध्यम से गढ़ा गया, ये मेंग कोर-शेल वास्तुकला से गतिशील इलेक्ट्रिक द्विध्रुवीय पीढ़ी का उपयोग करते हैं। यह अद्वितीय नैनोस्केल मैग्नेटोइलेक्ट्रिक डिवाइस एक दूर से लागू चुंबकीय क्षेत्र के तहत उन्नत ऑक्सीकरण प्रक्रियाओं के माध्यम से इलेक्ट्रोकैटलिसिस-सहायता प्राप्त जल शोधन को सक्षम बनाता है। हमारा अध्ययन सिंथेटिक रंजक के लिए एक अभूतपूर्व 90% हटाने की दक्षता को प्रदर्शित करता है, जो कि O2 • - और • OH की तरह प्रतिक्रियाशील ऑक्सीजन प्रजातियों (ROS) को उत्पन्न करने वाली सतह रेडॉक्स प्रतिक्रियाओं के लिए जिम्मेदार है। एंटीऑक्सिडेंट और ट्रैपिंग प्रयोगों ने आरओएस पीढ़ी की पुष्टि की और उत्प्रेरक तंत्र को स्पष्ट किया। इसके अलावा, MENCS ने Escherichia Coli और Staphylococcus Aureus में 90 मिनट के भीतर 20 mt, 1.9 kHz ac चुंबकीय क्षेत्र में 95% से अधिक की कमी हासिल की, जो पर्यावरणीय उपचार में उनकी व्यापक प्रयोज्यता को उजागर करती है।
3. उन्नत मैग्नेटोइलेक्ट्रिक नैनोस्ट्रक्चर (एमेन) का उपयोग करके मैग्नेटोइलेक्ट्रिक रूप से प्रेरित सतह ने रमन सिग्नल प्रवर्धन (एमआईईआर) को बढ़ाया, जिसमें एक खोखले-नैनोस्फीयर के अंदर एक नैनोरोड एम्बेडेड शामिल है, और सतह को प्लास्मोनिक सिल्वर नैनोकणों के साथ संशोधित किया गया है। चुंबकीय क्षेत्र उत्तेजना (MFE) के तहत, ये ME नैनोस्ट्रक्चर लगातार धातु के नैनोकणों के माध्यम से विश्लेषण के लिए मुक्त चार्ज वाहक को स्थानांतरित करते हैं,

जिसके परिणामस्वरूप SERS तीव्रता का रासायनिक वृद्धि होती है। MFE ,140MT के तहत इन-सीटू परमाणु बल सूक्ष्म माप का उपयोग करते हुए, एक एकल नैनोस्ट्रक्चर का ME व्यवहार ~ 640 mV की पीक-वोल्टेज पीढ़ी के साथ प्रकट होता है। उल्लेखनीय रूप से, Miers ने mfee80mt के तहत नैनोमोलर सांद्रता के लिए 4-नाइट्रोथियोफेनॉल का पता लगाने की सुविधा प्रदान की। इसके अलावा, ट्रेस डाई और बायो-मॉलिक्यूल्स के अत्यधिक संवेदनशील पहचान के माध्यम से मियर्स के प्रयोगात्मक सत्यापन का प्रदर्शन किया गया था।

4. चुंबकत्व रूप से नियंत्रित स्विफ्ट लोडिंग और मैग्नेटोइलेक्ट्रिक नैनोजेनरेटर (मेंग) का उपयोग करके डॉक्सोरूबिसिन (डीओएक्स) दवा की एक अत्यधिक कुशल तकनीक का अध्ययन। एक मैग्नेटोस्ट्रिक्टिव कोर और एक पीज़ोइलेक्ट्रिक शेल के साथ कोर-शेल नैनोस्ट्रक्चर मेंग क्षेत्र-उत्तरदायी नैनोकैरियर्स के रूप में कार्य करते हैं और कैंसर के वातावरण में क्षेत्र-ट्रिगर दवा जारी करने की क्षमता रखते हैं। स्ट्रेन-मध्यस्थता वाले मैग्नेटोइलेक्ट्रिक प्रभाव के कारण चुंबकीय क्षेत्र के अधीन होने पर MENG एक सतह इलेक्ट्रिक द्विध्रुवीय उत्पन्न करता है। MENG की सतह विद्युत द्विध्रुवीय द्विध्रुवीय द्विध्रुवीय द्विध्रुवीय द्विध्रुवीय रूप से दिशात्मक चुंबकीय क्षेत्र-सहायता प्राप्त मॉड्यूलेशन की क्षमता DOX अणुओं के साथ आयनिक बॉन्ड बनाने/तोड़ने के लिए एक तंत्र प्रदान करती है, जो कुशल दवा लगाव और ऑन-डिमांड, लक्षित स्थल पर दवा की तेज टुकड़ी की सुविधा प्रदान करती है। चुंबकीय क्षेत्र-सहायता प्राप्त दवा लोडिंग तंत्र को स्पेक्ट्रोफोटोमेट्री और रमन स्पेक्ट्रोस्कोपी का उपयोग करके न्यूनतम विश्लेषण किया गया था। एकतरफा और घूर्णन चुंबकीय क्षेत्र उत्तेजना के तहत मेंग द्वारा नियंत्रित दवा रिलीज का विस्तृत समय-निर्भर विश्लेषण क्षेत्र उत्सर्जन स्कैनिंग इलेक्ट्रॉन माइक्रोस्कोपी, ऊर्जा फैलाव एक्स-रे और परमाणु बल सूक्ष्म माप का उपयोग करके आयोजित किया गया था। इन विट्रो प्रयोगों में MCF-7 स्तन कैंसर कोशिकाओं के पास MENG द्वारा साइटोकंपैटिबिलिटी को मान्य किया जाता है और चुंबकीय रूप से ऑन-डिमांड और स्विफ्ट DOX ड्रग डिलीवरी की सहायता की जाती है, जिसके परिणामस्वरूप कैंसर सेल किलिंग दक्षता की एक महत्वपूर्ण वृद्धि होती है। नैनोस्केल मैग्नेटोइलेक्ट्री की कल्पना करने के लिए एक अत्याधुनिक प्रयोग किया गया था

5. 5। इस काम में, एक उपन्यास बेरियम टाइटानेट-कोबाल्ट फेराइट कोर-शेल मैग्नेटोइलेक्ट्रिक नैनोपार्टिकल और पॉली (3,4-एथिलेन्डिऑक्सिओथियोफीन): पॉलीस्टायरीन सल्फोनेट-आधारित पहनने योग्य ऊर्जा-कटाई पैच वायरलेस पावर-ट्रांसफर अनुप्रयोगों के लिए प्रस्तावित हैं। विकसित लचीले पैच में थोक या पतले-फिल्म-आधारित उपकरणों की तुलना में चुंबकीय क्षेत्र और यांत्रिक गति से विद्युत क्षेत्र में निर्माण और उच्च दक्षता वाले ऊर्जा रूपांतरण क्षमता की एक अनूठी आसानी होती है। इस उपकरण की यह अनूठी शक्ति-हस्तांतरण क्षमता गढ़े हुए नैनोकणों की क्रिस्टलीय प्रकृति के कारण प्राप्त की जाती है, जिसे एक्स-रे विवर्तन और उच्च-रिज़ॉल्यूशन ट्रांसमिशन इलेक्ट्रॉन माइक्रोस्कोपी का उपयोग करके पुष्टि की जाती है। यह पहनने योग्य पैच 48.6 kHz की अनुनाद आवृत्ति पर 40 μT वैकल्पिक चुंबकीय क्षेत्र के संपर्क में आने पर 560 mV का एक उच्च वोल्टेज उत्पन्न कर सकता है। इलेक्ट्रिक पावर जनरेशन का हाइब्रिड मोड को दूर से लागू वैकल्पिक चुंबकीय क्षेत्र (40 μT) के साथ शारीरिक गति को युग्मित करके प्राप्त किया जाता है, जिसके परिणामस्वरूप 860 mV की उच्च विद्युत क्षमता और 10 kω लोड में 0.458 mW सेमी

3 की अधिकतम बिजली घनत्व होता है। अधिकतम मैग्नेटोइलेक्ट्रिक गुणांक को 1300 mV cm o 1 Oe - 1 के रूप में दर्ज किया गया है। प्रस्तावित डिवाइस की लचीली प्रकृति और हाइब्रिड संचालन इसे पहनने योग्य चिकित्सा इलेक्ट्रॉनिक उपकरणों की एक विस्तृत श्रृंखला को शक्ति देने के लिए एक कुशल विकल्प बनाते हैं। इसके अलावा, एक पहनने योग्य बैंड (5 सेमी × 2.5 सेमी) गढ़ा गया था, जिसने मल्टी-मोड में क्रमशः 900 एमवी, 1.75 mW/सेमी 3 वोल्टेज और बिजली घनत्व की अधिकतम शिखर आयु उत्पन्न की। एक डिकसन चार्ज पंप के साथ एकीकृत, यह बाहरी भार के लिए 1.6 वी का डीसी वोल्टेज का उत्पादन करता है, जो संवेदन और ऊर्जा कटाई अनुप्रयोगों में इसकी क्षमता का प्रदर्शन करता है।

TABLE OF CONTENTS

THESIS CERTIFICATE ..... **i**

ACKNOWLEDGEMENTS ..... **ii**

ABSTRACT ..... **iv**

TABLE OF CONTENTS ..... **xi**

LIST OF FIGURES ..... **xiii**

LIST OF TABLES ..... **xvii**

ABBREVIATIONS ..... **xviii**

NOTATIONS ..... **xxi**

1. INTRODUCTION **1**

1.1 Background **1**

1.2 Research Motivation **2**

1.3 ME effects in multi-scale devices **5**

1.3.1 ME-based bulk composites for biomedical applications 5

1.3.2 ME-based thin film devices 8

1.3.3 ME-based Laminate Composites 10

1.3.4 ME-based advanced nanostructures for biomedical applications 12

1.3.5 ME-based advanced nanostructures for energy applications 17

1.4 Thesis Objective **22**

1.5 Chapter-Wise Thesis Plan **23**

1.6 References **26**

2. **Nanorod inside hollow-nanosphere structured Magnetoelectric nanocatalyst for remotely controlled electrocatalysis assisted Environmental Remediation** **32**

2.1 Introduction **32**

2.2 Experimental details **35**

2.3 Results and discussion **40**

2.3 Enhanced Catalytic Degradation of Rhodamine 6G Using MENC 46
2.4 Reaction Intermediate Trapping Experiments Using Scavengers and Reusability of MENC 50
2.5 Anti-bacterial effects of MENC 51
2.6 Antioxidant properties of MENC 60
2.7 Conclusion 63
2.8 References 64

3. Magnetoelectrically Amplified SERS Using Advanced Nanostructure 70

3.1 Introduction 70
3.2 Materials and methods 72
3.3 Results and discussion 74
3.4 Raman, SERS, and MIERS spectra, and concentration-dependent studies of 4-NTP 80
3.5 MIERS mechanism using UV-Vis Absorption measurements 83
3.6 XPS analysis of Ag–AMENs 83
3.7 Comparative MIERS spectra of organic pollutants 84
3.6 Comparative MIERS spectra of biomolecules 87
3.7 Summary 89
3.8 References 90

4.Remotely Controlled Surface Charge Modulation of Magnetoelectric Nanogenerators for Swift and Efficient Drug Delivery 94

4.1 Introduction 94
4.2 Experimental Section 97
4.3 Schematic representation of efficient drug loading and on-demand release 104
4.4 Microstructure and nanoscale magnetoelectric property analysis of MENG 106
4.5 Raman Spectroscopic Analysis of Drug Conjugation on the MENG Surface 111
4.6 FTIR Analysis of Drug Conjugation on the MENG Surface 113
4.7 FESEM-EDX Analysis for Drug Loading and Release Kinetics 114
4.8 AFM Analysis of Drug Release Using a Unidirectional and Rotating Magnetic Field 117
4.9 Percentage BSA Absorption and *In Vitro* Cytocompatibility Studies 119
4.10 *In Vitro* Anticancer Activity of DOX-GMO@MENG-H 122
4.11 *In vivo* toxicity assessment of MENG using the Zebrafish model 124
4.12 Conclusions 129
4.12 References 131

5.Magnetoelectric Core-Shell Nanoparticle–Based Wearable Hybrid Energy Harvesters for Biomedical Applications 137

5.1 Introduction 137
5.2 Experimental Section 139
5.3 Material characterization 140
5.4 CSMENP ME-Based Flexible Patch Fabrication 144
5.5 Electrical Characterization of CSMENP 145

5.6 A System Level Integration of Wearable and Flexible Magnetoelectric Nanogenerator for Efficient Energy Harvesting..... 149
5.7 Conclusions..... 152
5.8 References..... 153

6.Conclusion and discussion..... 158

Future Work..... 160

List of Publications..... 161

Biodata..... 164

LIST OF FIGURES

Figure No.	Caption	Page No.
1.1	Heckmann diagram representing external stimuli (electric field E, magnetic field H, and stress σ) along with material responses (polarization P, magnetization M, and strain ε), highlighting the corresponding coupling mechanisms	2
1.2	ME-based bulk composites	7
1.3	ME-based thin film devices	10
1.4	ME-based laminate composites	12
1.5	ME-based advanced nanostructures for biomedical applications	16
1.6	ME-based advanced nanostructures for energy applications	21
1.7	Overview of the various applications	26
2.1	Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique: test setup fabrication of advanced nanostructures	36
2.2	Microstructure and crystallinity analysis of MENCs	42
2.3	Size distribution histograms of the MENC	43
2.4	Chemical composition, oxidation states, magnetic, ME, and optical properties	46
2.5	UV–Vis analysis of MENCs-assisted degradation of RhB 6G	49
2.6	Catalytic degradation of RhB 6G using MENC under magnetic fields	51
2.7	Bacterial killing mechanism with/without RAMF	53
2.8	Cell viability and Quantitative Assessment of MENC	54
2.9	Fluorescence live/dead staining images for *E. coli* and *S. aureus*	56
2.10	FESEM of live/dead bacteria images under RAMF	58
2.11	ROS assay using DCFH-DA	59
2.12	Antioxidant activity via DPPH and ABTS	61
3.1	Schematic of the MIERS mechanism	72

Figure No.	Caption	Page No.
3.2	Structural and phase analysis of AMENs	76
3.3	XPS of AMENs	72
3.4	Magnetic, piezo, and ME measurements	80
3.5	MIERS and concentration-dependent study	82
3.6	UV-Vis Spectroscopy Analysis	83
3.7	XPS of Ag-AMENs	84
3.8	SERS vs. MIERS under different enhancement conditions	86
3.9	SERS and MIERS comparison for biomolecules (Uric acid, DNA, Lysozyme)	89
4.1	Fabrication process of MENG using the Pechini method	98
4.2	Schematic of controllable drug loading and release with MENG	105
4.3	Microstructure, phase, ME, magnetic, and AFM analysis	110
4.4	Raman of DOX conjugation on GMO@MENG under HDC	112
4.5	FTIR Spectra of MENG variations	114
4.6	FESEM-EDX for Drug Kinetics	116
4.7	AFM Analysis of Drug Release	119
4.8	BSA adsorption assay over 24h	120
4.9	GMO@MENG stability in PBS and FBS	121
4.10	DOX loading/release and anticancer activity assays (MTT, live/dead)	123
4.11	IC50 value calculation	124
4.12	Uptake and biodistribution in zebrafish embryos and larvae	126
4.13	(a) Survival, (b) Hatching, (c–d) Gene expression in zebrafish	129
5.1	Fabrication steps of CSMENPs	139

Figure No.	Caption	Page No.
5.2	Material characterization (XRD, HRTEM, SAED, FESEM, EDX)	142
5.3	Magnetic and piezoelectric behavior of CSMENP	144
5.4	(a) Fabrication flow, (b) Optical image of flexible patch	145
5.5	Output voltage from the ME energy harvester	147
5.6	Hybrid response of the fabricated patch	148
5.7	Voltage and current response of the ME-based energy harvester	149
5.8	Fabrication process of flexible wearable MENG band	150
5.9	Performance of wearable MENG band (voltage, frequency, charge pump)	151

LIST OF TABLES

Table No.	Title	Page No.
Table 1	Comparison of various catalysts reported in the literature, including their activation mechanisms, applied magnetic field strengths, target pollutants, and corresponding degradation efficiencies	62
Table 2	Comparative table of state-of-the-art flexible energy harvesters	151

ABBREVIATIONS

4-NTP	4-Nitrothiophenol
ABTS	2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)
AC	Alternating Current
AFM	Atomic Force Microscopy
AgNPs	Silver Nanoparticles
AMEN	Advanced Shaped Magnetoelectric Nanostructures
AOPs	Advanced Oxidation Processes
BTO	Barium Titanate
CFO	Cobalt Ferrite
CFU mL^{-1}	Colony-Forming Units per Milliliter
CM	Chemical Mechanism
CSMENP	Core-Shell Magnetoelectric Nanoparticle
DC	Direct Current
DCFH-DA	Dichlorofluorescein Diacetate
DMEM	Dulbecco's Modified Eagle's Medium
DNA	Deoxyribonucleic Acid
DOX	Doxorubicin
DLS	Dynamic Light Scattering
DPBS	Dulbecco's Phosphate-Buffered Saline
DPPH	1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl Assay
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EM	Electromagnetic Mechanism
E_{norm}	Electric Potential

FDA	Fluorescein Diacetate
FBS	Fetal Bovine Serum
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
FTIR	Fourier Transfor m Infrared Spectroscopy
GMO	Glyceryl Monooleate
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
KPFM	Kelvin Probe Force Microscopy
LIA	Lock-in Amplifier
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance
MB	Methylene Blue
MENG	Magnetoelectric Nanogenerator
MENC	Magnetoelectric Nanocatalyst
MFE	Magnetic Field Excitation
MFM	Magnetic Force Microscopy
MIERS	Magnetoelectrically Induced Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Amplification
MTT	3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide
OEH	Off-Axis Electron Holography
PCA	Principal Component Analysis
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Polystyrene Sulfonate
PET	Polyethylene Terephthalate Sheet
PI	Propidium Iodide
PL	Photoluminescence
PFM	Piezo Force Microscopy
PVA	Polyvinyl Alcohol

RAMF	Remotely Applied Alternating Magnetic Field
RhB-6G	Rhodamine 6G
ROS	Reactive Oxygen Species
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SERS	Surface-Enhanced Raman Spectroscopy
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
ThT	Thioflavin T
USP	Ultrasonic Spray Pyrolysis
WPT	Wireless Power Transfer
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction

NOTATIONS

Notation	Description
α_E	Magnetoelectric Coefficient
B_{AC}	AC Magnetic Field
B_{DC}	DC Magnetic Field
d_g	The gap between the two contacts
δ_s	Total Electric Polar Charge
ε_o	Permittivity of Vacuum
ε_r	Permittivity of the Material
H_c	Coercivity
M_r	Remnant Magnetization
M_s	Saturation Magnetization
P_{ME}	Output Power
P_{HYB}	Hybrid Power
V_{ME}	Output Voltage
V_{HYB}	Hybrid Voltage

Chapter 1

1. INTRODUCTION

1.1 Background

The magnetoelectric (ME) effect refers to the phenomenon in which the application of a magnetic field induces electric polarization, enabling the sensing of minute magnetic fields through an electrical response [1,2]. Broadly, magnetoelectricity describes the coupling between magnetic and electric fields in certain materials. Specifically, the direct ME effect involves the induction of electric polarization by an applied magnetic field [3]. The converse ME effect involves the induction of magnetization by an applied electric field [4]. The Heckmann diagram (Figure 1.1) schematically illustrates the external stimuli, including stress (σ), electric field (E), and magnetic field (H), which are coupled to material responses such as strain (ε), polarization (P), and magnetization (M). These couplings are governed by parameters including electric susceptibility (χ_E), magnetic susceptibility (χ_E), compliance tensor (S), the piezoelectric coefficient (d), and the magnetoelectric coefficient (α) [5]. For ME materials, the most relevant pathway is the strain-mediated coupling, i.e., an applied magnetic field (either AC or DC) excites the magnetostrictive phase, generating internal stress and strain. This strain is transferred across the interface to the piezoelectric (or ferroelectric) phase, where it induces a change in electric polarization. In this way, a magnetic input is effectively converted into an electric output. This indirect but controllable mechanism differentiates ME composites from conventional magnetic materials, which respond only through magnetization [6]. This strain-mediated coupling is the key mechanism used in this thesis, where the H → σ/ε → P pathway is applied to develop different practical applications. The ME effect was first theoretically postulated in 1894 [7] and experimentally confirmed in 1960 using chromium oxide (Cr_2O_3) [8]. Interestingly, Cr_2O_3 itself exhibits neither spontaneous polarization nor magnetization; however, magnetic and electric fields can independently induce electric polarization and magnetization, respectively [8]. Magnetoelectric effects have been observed in single-phase multiferroic materials that inherently possess multiple ferroic orders, such as ferroelectricity and ferromagnetism [9]. Composite heterostructures, where separate magnetostrictive and piezoelectric phases are combined to enhance ME coupling through