

تهیه نانوذره‌های فریت کبالت و بررسی ویژگی گرماافزایی مغناطیسی آن در غلظت‌های متفاوت

صلاح خان احمدزاده^{۱*} و کامران حیدریان^۲

۱. دانشیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مهاباد، مهاباد، ایران.

۲. دانشجوی دکتری نانوفیزیک، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

دریافت: خرداد ۱۴۰۰ بازنگری: مرداد ۱۴۰۰ پذیرش: شهریور ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.694461



20.1001.1.17359937.1401.16.2.6.0

چکیده

در این پژوهش ابتدا نانوذره‌های فریت کبالت با روش هم‌رسوبی تهیه شد. با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ویژگی‌های نانوذره‌های فریت کبالت مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر FESEM نشان داد که نانوذره‌های فریت کبالت به تقریب کرومی شکل هستند. با این تصویرها و به کمک نرم‌افزار Digimizer توزیع اندازه ذره‌ها به دست آمد که در گستره ۲۵ تا ۶۰ نانومتر قرار داشتند. با استفاده از تصویرهای FESEM میانگین اندازه نانوذره‌های فریت کبالت در گستره ۳۷ تا ۴۷ نانومتر محاسبه شد. نتیجه‌های VSM نشان داد که نانوذره‌های فریت کبالت ویژگی‌های ابرپارامغناطیس دارند. مقدار مغناطش این نانوذره‌ها ۳۰ emu/g و مقدار وادارندگی ۳۹ Oe به دست آمد. این نانوذره‌ها با غلظت‌های ۰٫۳، ۵ و ۸ mg/ml در میدان ۴۰۰ Oe و فرکانس ۴۰۰ kHz، مورد بررسی گرماافزایی قرار گرفتند. مقدار افزایش دمای نانوذره‌های فریت کبالت در بازه زمانی مشخصی اندازه‌گیری و توان اتلاف ویژه آن (SLP) نیز محاسبه شد. نتیجه‌های اندازه‌گیری‌ها نشان داد که در غلظت ۸ mg/ml بیشترین مقدار گرماافزایی رخ می‌دهد و مقدار SLP برابر با W/g ۱۶۲ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانوذره‌ها، فریت کبالت، روش هم‌رسوبی، ابرپارامغناطیس، توان اتلاف ویژه گرمایی.

مقدمه

نانوذره‌های مغناطیسی به دلیل جداسازی آسان با یک میدان مغناطیسی خارجی و ظرفیت بالای آن‌ها برای استفاده در زمینه‌های متفاوت مانند تولید مواد پیشرفته، تصویربرداری تشدید مغناطیسی، گرما درمانی سلول‌های سرطانی، دارورسانی، شیوه‌های تشخیص، انرژی و مواد غذایی، بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند [۴ تا ۷].

امروزه فناوری نانو به یکی از گرایش‌های مهم پژوهشی در دانش مواد تبدیل شده است. نانومواد به دلیل اندازه کوچکشان ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی، نوری، الکتریکی، کاتالیستی، گرمایی و مغناطیسی بی‌همتایی از خود نشان می‌دهند [۱ تا ۳]. در بین انواع نانوذره‌ها،

با کاهش اندازه ذره و رسیدن به گستره اندازه بحرانی DC^2 ، سد انرژی برای بازگشت‌پذیری مغناطش کاهش می‌یابد. از این‌رو، افت و خیزهای گرمایی منجر به پدیده‌های واهلش می‌شود. در این جا اتلاف پسماند قابل چشم‌پوشی می‌شود. گرمایش نانوذره‌های ابرپارامغناطیس در یک میدان مغناطیسی متناوب برای هر دو سازوکار واهلش نیل و براونی، به علت تاخیر در واهلش گشتاور مغناطیسی است. هر یک از این فرایندها با یک زمان واهلش مشخص می‌شوند. اگر چرخش گشتاورهای مغناطیسی اتمی درون هر ذره اتفاق بیفتد در حالی که جهت ذره ثابت بماند، آنگاه زمان واهلش گشتاور یک ذره زمان واهلش نیل، τ_N ، نامیده می‌شود (شکل ۱). در این مورد، زمان واهلش مشخصه یک سامانه از نانوذره‌ها، با نسبت انرژی ناهمسانگردی K^3 به انرژی گرمایی $k_B T^4$ مشخص می‌شود (معادله ۱).

$$\tau_N = \tau_0 e^{K/k_B T}, (\tau_0 = 10^{-9} s) \quad (1)$$

سازوکارهای آسایش نیل و براونی مربوط به ذره‌های ابرپارامغناطیسی هستند. در سازوکار آسایش نیل، تبدیل انرژی الکترومغناطیسی جذب‌شده از میدان مغناطیسی متناوب اعمال شده به گرما، به دلیل چرخش ممان‌های مغناطیسی داخل نانوذره‌ها است، در حالی که در آسایش براونی تولید گرما به دلیل چرخش فیزیکی خود ذره‌ها در سیال است که در این حالت، انرژی جنبشی ذره‌ها در اثر اصطکاک با سیال اطراف خود، به گرما تبدیل می‌شود [۱۲، ۱۸ و ۱۹].

به‌طور معمول، نانوذره‌های مغناطیسی حاوی عناصر مغناطیسی مانند آهن، کبالت، نیکل و ترکیب‌های شیمیایی آن‌ها هستند. در بین انواع نانوذره‌های مغناطیسی، نانوذره‌های فریت به‌ویژه نانوذره‌های ابرپارامغناطیسی بیشترین کاربرد را در زمینه‌های متفاوت داشته‌اند که به دلیل همخوانی زیستی خوب و عدم حفظ مغناطیس باقی‌مانده پس از حذف میدان مغناطیسی خارجی، آن‌ها بوده است [۸ تا ۱۰]. فریت کبالت به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی، ویژگی‌های مغناطیسی و قیمت پایین مورد توجه قرار دارند [۱۱]. در این بین، مگنتیت به دلیل داشتن ویژگی فری مغناطیسی از موادی است که حجم زیادی از مطالعه‌ها و بررسی‌ها بر آن‌ها معطوف شده است. نانوساختارهای مغناطیسی و به‌طور ویژه نانوذره‌های 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 گرما تبدیل کنند. در واقع نانوذره‌های مغناطیسی می‌توانند شبیه یک گرمکن نانویی عمل کنند [۱۲ تا ۱۴].

فریت کبالت در ابعاد نانو در دمای اتاق، دارای ویژگی ابرپارامغناطیس (میدان وادارندگی بسیار کم)، عدم سمیت و زیست سازگار است. برای تخمین بهره گرمایی نانوذره‌های مغناطیسی تهیه‌شده، از آزمایش‌های مبتنی بر گرماسنجی، استفاده می‌شود. در حضور یک میدان با دامنه و بسامد ویژه، یک اندازه بهینه برای نانوذره‌ها گزارش شده است که در آن، مجموع گرمای به‌دست‌آمده از واهلش^۱ نیل و براون بیشینه مقدار خود را خواهد داشت. از این‌رو، یافتن اندازه بهینه نانوذره‌های مغناطیسی برای تولید گرما، یکی از زمینه‌های جذاب برای پژوهشگران است [۱۵ تا ۱۷].

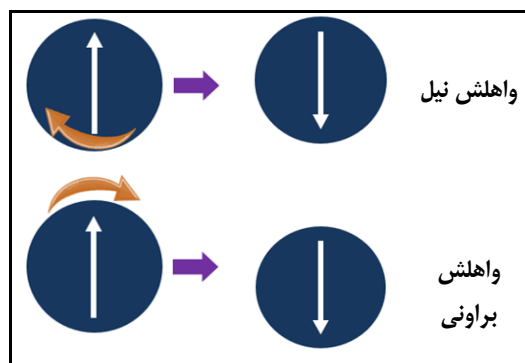
بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این کار از مواد آزمایشگاهی شرکت مرک شامل نمک‌های $(\text{FeCl}_3(6\text{H}_2\text{O}))$ و $(\text{CoCl}_2(6\text{H}_2\text{O}))$ و از NaOH به‌عنوان رسوب دهنده استفاده شد. برای محلول سازی مواد از آب دوبار یون‌زدوده استفاده شد. برای تهیه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها دستگاه ZEISS SUPRA 40VP ساخت آلمان به‌کارگرفته شد. همچنین، ریخت‌شناسی و میانگین اندازه نانوذره‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Tescan ساخت کشور چک تعیین شد. برای بررسی ویژگی مغناطیسی از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) شرکت مغناطیس دقیق کویر ساخت کاشان ایران، استفاده شد.

تهیه نانوذره‌های فریت کبالت

برای تهیه نانوذره‌های فریت کبالت، 0.026 مول از کلرید آهن و 0.013 مول از کلرید کبالت در 70 میلی‌لیتر آب دوبار یون‌زدوده، ریخته شد و سپس به این مخلوط، تحت هم‌زدن یکنواخت با همزن مغناطیسی به مدت 30 دقیقه در دمای 90°C ، 0.056 مول NaOH افزوده شد که موجب ایجاد رسوب مشکی رنگ شد. پس از سرد شدن، مخلوط دوبار با اتانول و هر بار به مدت 10 دقیقه و در 7000 دور در دقیقه و پنج بار با آب دوبار یون‌زدوده و هر بار به مدت 5 دقیقه و در 7000 دور دقیقه با گریزانه شسته شد تا محلول روی رسوب به pH خنثی برسد. رسوب به‌دست‌آمده به مدت 12 ساعت در دمای 70°C در آن خشک شد. در شکل ۲ طرح‌واره‌ای از تهیه نانوذره‌های فریت کبالت نشان داده شده است.

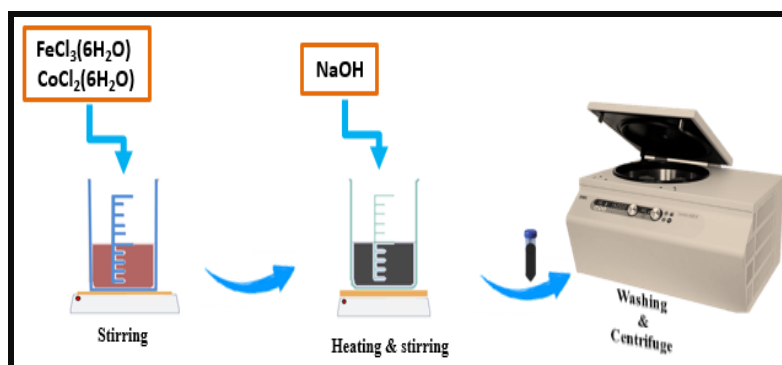


شکل ۱ سازوکار واهلش نیل و براونی یک نانوذره در یک میدان مغناطیسی متناوب

در پژوهش حاضر، ابتدا نمونه پس از آماده سازی به‌صورت فروفلوئید با غلظت معین، در دستگاه اندازه‌گیری گرمافزایی مغناطیسی قرار گرفت و با اعمال یک میدان مغناطیسی متناوب با شدت و فرکانس معین، افزایش دمای فروفلوئید در بازه زمانی مشخصی اندازه‌گیری و ثبت شد. مقادیر توان اتلاف ویژه که با SLP بیان می‌شود و نشان‌دهنده مقدار گرمافزایی مغناطیسی نانوذره‌ها در حضور میدان مغناطیسی است، با معادله ۲ محاسبه می‌شود.

$$SLP = c (m_f/m_{\text{MNPs}}) (\Delta T/\Delta t) \quad (2)$$

که در آن، c ظرفیت گرمایی ویژه حلال، m_{MNPs} جرم نانوذره‌ها، m_f جرم فروفلوئید و $\Delta T/\Delta t$ شیب اولیه منحنی افزایش دما-زمان است [۲۱].



شکل ۲ طرحواره‌ای از تهیه نانوذره‌های فریت کبالت

(۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) هستند. میانگین اندازه بلورها با معادله شرر محاسبه شد. با توجه به داده‌های XRD و معادله شرر، میانگین اندازه بلورهای فریت کبالت ۲۱٫۶ نانومتر به‌دست آمد.

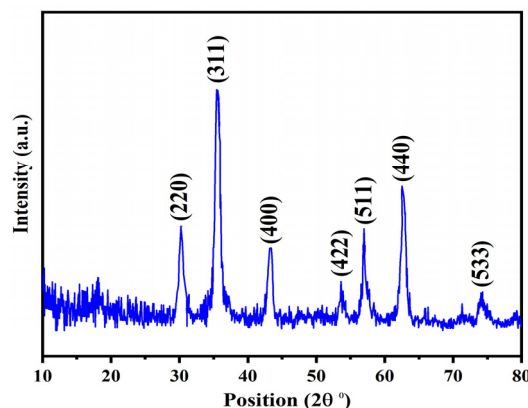
تجزیه و تحلیل تصویر FESEM

تصویر FESEM نانوذره‌های فریت کبالت در شکل ۴-الف مشاهده می‌شود. نانوذره‌های فریت کبالت تهیه‌شده یکنواختی شبه کروی و مناسبی دارند که همین ویژگی، یکی از عوامل موثر بر گرماافزایی مغناطیسی نانوذره‌های مغناطیسی است. توزیع اندازه نانوذره‌های فریت کبالت (شکل ۴-ب) با استفاده از تصاویر FESEM و نرم‌افزار Digimizer به‌دست آمده است. اندازه نانوذره‌های فریت کبالت در بازه ۲۵ تا ۶۰ نانومتر توزیع شده است و میانگین اندازه آن‌ها در گستره ۳۷ تا ۴۷ به‌دست آمده است که این نانوذره‌ها را در گروه نانوذره‌های ابرپارامغناطیس قرار می‌دهد.

نتیجه‌ها و بحث

الگوی XRD

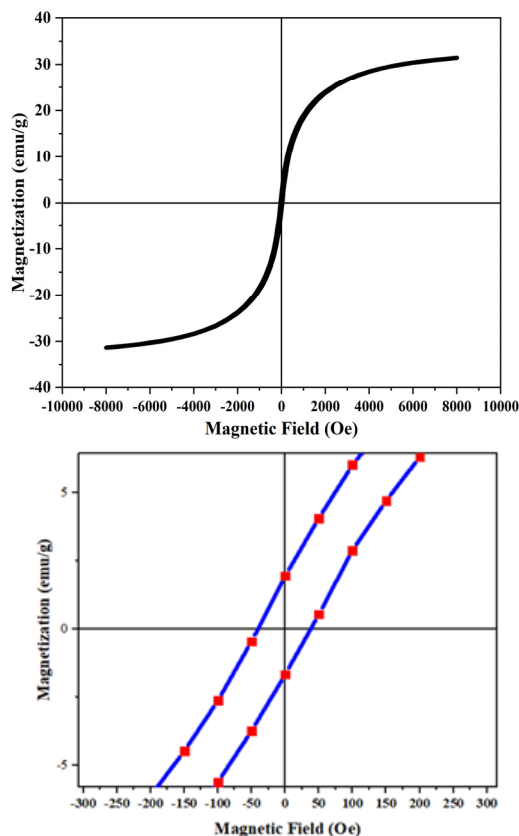
در شکل ۳ الگوی XRD مربوط به نانوذره‌های فریت کبالت مشاهده می‌شود.



شکل ۳ الگوی XRD نانوذره‌های فریت کبالت

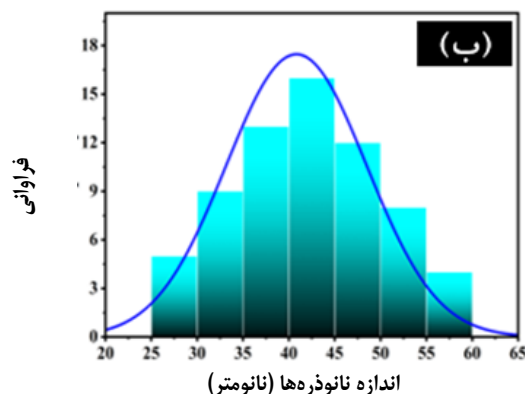
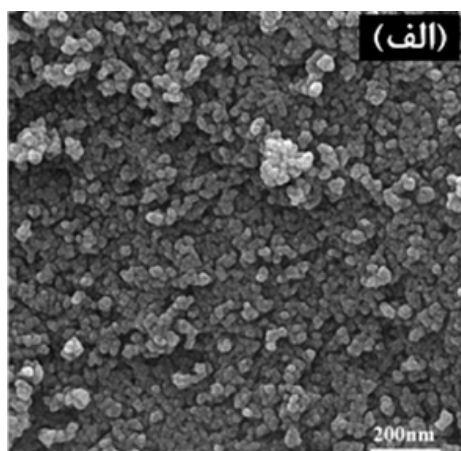
داده‌های این الگو با داده‌های کارت JCPDS (به شماره 00-002-1045) همخوانی دارند. در این الگو وجود قله‌های نانوذره‌های فریت کبالت، تشکیل این ماده را تأیید می‌کند. هرکدام از قله‌های موجود در طیف XRD نانوذره‌های فریت کبالت به ترتیب مربوط به صفحه‌های (۲۰۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)،

هیچ گونه اثر سوء بر بدن انسان ندارند. در شکل ۵ نمودار پسماند نانوذره‌های فریت کبالت نشان داده شده است که با توجه به پهنای بسیار کم آن (تزدیک به صفر)، نشان‌دهنده ابرپارامغناطیس بودن نانوذره‌های فریت کبالت است.



شکل ۵ نمودار پسماند نانوذره‌های فریت کبالت در حضور میدان مغناطیسی -10 Oe تا $+10$ Oe (برای مشخص شدن حلقه پسماند بخشی از نمودار با مقیاس بزرگتر نشان داده شده است).

در اندازه‌گیری‌های گرمافزایی مغناطیسی که در نهایت به محاسبه SLP می‌انجامد، ابتدا فروفلوئید شامل نانوذره‌های فریت کبالت با غلظت‌های ۳، ۵ و 8 mg/ml در محیط آبی آماده شدند. سپس برای پخش شدن نانوذره‌ها در آب از حمام فراصوت استفاده شد و محلول‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در حمام

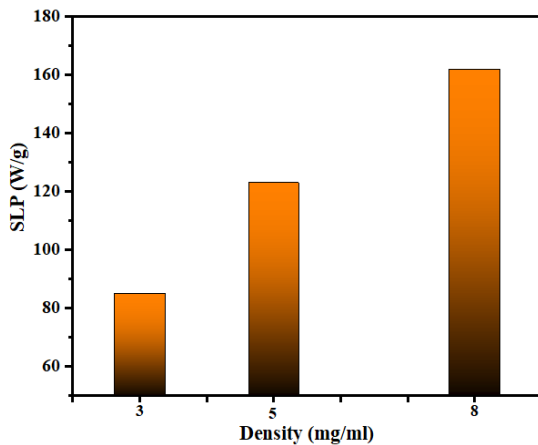


شکل ۴ تصویر FESEM (الف) و توزیع اندازه (ب) نانوذره‌های فریت کبالت

نمودار VSM و بررسی مقدار گرمافزایی

برای بررسی ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های فریت کبالت، میدان مغناطیسی در بازه -10 kOe تا $+10 \text{ kOe}$ به نمونه اعمال شد و عامل‌های مغناطیسی به دست آمد. مقدار M_s و H_c به ترتیب 33 emu/g و 40 Oe به دست آمد. به دلیل وادارندگی^۱ پایین، این نانوذره‌ها جزء گروه مواد ابرپارامغناطیس به حساب می‌آیند. افزون بر ایجاد گرمافزایی مغناطیسی، از این ویژگی نانوذره‌ها نیز می‌توان در افزایش کنتراست تصویر در MRI بهره گرفت، زیرا این نانوذره‌ها

دستگاه، این دو کمیت ثابت بوده‌اند.



شکل ۶ مقادیرهای SLP نانوذره‌های فریت کبالت در غلظت‌های ۸ mg/ml و ۵، ۳

نتیجه‌گیری

در این کار نانوذره‌های فریت کبالت با روش هم‌رسوبی تهیه شد. با توجه به نتیجه‌های XRD تشکیل نانوذره‌های کبالت تایید شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی‌های FESEM نشان داد که ریخت سطح نانوذره‌های فریت کبالت از یکنواختی برخوردار است و این نانوذره‌ها شبه کروی هستند. نتیجه‌های به‌دست آمده از حلقه پسماند نشان داد که نانوذره‌های فریت کبالت جزء مواد ابرپارامغناطیس است. بررسی‌های گرماافزایی مغناطیسی در غلظت‌های ۳، ۵ و ۸ mg/ml در محیط آبی نشان می‌دهد که غلظت مناسب برای بیشترین مقدار SLP غلظت ۸ mg/ml برای نانوذره‌های فریت کبالت تهیه‌شده در این پژوهش است. سازوکار اثرگذار بر گرماافزایی نانوذره‌ها، سازوکار نیل بود زیرا با افزایش غلظت، مقدار گرماافزایی بیشتری ایجاد شد.

قرار گرفتند. نانوذره‌ها با یک سامانه گرماافزایی مغناطیسی ساخت شرکت مغناطیس دانش پژوه کاشان اندازه‌گیری شد. فرولوئید نمونه‌ها در دستگاه گرماافزایی تحت اعمال میدان مغناطیسی متناوب با فرکانس ۴۰۰ kHz و شدت میدان Oe ۴۰۰ قرار گرفتند. مقادیرهای SLP با استفاده از معادله ۱ و با قراردادن مقدار افزایش دمای اندازه‌گیری‌شده در بازه زمانی یک دقیقه محاسبه شدند. در شکل ۶ مقدار SLP نانوذره‌های فریت کبالت در غلظت‌های ۳، ۵ و ۸ mg/ml نشان داده شده است که در غلظت ۸ mg/ml بیشترین مقدار SLP برابر با مقدار ۱۶۲ W/g به‌دست آمده است. از سوی دیگر، مقایسه توان گرمایی اتلافی نمونه‌ها با غلظت‌های متفاوت نشان می‌دهد کاهش غلظت، موجب افزایش گرمای تولیدشده با فرولوئید می‌شود. با کاهش غلظت، مقدار نانوذره‌های حل‌شده موجود در محلول کاهش و با رقیق‌تر شدن محلول، فاصله بین نانوذره‌ها از یکدیگر افزایش می‌یابد و در نتیجه موجب کاهش برهم‌کنش بین نانوذره‌ها می‌شود. این کاهش برهم‌کنش موجب می‌شود که ذره‌ها در مقابل چرخش فیزیکی خود در سیال با ممانعت کمتری روبه‌رو شوند و با حرکت‌های چرخشی بیشتر و سریع‌تر بتوانند مقدار انرژی الکترومغناطیسی جذب‌شده بیشتری را به گرما تبدیل کنند و موجب افزایش SLP شوند؛ ولی چون با کاهش غلظت در این نانوذره‌ها مقدار SLP کاهش یافته است، می‌توان بیان داشت که سازوکار غالب بر گرماافزایی نانوذره‌ها سازوکار نیل بوده است. نکته قابل توجه اینکه تغییر غلظت می‌تواند سازوکار آسایش براونی را تحت تأثیر قرار دهد که به چرخش خود نانوذره‌ها مربوط می‌شود. درحالی‌که سازوکار نیل که مربوط به چرخش گشتاورهای داخل نانوذره‌ها است، مستقل از محیط اطراف آن‌ها است. از دیگر عوامل مؤثر در مقدار SLP مشخصات دستگاه اندازه‌گیری مانند بسامد و شدت میدان است که در مطالعه حاضر با توجه به مشخصات

مراجع

- [1] Zu, S.-Z.; Han, B.-H.; *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 13651-13657, 2009.
- [2] Heydaryan, K.; Kashi, M.A.; Sharifi, N.; Ranjbar-Azad, M.; *New Journal of Chemistry* 44, 9037-9045, 2020.
- [3] Xu, W.; He, W.; Du, Z.; Zhu, L.; Huang, K.; Lu, Y.; Luo, Y.; *Angewandte Chemie International Edition* 60, 6890-6918, 2021.
- [4] Cui, Z.-M.; Jiang, L.-Y.; Song, W.-G.; Guo, Y.-G.; *Chemistry of Materials* 21, 1162-1166, 2009.
- [5] Hirt, A.M.; Sotiriou, G.A.; Kidambi, P.R.; Teleki, A.; *Journal of Applied Physics* 115, 044314, 2014.
- [6] Geraldes, C.F.; Laurent, S.; *Contrast Media & Molecular Imaging* 4, 1-23, 2009.
- [7] Pilati, V.; Cabreira Gomes, R.; Gomide, G.; Coppola, P.; Silva, F.G.; Paula, F.B.L.; Perzynski, R.; Goya, G.F.; Aquino, R.; Depeyrot, J.R.M.; *The Journal of Physical Chemistry C* 122, 3028-3038, 2018.
- [8] Cao, M.; Li, Z.; Wang, J.; Ge, W.; Yue, T.; Li, R.; Colvin, V.L.; William, W.Y.; *Trends in Food Science & Technology* 27, 47-56, 2012.
- [9] Faraji, M.; Fadavi, G.; *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology* 8, 239-252, 2013.
- [10] Robles, J.; Das, R.; Glassell, M.; Phan, M.-H.; Srikanth, H.; *AIP Advances* 8, 056719, 2018.
- [11] Sun, C.; Lee, J.S.; Zhang, M.; *Advanced drug delivery reviews* 60, 1252-1265, 2008.
- [12] Ji, R.; Cao, C.; Chen, Z.; Zhai, H.; Bai, J.; *Journal of Materials Chemistry C* 2, 5944-5953, 2014.
- [13] Baldi, G.; Bonacchi, D.; Franchini, M.C.; Gentili, D.; Lorenzi, G.; Ricci, A.; Ravagli, C.; *Langmuir* 23, 4026-4028, 2007.
- [14] Salokhe, A.; Koli, A.; Jadhav, V.; Mane-Gavade, S.; Supale, A.; Dhabbe, R.; Yu, X.-Y.; Sabale, S.; *SN Applied Sciences* 2, 1-11, 2020.
- [15] Hu, L.; de Montferland, C.; Lalatonne, Y.; Motte, L.; Brioude, A.; *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 4349-4355, 2012.
- [16] Khizar, S.; Ahmad, N.M.; Ahmed, N.; Manzoor, S.; Hamayun, M.A.; Naseer, N.; Tenório, M.K.; Lebaz, N.; Elaissari, A.; *Nanomaterials* 10, 2182, 2020.
- [17] Jalalian, M.; Mirkazemi, S.; Alamolhoda, S.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 419, 363-367, 2016.
- [18] Tomitaka, A.; Takemura, Y.; *J Pers Nanomedicine* 1, 33-37, 2015.
- [19] Ortega, D.; Pankhurst, Q.A.; *Nanoscience* 1, 60-88, 2013.
- [20] Abenojar, E.C.; Wickramasinghe, S.; Bas-Concepcion, J.; Samia, A.C.S.; *Progress in Natural Science: Materials International* 26, 440-448, 2016.
- [21] Myrovali, E.; Maniotis, N.; Makridis, A.; Terzopoulou, A.; Ntomprougkidis, V.; Simeonidis, K.; Sakellari, D.; Kalogirou, O.; Samaras, T.; Salikhov, R.; *Scientific reports* 6, 1-11, 2016.

Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and investigation of their magnetic hyperthermia properties at different concentrations

Salah Khanahmadzadeh^{1,*}, Kamran Heydaryan²

1. Associate Prof. of Department of Chemistry, Mahabad Branch, Islamic Azad University, Mahabad, Iran.
2. Ph.D Student of Nanophysics, Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran.

Abstract: In this paper, cobalt ferrite nanoparticles were synthesized using a co-precipitation method. The properties and characteristics of the cobalt ferrite nanoparticles were studied using XRD, VSM, and FESEM analyses. The FESEM images showed that the cobalt ferrite nanoparticles had almost spherical morphology, and that the particle size distribution (determined with the help of Digimizer software) was in the range of 25–60 nm. Moreover, the average size of the nanoparticles was calculated to be in the range of 37–47 nm. The VSM results indicated superparamagnetic properties of the cobalt ferrite nanoparticles at room temperature. Besides, the saturation magnetization and coercivity were found to be 30 emu/g and 39 Oe, respectively. The specific loss power (SLP) was investigated by preparing ferrofluid concentrations of 3, 5, and 8 mg/ml under a magnetic field of 400 Oe and at a frequency of 400 kHz. In this case, the rate of the increase in temperature of the cobalt ferrite nanoparticles was measured in a certain period of time, and the related SLP was calculated. The results of the measurements showed that the highest rate of the heat generation occurred at the concentration of 8 mg/ml, leading to an SLP value of 162 W/g.

Keywords: Nanoparticles, Cobalt ferrite, Co-precipitation method, Superparamagnet, Specific loss power.