



Magnetic Hyperthermia Investigation of Cobalt Ferrite Nanoparticles

Ahmad Reza Yasemian^{1*}

¹Assistant Professor, Department of Basic Sciences, Faculty of Shahid Rajaei, Kashan Branch, Technical and Vocational University (TVU), Isfahan, Iran.

ARTICLE INFO

Received: 05.03.2020

Revised: 10.06.2020

Accepted: 16.01.2021

Keyword:

Cobalt ferrite
Co-precipitation
Magnetic properties
Specific Loss Power

***Corresponding Author:**

Ahmad Reza Yasemian

Email:

ar_yasemian2000@yahoo.com

ABSTRACT

The effect of magnetic hyperthermia on dissolution of cobalt ferrite nanoparticles in distilled water was investigated. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles (CoFe_2O_4) was performed by Co-precipitation method at 80°C , with precursor including iron and cobalt salts in the presence of air atmosphere. CTAB was used as a surfactant in this synthesis. The particle structure and morphology as well as the structure and magnetic properties of these nanoparticles were studied by X-ray diffraction (XRD) field emission scanning electron microscopy (FESEM) and vibrational sample magnetometer (VSM), respectively. Sample magnetic hyperthermia was measured after preparation of ferrofluid with a concentration of 3 mg/ml in distilled water and in an ac magnetic field with a frequency of 400 kHz and a field intensity of 400 Oe. The increase in sample temperature over time was determined and its specific heat dissipation power (SLP) was measured. According to the measurement results, the sample SLP was 151 W/g.





شاپای الکترونیکی: ۲۵۳۸-۴۴۳۰

شاپای چاپی: ۲۳۸۲-۹۷۹۶

مقاله پژوهشی

بررسی تأثیر هایپر ترمیای مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت

احمدرضا یاسمیان^{*1}

۱- استادیار، دپارتمان علوم پایه، دانشکده فنی و حرفه‌ای شهید رجایی کاشان، دانشگاه فنی و حرفه‌ای استان اصفهان، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

تأثیر هایپر ترمیای مغناطیسی حاصل از حل شدن نانوذرات فریت کبالت در آب مقطر بررسی شد. ساخت نانوذرات فریت کبالت (CoFe_2O_4) با روش هم رسوبی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، با پیش ماده شامل نمک‌های آهن و کبالت و در حضور اتمسفر هوا انجام شد. در این ساخت، از ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) به عنوان سورفکتانت استفاده شد. ساختار نانوذرات از لحاظ اندازه، ریخت شناسی و نیز ساختار و ویژگی‌های مغناطیسی‌شان، به ترتیب توسط مشخصه یاب‌های پراش اشعه ایکس (XRD) میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) و دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مطالعه شدند. اندازه گیری هایپر ترمیای مغناطیسی نمونه، پس از تهیه فروفلوئید با غلظت

دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۲/۱۴

بازنگری مقاله: ۱۳۹۹/۰۷/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۳۹۹/۱۰/۲۷

کلید واژگان:

فریت کبالت
هم رسوبی
ویژگی‌های مغناطیسی
توان اتلاف ویژه حرارتی

$\left(\frac{3\text{mg}}{\text{ml}}\right)$ در محیط آب مقطر و در میدان مغناطیسی ac با فرکانس ۴۰۰ کیلوهرتز و شدت میدان ۴۰۰ اورستد انجام شد. افزایش دمای نمونه در بازه‌های زمانی مورد نظر مشخص و توان اتلاف ویژه حرارتی (SLP) آن اندازه گیری شد. طبق نتایج حاصل از اندازه گیری، SLP نمونه برابر 151 W/g به دست آمد.

*نویسنده مسئول: احمدرضا یاسمیان

پست الکترونیکی:

ar_yasemian2000@yahoo.com



مقدمه

امروزه، روش‌های متعددی برای درمان سرطان وجود دارد. این روش‌ها به دو دسته روش‌های سنتی نظیر جراحی، شیمی‌درمانی و تابش‌درمانی و روش‌های پیشرفته نظیر هورمون‌درمانی و هایپرترمی‌درمانی (یا گرمادرمانی) دسته‌بندی می‌شوند که دسته اول، درمان‌های تهاجمی محسوب می‌شوند [۱؛ ۲]. در علم پزشکی، گرمادرمانی به روشی از درمان سرطان اطلاق می‌شود که در آن بافت سرطانی در معرض یک افزایش دمایی بیشتر از دمایی فیزیولوژیک بدن ($^{\circ}\text{C}$ ۳۷) تا حدود $^{\circ}\text{C}$ ۸-۶ قرار می‌گیرد. یکی از ویژگی‌های بارز سلول‌های سرطانی نسبت به سلول‌های سالم بدن، حساسیت و آسیب‌پذیری بیش از حد آن‌ها به گرما می‌باشد؛ به‌طوری که یک افزایش دمایی بیشتر از $^{\circ}\text{C}$ ۶ می‌تواند به‌طور کامل باعث نابودی آن‌ها شود. از این‌رو از میان نانوذرات مختلف، نانوذرات مغناطیسی به دلیل داشتن توانایی تولید گرما می‌توانند گزینه مناسبی در این زمینه باشند [۳؛ ۴].

نانوذرات مغناطیسی هنگامی که در معرض یک میدان مغناطیسی متناوب قرار می‌گیرند، توانایی تبدیل انرژی الکترومغناطیسی جذب شده از میدان به حرارت را دارند و به‌عنوان یک چشمه گرما عمل می‌کنند [۵-۱۰]. بهره‌گرایی نانوذرات مغناطیسی، مبتنی بر انجام آزمایش‌های اندازه‌گیری کالری‌متری هایپرترمیای مغناطیسی است. بدین ترتیب که پس از آماده‌سازی نمونه به‌صورت فروفلوئید، از دستگاه اندازه‌گیری هایپرترمیای مغناطیسی (با کاربرد یک میدان مغناطیسی متناوب با شدت و فرکانس معین) افزایش دمایی فروفلوئید اندازه‌گیری می‌شود. با رسم منحنی گرما-زمان و محاسبه شیب اولیه، توان اتلاف ویژه^۱ (SLP) با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود.

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

در معادله (۱)، C ظرفیت گرمایی ویژه حلال، m_{sample} جرم نمونه، m_{MNPs} جرم نانوذرات مغناطیسی و $\frac{\Delta T}{\Delta t}$

شیب اولیه نمودار افزایش دما-زمان (منحنی گرما-زمان) می‌باشد [۱۱-۱۵].

توانایی تبدیل انرژی الکترومغناطیسی جذب‌شده به گرما توسط نانوذرات مغناطیسی با کاربرد میدان مغناطیسی با سازوکارهای متفاوتی انجام می‌شود. این سازوکارها اتلاف حلقه پسماند (لوپ هیستریزیس) و واهلش‌های نیل و براونی را شامل می‌شود.

سازوکار اتلاف حلقه پسماند، در مواردی که ماده، دارای حلقه پسماند می‌باشد بروز می‌کند و بنابراین مواد فرومغناطیس و فری‌مغناطیس در طبقه‌بندی این سازوکار قرار می‌گیرند. سازوکارهای واهلش نیل و واهلش براونی برای ذرات سوپرپارامغناطیسی هستند. در سازوکار واهلش نیل، چرخش دوقطبی‌های مغناطیسی داخل نانوذرات است که باعث تبدیل انرژی الکترومغناطیسی جذب‌شده به حرارت می‌شود و در سازوکار واهلش براونی چرخش فیزیکی خود ذرات در سیال باعث تبدیل انرژی به حرارت می‌شود [۱۶-۲۱].

روش ساخت (بخش تجربی)

ساخت نانوذرات فریت کبالت، با روش هم‌رسوبی انجام شد. اساس روش هم‌رسوبی بر پایه واکنش کاهش نمک‌های دو و سه ظرفیتی از پیش‌ماده‌های مربوطه در حضور یک احیاکننده قوی مانند NaOH می‌باشد. بدین منظور از ۲ میلی‌مول نمک سه‌ظرفیتی آهن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ و ۱ میلی‌مول نمک دوظرفیتی کبالت $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ استفاده شد. ساخت نانوذرات در دمایی $^{\circ}\text{C}$ ۸۰ و در حضور اتمسفر هوا و با استفاده از ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برومید (CTAB) به‌عنوان سورفکتانت انجام شد. مدت‌زمان واکنش، نیم ساعت بود ($\text{pH}=12$) و نانوذرات فریت کبالت

¹ Specific Loss Power

به دست آمده موجود در محلول نمونه، ابتدا به کمک آهن ربا جمع آوری و سپس چند بار توسط آب مقطر و اتانول شستشو داده شد که به همراه آن، چندین مرتبه از سانتریفیوژ (۶۰۰۰ rpm) و به مدت ۵ دقیقه) استفاده شد. رسوبهای حاصل با قرار گرفتن در کوره با دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت خشک شدند و پودر نانوذرات به دست آمد.

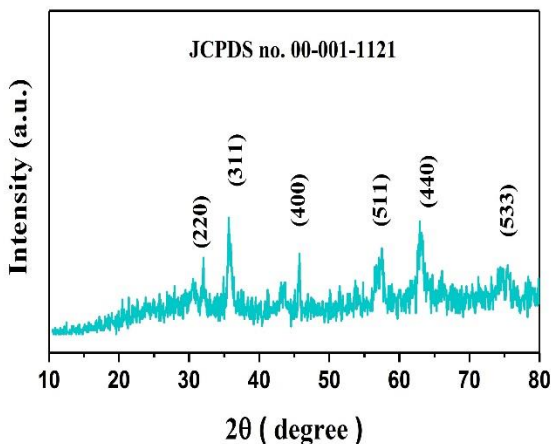
مشخصه یابی ها

پس از ساخت نانوذرات فریت کبالت، ساختار بلوری و اندازه بلورکها توسط مشخصه یاب^۱ XRD مشخص شد. از مشخصه یاب^۲ FESEM برای شناخت ریخت شناسی و اندازه گیری قطر ذرات استفاده شد. از حلقه پسماند با استفاده از مغناطیس سنج نمونه مرتعش^۳ VSM برای ویژگی های مغناطیسی نانوذرات استفاده شد.

نتایج

شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات فریت کبالت ساخته شده که قله های آن با کارت داده اطلاعاتی (JCPDS No. 00-001-1121) تطبیق داده شده اند را نشان می دهد. میانگین اندازه بلورکها با استفاده از رابطه شرر که با معادله (۲) بیان می شود محاسبه شد:

$$d_{XRD} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۲)$$



شکل ۱. الگوی XRD نمونه ساخته شده

که در آن λ ، طول موج اشعه x با هدف مس و β (برحسب رادیان) که نشان دهنده پهنا در نصف مقدار بیشینه (FWHM) بود و θ زاویه پراش براگ می باشد.

^۱ X-Ray Diffraction

^۲ Field-Emission Scanning Electron Microscopy

^۳ Vibrating Sample Magnetometer

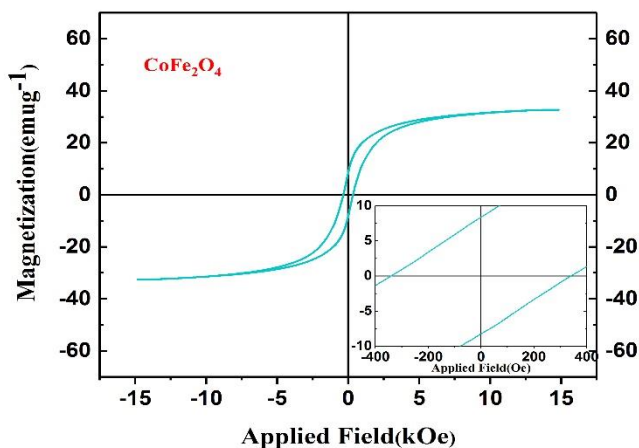
میانگین اندازه بلورکها (حاصل از مشخصه یاب XRD به همراه میانگین قطر ذرات (حاصل از مشخصه یاب FESEM) و نیز ویژگی های مغناطیسی در جدول ۱ آورده شده اند. حلقه پسماند نمونه ساخته شده در شکل ۲ نشان داده شده که مغناطش اشباع و میدان وادارندگی مستخرج از آن در جدول ۱ آورده شده اند. نمودار بزرگ نمایی شده حلقه پسماند جهت وضوح مقدار میدان وادارندگی نیز در داخل شکل آورده شده است.

برای درک جزئیات بیشتر در مورد ویژگی های مغناطیسی نمونه ها، پس از اندازه گیری حلقه پسماند، از مشخصه یابی منحنی بازگشتی مرتبه اول^۱ FORC به عنوان ابزاری قدرتمند و به نوعی تأییدکننده اطلاعات حاصل از حلقه پسماند استفاده شده است. نمودار مربوطه در شکل ۳ آمده است. یکی از خروجی های مهم مشخصه یاب FORC تعیین درصد نانوذرات سوپر پارامغناطیس (SP%) موجود در نمونه است که مقدار محاسبه شده این کمیت برای نمونه ساخته شده ۲۵ درصد بود که در جدول ۱ نیز آورده شده است.

تصویر FESEM به همراه نمودار توزیع سایز نانوذرات در شکل نشان داده شده است که میانگین اندازه ذرات محاسبه شده از روی این تصویر (با استفاده از نرم افزار DigiMizer) در جدول ۱ آمده است.

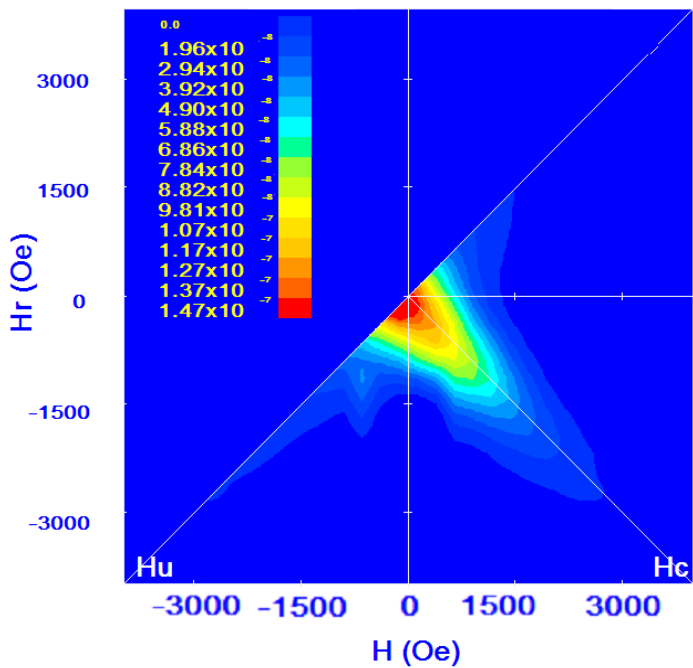
جدول ۱. مشخصه های ساختاری (میانگین اندازه بلورکها و میانگین قطر ذرات نمونه به ترتیب از XRD و FESEM) و مشخصات مغناطیسی حاصل از VSM و FORC

Sample	d_{XRD} (nm)	d_{FESEM} (nm)	M_s (emu/g)	HC (Oe)	SP Fraction (%)
CoFe ₂ O ₄	۱۵/۳	۳۰	۳۲/۷	۳۴۰/۵	۲۵

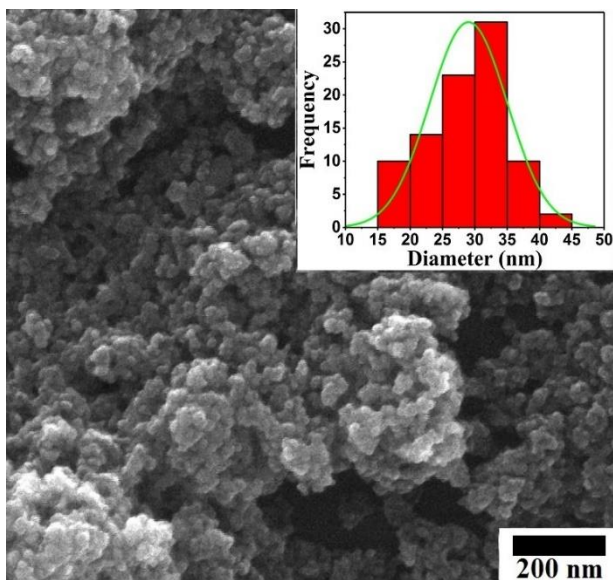


شکل ۲. منحنی مغناطش نانوذرات ساخته شده

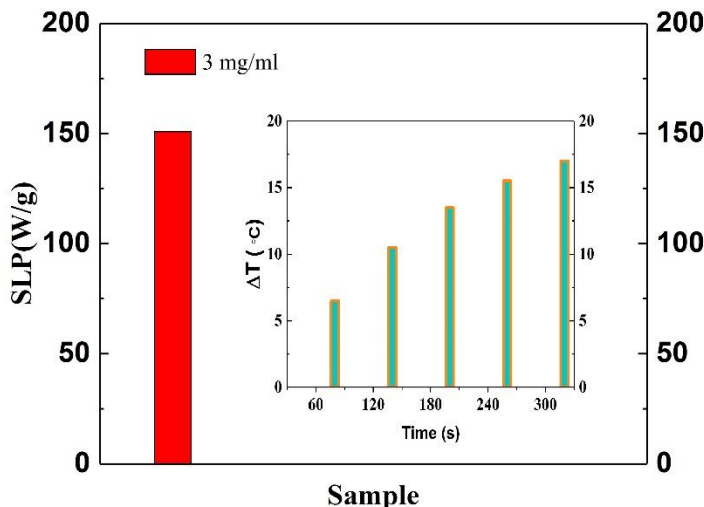
^۱ First-order reversal curve



شکل ۳. نمودار FORC نانوذرات نمونه



شکل ۴. تصویر FESEM نانوذرات فریت کبالت ساخته شده



شکل ۵. مقادیر افزایش دما و مقدار SLP نمونه

شکل ۵ نمودار افزایش دمای نمونه در معرض میدان مغناطیسی متناوب با شدت ۴۰۰ اورستد و فرکانس ۴۰۰ کیلوهرتز در بازه زمانی ۵ دقیقه به همراه مقدار SLP نمونه را نشان می‌دهد. به‌منظور اندازه‌گیری‌های هایپرترمیای مغناطیسی برای محاسبه SLP، ابتدا فروفلوئید شامل نانوذرات با غلظت $(\frac{3mg}{ml})$ در محیط آب مقطر آماده شد و برای پخش‌شدگی نانوذرات از حمام همگن‌ساز به مدت ۳۰ دقیقه به کار رفت. حرارت تولیدشده توسط نانوذرات توسط یک دستگاه هایپرترمیای مغناطیسی اندازه‌گیری شد. فروفلوئید مربوطه در دستگاه هایپرترمیای در معرض میدان مغناطیسی متناوب با فرکانس ۴۰۰ KHZ و شدت میدان ۴۰۰ اورستد قرار گرفت. مقدار SLP با استفاده از معادله (۱) در پایان دقیقه اول محاسبه شد. مقدار SLP برابر ۱۵۱ W/g اندازه‌گیری شد که با توجه به کارهای انجام شده توسط دیگران [۲۲] مقدار مطلوبی به شمار می‌رود. با توجه به جدول ۱ میدان وادارندگی نمونه، مقدار نسبتاً بالایی است (قابل ملاحظه بودن مساحت داخل حلقه پسماند) که باعث می‌شود در رقابت بین سازوکارهای اتلاف حلقه پسماند و واهلش‌های نیل و براونی، سازوکار اتلاف حلقه پسماند نقش غالب را داشته باشد. به‌طور متناظر مقدار SP% (25%) نیز تأییدکننده این مطلب است که به دلیل پایین بودن درصد نانوذرات سوپرپارامغناطیس موجود در نمونه سهم دو سازوکار دیگر یعنی نیل و براونی، نقش چندانی ندارد.

نتیجه‌گیری

نانوذرات فریت کبالت ($CoFe_2O_4$) با ریخت‌شناسی شبه‌کروی با روش هم‌رسوبی ساخته شدند. میانگین قطر ذرات برابر ۳۰ نانومتر تخمین زده شدند. مشخصه‌یابی‌های مغناطیسی انجام‌شده نشان دادند که نمونه محتوی ۲۵ درصد نانوذرات سوپرپارامغناطیس می‌باشد. در اندازه‌گیری هایپرترمیای مغناطیسی نمونه با غلظت $(\frac{3mg}{ml})$ در محیط آب مقطر مقدار SLP نمونه برابر برابر ۱۵۱ W/g محاسبه شد.

بالا بودن مقدار میدان وادارندگی ذرات نمونه (۳۴۰/۵ Oe) و به موازات آن، پایین بودن مقدار SP% نمونه نشان می‌دهند که از میان سه سازوکار مؤثر در تولید گرما سازوکار اتلاف حلقه پسماند، نقش غالب را دارد و تأثیر دو سازوکار دیگر یعنی واهلش‌های براونی و نیل قابل صرف نظر است.

References

- [1] Beik, J., Abed, Z., Ghoreishi, F. S., Hosseini-Nami, S., Mehrzadi, S., Shakeri-Zadeh, A., & Kamrava, S. K. (2016). Nanotechnology in hyperthermia cancer therapy: From fundamental principles to advanced applications. *Journal of Controlled Release*, 235, 205-221. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.05.062>
- [2] Rosensweig, R. E. (2002). Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252, 370-374. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0)
- [3] Jordan, A., Scholz, R., Wust, P., Fähling, H., & Roland, F. (1999). Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 201(1), 413-419. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00088-8)
- [4] Overgaard, J. (1985). *Hyperthermic Oncology, 1984: Review lectures, symposium summaries and workshop summaries*. Taylor & Francis. <https://books.google.com/books?id=r6RrAAAAMAAJ>
- [5] Gordon, R. T., Hines, J. R., & Gordon, D. (1979). Intracellular hyperthermia a biophysical approach to cancer treatment via intracellular temperature and biophysical alterations. *Medical Hypotheses*, 5(1), 83-102. [https://doi.org/10.1016/0306-9877\(79\)90063-X](https://doi.org/10.1016/0306-9877(79)90063-X)
- [6] Medal, R., Shorey, W., Gilchrist, R., Barker, W., & Hanselman, R. (1959). Controlled radio-frequency generator for production of localized heat in intact animal: Mechanism and construction. *AMA Archives of Surgery*, 79(3), 427-431.
- [7] Nemati, Z., Alonso Masa, J., Rodrigo Arrizabalaga, I., Das, R., Garaio, E., Garcia, J., Orue, I., Phan, M.-H., & Srikanth, H. (2018). Improving the Heating Efficiency of Iron Oxide Nanoparticles by Tuning Their Shape and Size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(4), 2367-2381. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10528>
- [8] Périgo, E., Hemery, G., Sandre, O., Ortega, D., Garaio, E., Plazaola, F., & Teran, F. (2015). Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia. *Applied Physics Reviews*, 2(4), 041302. <https://doi.org/10.1063/1.4935688>
- [9] Pradhan, P., Giri, J., Rieken, F., Koch, C., Mykhaylyk, O., Döblinger, M., Banerjee, R., Bahadur, D., & Plank, C. (2010). Targeted temperature sensitive magnetic liposomes for thermo-chemotherapy. *Journal of Controlled Release*, 142(1), 108-121. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2009.10.002>
- [10] Yasemian, A. R., Almasi Kashi, M., & Ramazani, A. (2019). Surfactant-free synthesis and magnetic hyperthermia investigation of iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles at different reaction temperatures. *Materials Chemistry and Physics*, 230, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.032>
- [11] Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley. https://books.google.com/books?id=fh_F0G9KuSgC

- [12] Hedayatnasab, Z., Abnisa, F., & Daud, W. M. A. W. (2017). Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. *Materials & Design*, 123, 174-196. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.036>
- [13] Jagoo, M. Z. (2012, March). *Radio-Frequency Heating of Magnetic Nanoparticles* [MSc Thesis, School of Graduate Studies, Department of Physics, Wright State University]. Dayton, United States. https://corescholar.libraries.wright.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1695&context=etd_all
- [14] Lu, A. H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- [15] Reitz, J. R., Milford, F. J., & Christy, R. W. (2009). *Foundations of Electromagnetic Theory*. Pearson/Addison-Wesley. <https://books.google.com/books?id=vNVDPgAACAAJ>
- [16] Carrey, J., Mehdaoui, B., & Respaud, M. (2011). Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. *Journal of Applied Physics*, 109, 083921. <https://doi.org/10.1063/1.3551582>
- [17] 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-S2934. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/38/s26>
- [18] Lukawska, A. B. (2014). *Thermal Properties of Magnetic Nanoparticles in External ac Magnetic Field* [MSc Thesis, Graduate School, Department of Physics, Wright State University]. Dayton, United States. https://corescholar.libraries.wright.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2342&context=etd_all
- [19] Mehdaoui, B., Meffre, A., Carrey, J., Lachaize, S., Lacroix, L. M., Gougeon, M., Chaudret, B., & Respaud, M. (2011). Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: a combined theoretical and experimental study. *Advanced Functional Materials*, 21(23), 4573-4581. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101243>
- [20] Obaidat, I., Issa, B., & Haik, Y. (2015). Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia. *Nanomaterials*, 5(1), 63-89. <https://doi.org/10.3390/nano5010063>
- [21] Thanh, N. T. K. (2018). *Clinical Applications of Magnetic Nanoparticles: From Fabrication to Clinical Applications*. CRC Press. <https://books.google.com/books?id=p8JKDwAAQBAJ>
- [22] Shahjuee, T., Masoudpanah, S. M., & Mirkazemi, S. M. (2017). Coprecipitation Synthesis of CoFe₂O₄ Nanoparticles for Hyperthermia. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 50(2), 105-110. <https://doi.org/10.22059/jufgns.2017.02.04>