

ỨNG DỤNG HẠT TỪ Fe_3O_4 KÍCH THƯỚC NANOMET TRONG ĐÓT NHIỆT TỪ

Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Chí Thuận, Phạm Văn Thạch, Ngô Thành Hiếu, Ngô Thị Hồng Lê,
Phạm Hoài Linh, Lê Văn Hồng và Nguyễn Xuân Phúc

Viện Khoa học Vật liệu, Viện KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: tuanna@ims.vast.ac.vn

TÓM TẮT

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu về hiệu ứng đốt từ trên các mẫu dung dịch chứa hạt nano Fe_3O_4 có từ độ bão hoà thay đổi từ 28 emu/g đến 75 emu/g. Hệ mẫu dung dịch có nồng độ hạt từ Fe_3O_4 khác nhau được đốt bằng một từ trường xoay chiều có tần số 219 kHz và cường độ từ 40 đến 100 Oe. Kết quả cho thấy công suất đốt từ phụ thuộc rất mạnh vào mômen từ bão hoà M_s của vật liệu. Mỗi liên hệ giữa nhiệt độ đốt bão hoà với nồng độ hạt từ trong dung dịch và cường độ từ trường xoay chiều đã được thiết lập và bàn luận chi tiết. Từ đó có thể điều chỉnh được nhiệt độ đốt trong vùng $42\pm 46^\circ\text{C}$ bằng việc chọn các tham số này một cách chính xác.

Từ khoá (Keywords): đốt nhiệt-từ, hạt nano từ, Fe_3O_4 , từ trường xoay chiều.

GIỚI THIỆU

Khả năng ứng dụng của các hạt từ trong liệu pháp đốt nhiệt-từ (magnetic hyperthermia) chữa trị ung thư đã được biết đến từ nửa thế kỉ trước [1]. Nguyên lý chữa trị của liệu pháp là đốt nóng tế bào ung thư ở nhiệt độ $42\pm 46^\circ\text{C}$ bằng nhiệt lượng các hạt từ toả ra khi chúng được đặt trong một từ trường xoay chiều. Quá trình hấp thụ năng lượng của các hạt từ xảy ra theo ba cơ chế chính, đó là: i) tổn hao từ trễ, ii) tổn hao hồi phục Néel và iii) tổn hao hồi phục Brown [2]. Tổn hao từ trễ sinh ra trong quá trình các mômen từ đảo chiều dưới tác dụng của từ trường. Tổn hao này phụ thuộc vào quá trình từ hoá của vật liệu (được quyết định bởi các tính chất từ nội tại như hằng số dị hướng từ tinh thể và hằng số tương tác trao đổi). Tổn hao Néel xảy ra với các hạt đơn mômen có kích thước đủ nhỏ, liên quan đến quá trình hồi phục nhiệt động của các mômen từ sau khi từ trường xoay chiều cung cấp năng lượng giúp chúng vượt qua rào năng lượng $E = KV$, trong đó K là hằng số dị hướng và V là thể tích hạt từ. Quá trình hồi phục này được đặc trưng bởi thời gian hồi phục $\tau_N = \tau_0 \exp[KV/(kT)]$, với $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s và k là hằng số Boltzman. Tổn hao Brown xảy ra khi chuyển động quay của các hạt chịu ảnh hưởng của lực ma sát với môi trường chất lỏng. Thời gian hồi phục Brown được tính theo công thức $\tau_B = 8\pi\eta r_h^3/(kT)$, trong đó η là độ nhớt của môi trường và r_h là bán kính động học của hạt từ. Ngoài ba cơ chế trên còn có quá trình tổn hao khi từ trường tạo

ra các dòng điện cảm ứng bề mặt. Có thể bỏ qua đóng góp của quá trình tổn hao này đối với các hạt ôxit sắt vì chúng có độ dẫn điện kém và kích thước rất nhỏ. Với các cơ chế đốt nhiệt như trên, công suất đốt nhiệt-từ của các vật liệu không chỉ phụ thuộc vào các thông số kỹ thuật của từ trường xoay chiều (tần số, cường độ) mà còn liên quan đến các tính chất của vật liệu như kích thước, hình dạng, vi cấu trúc, phân bố kích thước hạt và các tính chất từ. Chính vì vậy, cho đến nay các kết quả nghiên cứu thực nghiệm về hiệu ứng đốt nhiệt-từ vẫn chưa mang tính hệ thống và chưa có nghiên cứu đầy đủ nào đánh giá được công suất toả nhiệt của các hạt từ dựa trên các tham số tính chất của chúng [3].

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu đốt nhiệt-từ trên các hạt Fe_3O_4 kích thước nanomet, chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Mối quan hệ giữa công suất đốt nhiệt với các thông số như từ độ bão hoà, nồng độ hạt từ trong dung dịch và cường độ từ trường đã được thiết lập, qua đó chứng minh khả năng khống chế nhiệt độ đốt của các hạt ôxit sắt bằng việc điều chỉnh các thông số trên.

THỰC NGHIỆM

Các hạt Fe_3O_4 được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Dung dịch chứa FeCl_3 và FeCl_2 (tỉ lệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2/1$) được phản ứng với dung dịch NH_4OH . Kết tủa tạo thành sau phản ứng được rửa sạch bằng nước cất, sau đó được tách lọc bằng từ trường (nam châm vĩnh cửu) và sấy khô trong không khí ở nhiệt độ 40°C trong 20h. Các hạt với kích thước và tính chất từ khác nhau (kí hiệu từ M1 đến M6 cho các mẫu có từ độ bão hoà tăng dần) được tạo thành khi thay đổi một số tham số công nghệ chế tạo như nhiệt độ phản ứng và tốc độ khuấy.

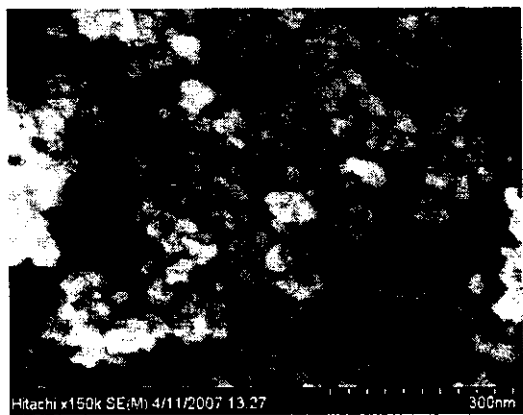
Các nghiên cứu cấu trúc và hình thái học của hạt ôxit sắt được thực hiện trên nhiễu xạ kế tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (FESEM). Tính chất từ được khảo sát trên hệ từ kế mẫu rung (VSM).

Thí nghiệm đốt nhiệt-từ được thực hiện trong từ trường xoay chiều có tần số 219 kHz và cường độ 40 ± 100 Oe. Từ trường được tạo ra từ cuộn dây 7 vòng, có đường kính 3 cm và dài 11,5 cm. Các mẫu thí nghiệm được hoà trong dung dịch nước cất và được đặt cách nhiệt với môi trường ngoài qua một lớp vỏ chân không ($10^{-3}\sim 10^{-4}$ Torr). Trong quá trình đốt nhiệt-từ, nhiệt độ mẫu được quan sát bằng nhiệt kế rượu có độ chính xác $\pm 0,5^\circ\text{C}$ trong dải nhiệt độ $10\sim 100^\circ\text{C}$.

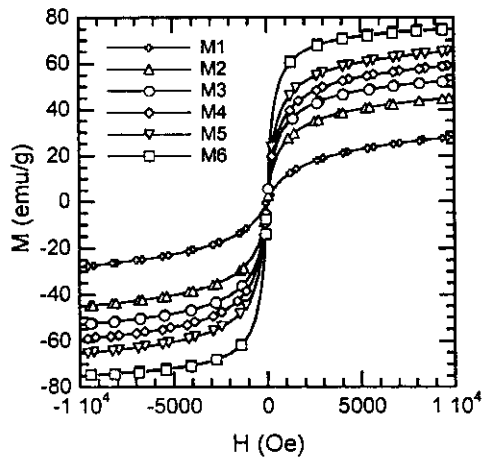
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu M6. Các hạt phân bố tương đối đồng đều với kích thước nhỏ hơn 30 nm. Các phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy không xuất hiện pha cấu trúc nào khác ngoài các đỉnh của pha ôxít sắt (Fe_3O_4 và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) trên giản đồ. Do hạn chế về độ nhạy của thiết bị nên chúng tôi chưa đánh giá được tỉ phần giữa hai pha ôxít sắt này một cách chính xác.

Đường từ trễ ở nhiệt độ phòng của các hạt ôxít sắt được đưa ra trên hình 2. Giá trị từ độ tại từ trường 1 Tesla của các mẫu thay đổi từ 28 emu/g (mẫu M1) đến 75 emu/g (mẫu M6). Các mẫu M1÷M5 có lực kháng từ tương đối gần nhau (~15 Oe), trong khi mẫu M6 có lực kháng từ lớn hơn (20 Oe).



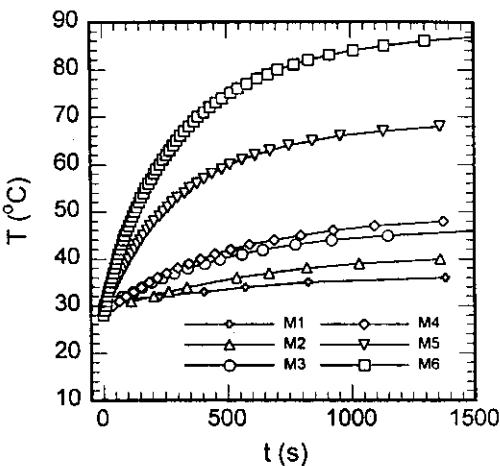
Hình 1. Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu M6.



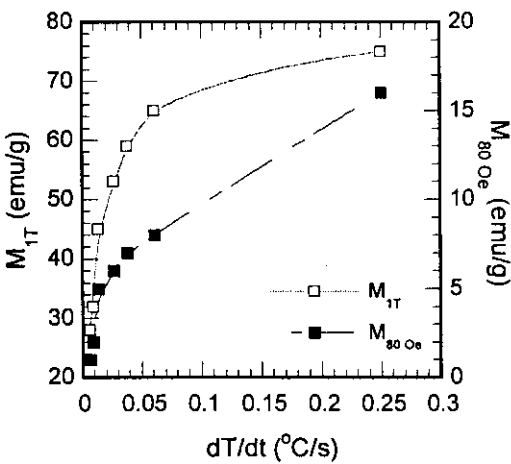
Hình 2. Đường từ trễ đo ở nhiệt độ phòng của các hạt ôxít sắt.

Hình 3 là các đường đốt nhiệt-từ của cả hệ mẫu với cùng một giá trị nồng độ hạt từ trong dung dịch (20 mg/ml). Có thể nhận thấy xu hướng nhiệt độ đốt đạt đến bão hoà theo thời gian ở tất cả các mẫu khi năng lượng toả ra từ các hạt từ cân bằng với năng lượng trao

đổi với môi trường xung quanh. Các mẫu có từ độ bão hoà lớn cho thấy tốc độ tăng nhiệt ban đầu và nhiệt độ đốt bão hoà cao hơn. Sự phụ thuộc của tốc độ tăng nhiệt ban đầu theo từ độ ở từ trường cao (1 Tesla) và từ độ ở từ trường thấp (80 Oe) được đưa ra trên hình 4. Một cách gần đúng, tốc độ tăng nhiệt ban đầu phụ thuộc theo bình phương giá trị $M_{80\text{Oe}}$ (đối với tất cả các mẫu) và bình phương giá trị $M_{1\text{T}}$ (với các mẫu M1÷M5). Nguyên nhân của việc công suất đốt nhiệt tăng mạnh ở mẫu M6 có thể do lực kháng từ của mẫu này lớn hơn các mẫu còn lại, theo đó tổn hao từ trễ được tăng cường đáng kể.



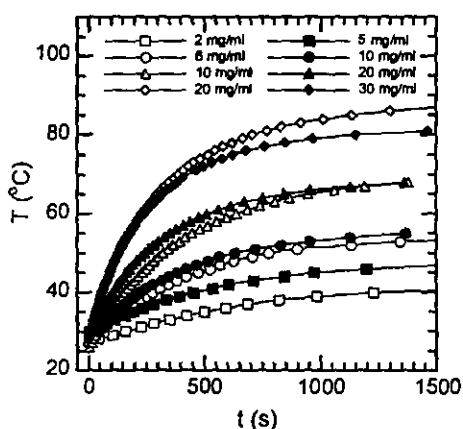
Hình 3. Đường đốt nhiệt-từ của các mẫu M1÷M6 (nồng độ 20 mg/ml).



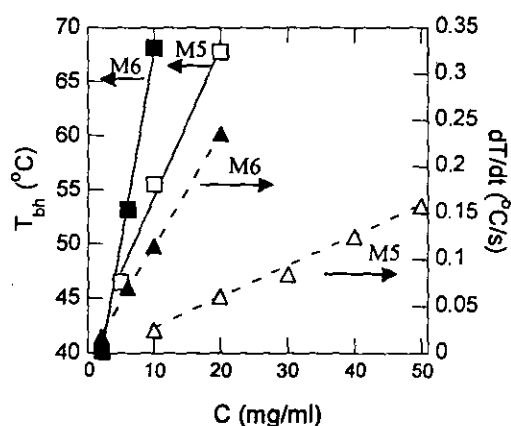
Hình 4. Sự phụ thuộc của tốc độ tăng nhiệt ban đầu vào từ độ tại từ trường cao ($M_{1\text{T}}$) và từ độ tại từ trường thấp ($M_{80\text{Oe}}$) của các hạt ôxít sắt.

Công suất toả nhiệt của hạt từ được tính từ công thức $SLP = C \times dT/dt$ (SLP – Specific Loss Power), trong đó C là nhiệt dung của hệ mẫu, dT/dt là tốc độ tăng nhiệt ban đầu. Trong bài báo này, chúng tôi so

sánh tốc độ tăng nhiệt ban đầu của các hạt từ với tốc độ tăng nhiệt của một điện trở dây đốt và từ đó suy ra công suất toả nhiệt của hạt từ. Giá trị SLP lớn nhất thu được là vào khoảng 110 W/g với các hạt M6 (trong từ trường 219 kHz và cường độ 80 Oe). Để so sánh các kết quả thực nghiệm về hiệu ứng đốt nhiệt-từ đối với các nghiên cứu sử dụng từ trường có tần số và cường độ khác nhau, W. Andra đã đưa ra một tham số đánh giá $Q = H \times f / (H \times f)_{cr}$ [4]. Trong đó H là cường độ và f là tần số của từ trường xoay chiều, $(H \times f)_{cr} = 4,85 \cdot 10^6 \text{ A/(ms)}$ là tích số giới hạn an toàn để gây ảnh hưởng đến các tế bào cơ thể của dòng điện cảm ứng bề mặt [5]. Đối với mẫu M6 (mẫu có công suất toả nhiệt cao nhất), $(SLP/Q)_{M6} = 38$, giá trị này nhỏ hơn gần 3 lần so với giá trị cao nhất hiện nay là 113 đối với các hạt Fe_3O_4 chế tạo bằng cách sử dụng các vi khuẩn tĩnh từ [6].



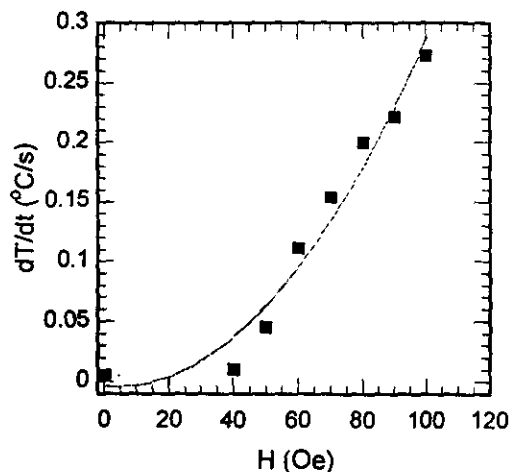
Hình 5. Đường đốt nhiệt từ của các mẫu M5 (ký hiệu đen) và M6 (ký hiệu trắng) với nồng độ hạt từ khác nhau.



Hình 6. Sự phụ thuộc của nhiệt độ đốt bão hoà và tốc độ tăng nhiệt ban đầu vào nồng độ hạt từ trong dung dịch của các mẫu M5 và M6.

Hình 5 là đường đốt nhiệt từ của các mẫu M5 và M6 với các nồng độ khác nhau. Hình 6 là sự phụ thuộc

của nhiệt độ đốt bão hoà và tốc độ tăng nhiệt ban đầu vào nồng độ hạt từ trong dung dịch của các mẫu này. Nhìn chung quy luật phụ thuộc đối với cả hai mẫu đều là tuyến tính. Có thể thấy đối với mẫu M6, ở nồng độ 3-5 mg/ml trong từ trường 80 Oe và 219 kHz nhiệt độ đã đạt đến vùng 42-46°C. Sự phụ thuộc tuyến tính này là thuận lợi cho việc điều khiển nhiệt độ chính xác khi ứng dụng trong thực tế điều trị.



Hình 7. Sự phụ thuộc của tốc độ tăng nhiệt ban đầu vào cường độ từ trường của mẫu M5 (nồng độ 20 mg/ml).

Hình 7 là sự phụ thuộc của tốc độ tăng nhiệt ban đầu theo cường độ từ trường (40-100 Oe) của mẫu M5 với nồng độ 20 mg/ml. Sự phụ thuộc này là gần đúng theo hàm bậc hai. Một số kết quả nghiên cứu khác cho thấy công suất đốt nhiệt tỉ lệ theo H^α , trong đó $\alpha = 1-3$ [7-10]. Sự phụ thuộc phi tuyến này có thể liên quan chủ yếu đến quá trình từ hoá trong từ trường thấp của vật liệu.

KẾT LUẬN

Công suất đốt nhiệt-từ của các hạt ôxit sắt phụ thuộc mạnh vào các tính chất từ. Ở từ trường 80 Oe và 219 kHz, các hạt Fe_3O_4 với từ độ bão hoà ~75 emu/g có công suất 110 W/g. Có thể đạt được nhiệt độ đốt bão hoà trong vùng 42-46°C bằng việc điều chỉnh chính xác nồng độ hạt từ trong dung dịch và các thông số của từ trường (cường độ và tần số).

Lời cảm ơn

Công trình này được hoàn thành nhờ sự hỗ trợ kinh phí của đề tài NCCB mã số 4.107.06, và đề tài cấp Viện KH&CN Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

- [1] R. K. Gilchrist, R. Medal, W. D. Shorey, R. C. Hanselman, J. C. Parrot, and C. B. Talor, Ann.

- Surgery 146 (1957) 596-606.
- [2] R. Hergt, W. Andra, C. G. d'Ambly, I. Hilger, W. A. Kaiser, U. Richter, and H. Schmidt, IEEE Trans. Magn. 34 (1998) 3745-3754.
- [3] R. Hergt and W. Andra, *Magnetism in medicine: a handbook*, second edition, edited by W. Andra and H. Howak, Willey, Berlin (2003) 550.
- [4] W. Andra, *Magnetism in medicine*, edited by W. Andra and H. Howak, Willey, Berlin (1998) 455.
- [5] I. Brezovich, Med. Phys. Monograph 16, (1988) 82.
- [6] R. Hergt, R. Hiergeist, M. Zeisberger, D. Schuler, U. Heyen, I. Hilger, and W. A. Kaiser, J. Magn. Magn. Mater. 293 (2005) 80-86.
- [7] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W.A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, and U. Richter, J. Magn. Magn. Mater. 270 (2004) 345-357.
- [8] U. Gneveckow, A. Jordan, R. Scholz, V. Brub, N. Waldfner, J. Ricke, A. Feussner, B. Hildebrandt, B. Rau, and P. Wust, Med. Phys. 31 (2004) 1444-1451.
- [9] R. Hiergeist, W. Andra, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter, and W. Kaiser, J. Magn. Magn. Mater. 201 (1999) 420-422.
- [10] E. Pollert, K. Knizek, M. Marysko, P. Kaspar, S. Vasseur, and E. Duguet, J. Magn. Magn. Mater. 316 (2007) 122-125.