

سنتز نانو ذرات اکسید آهن و بررسی اثر غلظت نانو ذرات در هایپرترمیای مغناطیسی

احمد رضا یاسمیان *

مربی، دانشکده فنی شهید رجایی کاشان، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، اصفهان، ایران

تاریخ پذیرش نهایی: 1397/09/10

تاریخ دریافت مقاله: 1397/06/12

چکیده

در پژوهش حاضر، اثر غلظت فروفلوئید حاصل از حل شدن نانو ذرات اکسید آهن در اتیلن گلیکول بر روی اندازه‌گیری‌های هایپرترمیای مغناطیسی بررسی شده است. نانو ذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) با روش شیمیایی هم‌رسوبی در دمای 80 درجه سلسیوس سنتز شدند. این سنتز در اتمسفر هوا و بدون حضور سورفکتانت با پیش‌ماده‌های نمک 2 و 3 ظرفیتی آهن کلراید انجام شد. اندازه، ساختار و خواص مغناطیسی این نانو ذرات توسط آنالیزهای XRD, FESEM, و VSM مورد مطالعه قرار گرفتند.

بررسی‌ها نشان داد نانو ذرات سنتز شده در دمای اتاق، دارای ویژگی‌های سوپر پارامغناطیس هستند. اندازه‌گیری هایپرترمیای مغناطیسی نمونه‌ها، پس از تهیه فروفلوئیدهای مربوطه با غلظت‌های $(\frac{1mg}{ml}, \frac{3mg}{ml}, \frac{5mg}{ml})$ محیط اتیلن گلیکول در یک میدان مغناطیسی متناوب با فرکانس 400 کیلوهرتز و شدت میدان 400 اورستد انجام شدند. افزایش دمای نمونه‌ها در بازه زمانی مشخصی اندازه‌گیری شد و توان اتلاف ویژه حرارتی (SLP) آن‌ها نیز محاسبه شد. نتایج اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد با کاهش غلظت، میزان گرمای تولید شده افزایش می‌یابد؛ به طوری که با کاهش غلظت از 5mg/ml به 1 mg/ml، مقدار SLP از 151 W/g به 242 W/g رسیده است.

واژگان کلیدی:

توان اتلاف ویژه حرارتی، خواص مغناطیسی، روش هم‌رسوبی، سوپر پارامغناطیس، نانو ذره.

1. مقدمه

مواد در گذار از حالت توده (بالک) به مقیاس نانو، دستخوش تغییراتی در خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی می‌شوند، ولی پیچیده‌ترین تغییرات در حوزه خواص مغناطیسی آن‌ها رخ می‌دهد؛ از این‌رو از میان نانوذرات مختلف، نانوذرات مغناطیسی به دلیل کاربردهای فراوان در صنعت الکترونیک (حافظه‌های الکتریکی، بیوسنسورها و غیره)، تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI)، دارورسانی هوشمند و هایپرترمیای مغناطیسی، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. (1-4)

گرمادرمانی (هایپرترمیای) مغناطیسی برای درمان تومور، به تولید حرارت به‌وسیله نانوذرات مغناطیسی از طریق اعمال میدان مغناطیسی متناوب خارجی گفته می‌شود. (5-11)

نانوساختارهای مغناطیسی و به‌طور خاص نانو ذرات مغناطیسی هنگامی که در معرض میدان مغناطیسی متناوب قرار می‌گیرند، در فرایندی چندمرحله‌ای شامل مغناطش، وامغناطش و مغناطش معکوس می‌توانند انرژی الکترومغناطیسی جذب‌شده را به حرارت تبدیل کنند. در واقع نانو ذرات مغناطیسی می‌توانند شبیه یک نانو هیتر عمل کنند. (12-14)

اکسید آهن در ابعاد نانو در دمای اتاق، دارای خاصیت سوپرپارامغناطیس (میدان وادارندگی صفر)، عدم سمیت و زیست سازگار است. به‌منظور تخمین بهره گرمایی نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده، از آزمایش‌های مبتنی بر اندازه‌گیری کالری‌متری هایپرترمیای مغناطیسی استفاده می‌شود.

در پژوهش حاضر، ابتدا نمونه پس از آماده‌سازی به‌صورت فروفلوئید با غلظت معین، در دستگاه اندازه‌گیری هایپرترمیای مغناطیسی قرار گرفته و با اعمال یک میدان مغناطیسی متناوب با شدت و فرکانس معین، افزایش دمای فروفلوئید در بازه زمانی مشخصی اندازه‌گیری و ثبت می‌شود.

با رسم نمودار افزایش دما برحسب زمان و محاسبه شیب اولیه، مقادیر توان اتلاف ویژه که با SLP¹ بیان می‌شود، با استفاده از معادله 1 محاسبه می‌شود.

$$SLP = C \frac{m_{\text{sample}}}{m_{\text{MNPs}}} \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (\text{W/g}) \quad \text{معادله 1}$$

در معادله 1، C ظرفیت گرمایی ویژه حلال، m_{sample} جرم نمونه و m_{MNPs} جرم نانو ذرات و $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ شیب اولیه منحنی افزایش دما - زمان است. (15-17)

به‌طور کلی مکانیسم‌های اتلاف مغناطیسی که تولیدکننده حرارت در میدان مغناطیسی متناوب هستند، شامل اتلاف حلقه پسماند، آسایش نیل و آسایش براونی می‌شوند.

مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس حلقه پسماند دارند، به‌طوری‌که منحنی مغناطش (M-H)

این مواد در حضور میدان مغناطیسی متناوب چندین بار در ثانیه تکرار شده و سبب اتلاف بازده و تولید حرارت می‌شوند.

مکانیسم‌های آسایش نیل و براونی برای ذرات سوپرپارامغناطیسی هستند. در مکانیسم آسایش نیل، منشأ تبدیل انرژی الکترومغناطیسی جذب شده (از میدان مغناطیسی متناوب اعمال شده) به حرارت، چرخش ممان‌های مغناطیسی داخل نانو ذرات است، درحالی‌که در آسایش براونی تولید حرارت به علت چرخش فیزیکی خود ذرات در سیال است که در این حالت، انرژی جنبشی ذرات در اثر اصطکاک با سیال اطراف خود، به گرما تبدیل می‌شود. (18-20)

2. روش کار (بخش تجربی)

نانو ذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) با روش شیمیایی هم‌رسوبی سنتز شدند. سنتز این نانو ذرات در روش هم‌رسوبی بر پایه واکنش کاهش نمک‌های دو و سه‌ظرفیتی آهن در حضور یک باز قوی است که واکنش کلی شیمیایی آن به صورت معادله 2 نشان داده می‌شود:



با توجه به اینکه از نمک‌های کلرایدی آهن دو و سه‌ظرفیتی (به ترتیب چهارآبه و شش‌آبه) به‌عنوان پیش‌ماده و از هیدروکسید سدیم ($NaOH$) به عنوان عامل رسوب‌دهنده استفاده شده است، معادله کلی 2 می‌تواند به صورت معادله 3 نوشته شود. (21-26)



برای تولید نانو ذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) نسبت مولی نمک‌های کلرایدی برابر $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} = \frac{1}{2}$ انتخاب شدند. بدین‌منظور از دو میلی‌مول از نمک سه‌ظرفیتی و یک میلی‌مول از نمک دو ظرفیتی آهن استفاده شد. سنتز نانو ذرات در دمای $80^{\circ}C$ و در حضور اتمسفر هوا و بدون حضور سورفکتانت انجام شد.

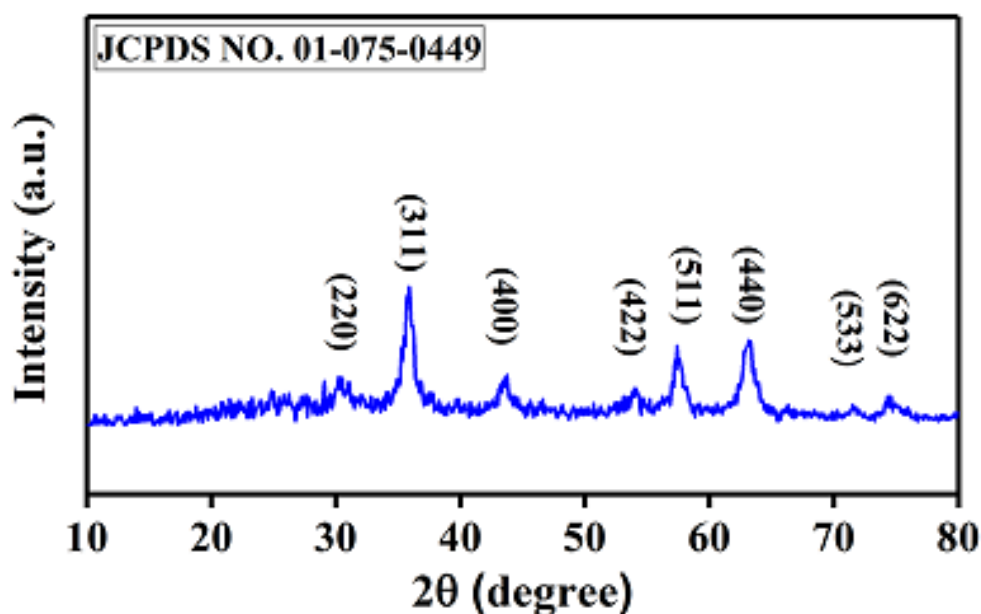
3. آنالیزهای مشخصه‌یابی‌ها

پس از سنتز نانو ذرات اکسید آهن، برای تعیین ساختار کریستالی و اندازه بلورک‌ها، از آنالیز XRD (X-Ray Diffraction) استفاده شد. همچنین مورفولوژی و میانگین قطر ذرات با استفاده از آنالیز FESEM (Field-Emission Scanning Electron Microscopy) به دست آمد.

خواص مغناطیسی از روی حلقه پسماند با استفاده از مغناطومتر نمونه مرتعش (VSM) Vibrating Sample Magnetometer در دمای اتاق و با اعمال میدان مغناطیسی 9 کیلو اورستد بررسی شدند.

4. نتایج

شکل 1 الگوی XRD نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد که پیک‌های آن با کارت مرجع (JCPDS No. 01-075-0449) تطبیق داده شده‌اند.



شکل 1. الگوی XRD نمونه سنتز شده

اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر که با معادله 4 بیان می‌شود، محاسبه شده‌اند.

$$d_{XRD} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{معادله 4}$$

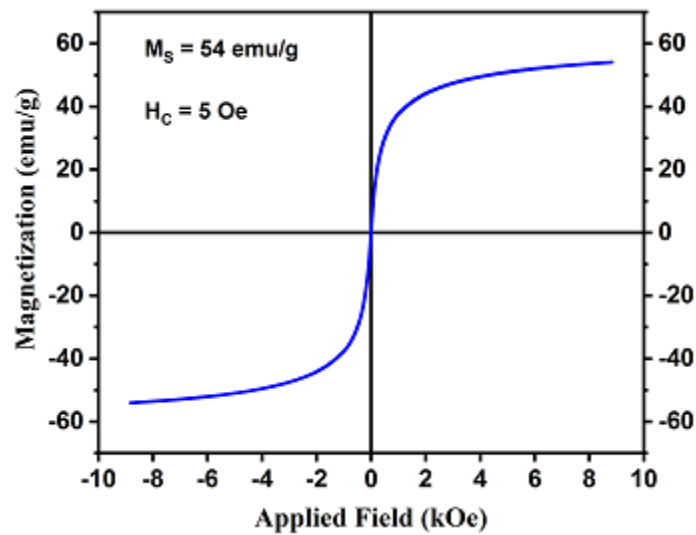
که در آن λ طول موج اشعه x با تارگت مس و β (برحسب رادیان) که طبق قرارداد معرف FWHM بوده و θ زاویه پراش براگ است.

اندازه بلورک‌ها (حاصل از آنالیز XRD به همراه میانگین قطر ذرات حاصل از آنالیز FESEM) و نیز مشخصات مغناطیسی در جدول 1 آورده شده‌اند.

جدول 1. مقادیر پارامترهای ساختاری و مغناطیسی

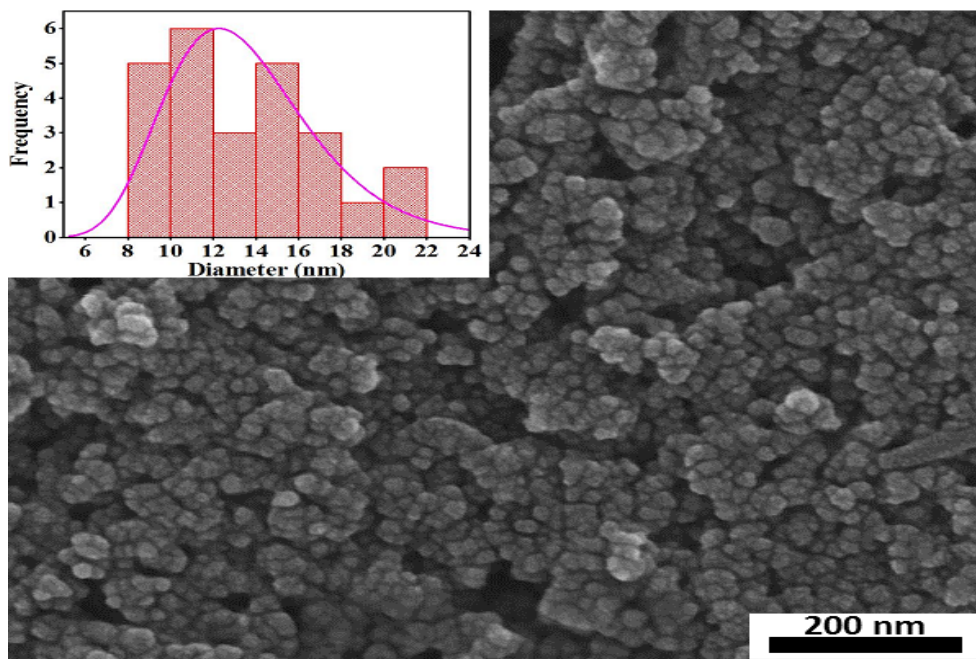
اندازه بلورک (\bar{d}_{XRD}) (nm)	میانگین قطر ذرات (\bar{d}_{FESEM}) (nm)	مغناطش اشباع (emu/g)	مغناطش باقی مانده (emu/g)	میدان وادارندگی (Oe)
7.5 ± 0.37	13.5	54	0.98	5

شکل 2 حلقه پسماند نمونه سنتز شده را نشان می دهد که با توجه به پهنای بسیار کم آن (نزدیک به صفر)، نشان دهنده سوپر پارامغناطیس بودن نانو ذرات است.



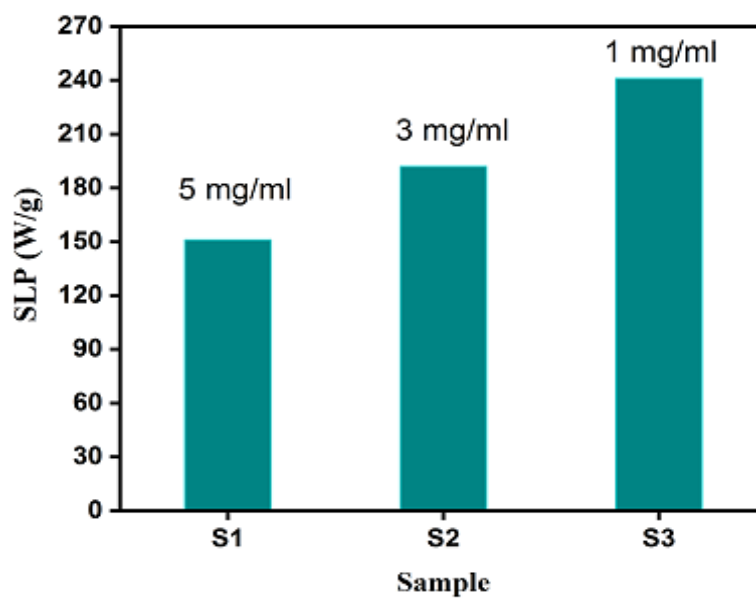
شکل 2. منحنی پسماند مغناطیسی نانو ذرات مغناطیسی

شکل 3 تصویر FESEM نانو ذرات را نشان می دهد که دارای مورفولوژی شبه کروی هستند. میانگین اندازه ذرات محاسبه شده از روی این تصویر، در جدول 1 آمده است.



شکل 3. تصویر FESEM نانو ذرات سنتز شده

شکل 4. نمودار SLP نانو ذرات را در سه غلظت متفاوت نشان می‌دهد.



شکل 4. مقادیر SLP نمونه‌ها با غلظت‌های متفاوت

در اندازه گیری های هایپر ترمیای مغناطیسی که در نهایت به محاسبه SLP می انجامد، ابتدا فروفلوئید شامل نانو ذرات با غلظت های ($\frac{1mg}{ml}$, $\frac{3mg}{ml}$, $\frac{5mg}{ml}$) در محیط اتیلن گلیکول آماده شدند. سپس برای پخش شدگی نانو ذرات از آلتراسون محلول ها به مدت 30 دقیقه در حمام آلتراسون (50 HZ) استفاده شد.

گرمای تولید شده توسط نانو ذرات، با استفاده از یک سیستم هایپر ترمیای مغناطیسی home-made اندازه گیری شد. فروفلوئید نمونه ها در دستگاه هایپر ترمیا تحت اعمال میدان مغناطیسی متناوب با فرکانس 400 KHZ و شدت میدان 400 اورستد قرار گرفتند.

مقادیر SLP با استفاده از معادله 1 و با قراردادن مقدار افزایش دمای اندازه گیری شده در بازه زمانی یک ثانیه محاسبه شده اند.

با توجه به اینکه نانو ذرات سنتز شده سوپر پارامغناطیس هستند، می توان گفت مکانیسم های آسایش نیل و براونی در تولید حرارت نقش غالب داشته اند و نقش اتلاف حلقه پسماند با توجه به ناچیز بودن مساحت داخل حلقه پسماند، قابل صرف نظر است.

از سوی دیگر، مقایسه توان حرارتی اتلافی نمونه ها با غلظت های متفاوت نشان می دهد کاهش غلظت سبب افزایش گرمای تولید شده توسط فروفلوئید می شود.

علت این افزایش را می توان بدین صورت بیان کرد که با کاهش غلظت، مقدار نانو ذرات حل شده موجود در محلول کاهش یافته و با رقیق تر شدن محلول، فاصله بین نانو ذرات از یکدیگر افزایش یافته و این به نوبه خود سبب کاهش برهم کنش بین نانو ذرات می شود. این کاهش برهم کنش سبب می شود که ذرات در مقابل چرخش فیزیکی خود در سیال با ممانعت کمتری مواجه شده و با حرکت های چرخشی بیشتر و سریع تر بتوانند مقدار انرژی الکترومغناطیسی جذب شده بیشتری را به حرارت تبدیل کرده و سبب افزایش SLP شوند.

نکته قابل بیان اینکه تغییر غلظت می تواند مکانیسم آسایش براونی را تحت تأثیر قرار دهد که به چرخش خود نانو ذرات مربوط می شود. در حالی که مکانیسم نیل که مربوط به چرخش ممان های داخل نانو ذرات است، مستقل از محیط اطراف نانو ذرات است.

از دیگر عوامل مؤثر در مقدار SLP مشخصات دستگاه اندازه گیری مانند فرکانس و شدت میدان است که در مطالعه حاضر با توجه به مشخصات دستگاه، این دو کمیّت ثابت بوده اند.

5. نتیجه گیری

نانو ذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) با مورفولوژی شبه کروی و با میانگین قطر ذرات برابر 13/5 نانومتر، با روش هم‌رسوبی سنتز شدند. آنالیزهای مغناطیسی انجام شده، تأییدکننده سنتز نانو ذرات سوپرپارامغناطیسی هستند که به دلیل نبود پسماند مغناطیسی برای کاربردهای بالینی مناسب هستند. اندازه گیری‌های هایپرترمیای مغناطیسی با سه غلظت متفاوت ($\frac{1mg}{ml}$, $\frac{3mg}{ml}$, $\frac{5mg}{ml}$) محیط اتیلن گلیکول نشان می‌دهند کاهش غلظت نانو ذرات حل شده در حلال، میزان حرارت تولید شده توسط نانو ذرات را افزایش می‌دهد که این افزایش را می‌توان به دلیل کاهش برهم کنش بین نانو ذرات بر اثر رقیق تر شدن محلول دانست که با اعمال نیروی کمتر به هم، سبب انجام قوی تر حرکت چرخشی نانو ذرات در سیال (ارتقای سازوکار آسایش براونی) شده و حرارت تولید شده توسط نانو ذرات مغناطیسی را افزایش می‌دهد.

پی‌نوشت‌ها

1. Specific Loss Power

منابع

1. Raut A, Barkule R, Shengule D, Jadhav K. Synthesis (2014), "structural investigation and magnetic properties of Zn²⁺ substituted cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion technique", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 3.
2. Mathew DS, Juang R-S. (2007), "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions", *Chemical engineering journal*, 129 (1-3): 51-65.
3. Soibam I, Phanjoubam S, Prakash C. (2009), "Magnetic and Mössbauer studies of Ni substituted Li-Zn ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 (18): 2779-82.
4. De Fazio E, Bercoff P, Jacobo S. (2011), "Electromagnetic properties of manganese-zinc ferrite with lithium substitution", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323 (22): 2813-7.
5. Naseri MG, Saion EB, Ahangar HA, Shaari AH, Hashim M. (2010), "Simple synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles by a thermal treatment method", *Journal of Nanomaterials*, 2010: 75.
6. Woo K, Lee HJ, Ahn JP, Park YS. (2003), "Sol-gel mediated synthesis of Fe₂O₃ nanorods", *Advanced Materials*, 2003;15 (20): 1761-4.
7. Ngo A, Bonville P, Pileni M. (2001), "Spin canting and size effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite", *Journal of Applied Physics*, 89 (6): 3370-6.
8. Yi DK, Lee SS, Ying JY. (2006), "Synthesis and applications of magnetic nanocomposite catalysts", *Chemistry of materials*, 18 (10): 2459-61.
9. Zhao W, Gu J, Zhang L, Chen H, Shi J. (2005), "Fabrication of uniform magnetic nanocomposite spheres with a magnetic core/mesoporous silica shell structure", *Journal of the American Chemical Society*, 127 (25): 8916-7.
10. Hu L, De Montferrand C, Lalatonne Y, Motte L, Brioude A. (2012), "Effect of Cobalt Doping Concentration on the Crystalline Structure and Magnetic Properties of Monodisperse Co_xFe_{3-x}O₄ Nanoparticles within Nonpolar and Aqueous Solvents", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (7): 4349-55.
11. Salazar-Alvarez G, Olsson RT, Sort J, Macedo WA, Ardisson JD, Baró MD, et al. (2007), "Enhanced Coercivity in Co-Rich Near-Stoichiometric Co_xFe_{3-x}O₄ Nanoparticles Prepared in Large Batches", *Chemistry of Materials*, 19 (20): 4957-63.
12. Ji R, Cao C, Chen Z, Zhai H, Bai J. (2014), "Solvothermal synthesis of Co_xFe_{3-x}O₄ spheres and their microwave absorption properties", *Journal of Materials Chemistry C*, 2 (29): 5944-53.
13. Baldi G, Bonacchi D, Franchini MC, Gentili D, Lorenzi G, Ricci A, et al. (2007), "Synthesis and coating of cobalt ferrite nanoparticles: a first step toward the obtainment of new magnetic nanocarriers", *Langmuir*, 23 (7): 4026-8.
14. Hergt R, Dutz S, Müller R, Zeisberger M. (2006), "Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (38): S2919.
15. Muela A, Munoz D, Martin-Rodriguez R, Orue I, Garaio E, Abad Diaz de Cerio A, et al. "Optimal parameters for hyperthermia treatment using biomineralized magnetite nanoparticles: theoretical and experimental approach", *The Journal of Physical Chemistry C*.

16. Ortega D, Pankhurst QA. (2013), "Magnetic hyperthermia", *Nanoscience*, 2013, 1 (60): e88.
17. Tomitaka A, Takemura Y. (2015), "Measurement of specific loss power from intracellular magnetic nanoparticles for hyperthermia", *Pers Nanomedicine*, 1 (1): 33-7.
18. Mornet S, Vasseur S, Grasset F, Duguet E. (2004), "Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy", *Journal of materials chemistry*, 14 (14): 2161-75.
19. Joshi HM, Lin YP, Aslam M, Prasad P, Schultz-Sikma EA, Edelman R, et al. (2009), "Effects of shape and size of cobalt ferrite nanostructures on their MRI contrast and thermal activation", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (41): 17761-7.
20. Fortin J-PAA, Gazeau F, Wilhelm C. (2008), "Intracellular heating of living cells through Néel relaxation of magnetic nanoparticles", *European Biophysics Journal*, 2008, 37 (2): 223-8.
21. Ma M, Wu Y, Zhou J, Sun Y, Zhang Y, Gu N. (2004), "Size dependence of specific power absorption of Fe₃O₄ particles in AC magnetic field", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 268 (1-2): 33-9.
22. Murase K, Oonoki J, Takata H, Song R, Angraini A, Ausanai P, et al. (2011), "Simulation and experimental studies on magnetic hyperthermia with use of superparamagnetic iron oxide nanoparticles", *Radiological physics and technology*, 4 (2): 194-202.
23. Khandhar AP, Ferguson RM, Simon JA, Krishnan KM. (2012), "Enhancing cancer therapeutics using size-optimized magnetic fluid hyperthermia", *Journal of applied physics*, 111 (7): 07B306.
24. Bakoglidis K, Simeonidis K, Sakellari D, Stefanou G, Angelakeris M. (2012), "Size-dependent mechanisms in AC magnetic hyperthermia response of iron-oxide nanoparticles, IEEE Transactions on Magnetics", 48 (4): 1320-3.
25. Gonzales-Weimuller M, Zeisberger M, Krishnan KM. (2009), "Size-dependant heating rates of iron oxide nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia", *Journal of magnetism and magnetic materials*, 321 (13): 1947-50.
26. Purushotham S., Ramanujan R. (2010), "Modeling the performance of magnetic nanoparticles in multimodal cancer therapy", *Journal of Applied Physics*, 2010;107 (11): 114701.