



SPMS
2023

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh, 5 – 7/11/2023

HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XIII

TUYỂN TẬP BÁO CÁO

QUYỂN 1



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI



SPMIS 2023

HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XIII

TUYỂN TẬP BÁO CÁO QUYỂN 1

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI
Tháng 10 năm 2023

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHA TẠP Gd ĐẾN HIỆU ỨNG SINH NHIỆT CỦA HỆ HẠT NANO $\text{CoGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Nguyễn Trọng Hùng^{1,2}, Lưu Hữu Nguyên^{3,4}, Lê Thế Tâm⁵, Nguyễn Hoài Nam⁶,
Phan Thị Hồng Tuyết², Phạm Thanh Phong^{3,4}, Phạm Hồng Nam^{6,*}

¹Trường PTCS thị trấn Mường Xén, Nghệ An, Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Sư Phạm, Trường Đại học Vinh, 182 Lê Duẩn, Thành phố Vinh, Nghệ An

³Phòng Thí nghiệm Từ tính và Vật liệu từ, Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Văn Lang, 69/68 Đặng Thùy Trâm, Q. Bình Thạnh, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

⁴Khoa Công nghệ ứng dụng, Trường Công nghệ Văn Lang, Trường Đại học Văn Lang, 69/68 Đặng Thùy Trâm, Q. Bình Thạnh, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

⁵Viện Công nghệ Hóa sinh - Môi trường, Trường Đại học Vinh, Nghệ An

⁶Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

*Email: namph.ims@gmail.com

Tóm tắt:

Công trình này trình bày kết quả nghiên cứu của việc thay thế ion Gd^{3+} cho ion Fe^{3+} ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể, tính chất từ, và hiệu ứng sinh nhiệt của hệ hạt nano $\text{CoGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Các hạt nano từ $\text{CoGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (với $x = 0,0 - 0,3$) được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Với sự thay thế ion Gd^{3+} trong hệ hạt nano $\text{CoGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \neq 0$), hằng số mạng và tính chất từ (từ độ bão hòa và dị hướng từ) suy giảm so với mẫu CoFe_2O_4 ($x = 0$). Mặt khác, kính thước tinh thể cũng thay đổi theo giá trị x . Mặc dù tính chất từ của hệ pha tạp suy giảm, thực nghiệm đốt nóng cảm ứng từ cho thấy giá trị tốc độ hấp thụ riêng (specific absorption rate, SAR) đạt giá trị lớn nhất ứng với giá trị x bằng 0,15, tương ứng với mẫu $\text{CoGd}_{0,15}\text{Fe}_{1,75}\text{O}_4$.

Từ khóa: $\text{CoGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, tốc độ hấp thụ riêng, hạt nano, hiệu ứng sinh nhiệt

GIỚI THIỆU

Nhiệt trị đã trở thành một phương pháp có nhiều kỳ vọng trong điều trị ung thư từ thế kỷ 19 [1]. Đối với phương pháp này, các hạt nano với hiệu ứng đốt nóng cảm ứng từ (Magnetic Inductive Heating) được đặc biệt quan tâm nghiên cứu do một số ưu điểm nổi bật như tính chọn lọc, hiệu suất, đa chức năng, khả năng kết hợp với các phương pháp khác... [2-6]. Vì vậy, nhiệt từ trị ung thư (Magnetic Hyperthermia Therapy, MHT) đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ cả về khía cạnh nghiên cứu cơ bản và định hướng ứng dụng.

Đến nay, hạt nano từ (HNNT) Fe_3O_4 và CoFe_2O_4 là hai đối tượng được quan tâm nhất về mục đích ứng dụng trong MHT [7-9]. Hầu hết các nghiên cứu đều tập trung tối ưu hóa giá trị tốc độ hấp thụ riêng (specific absorption rate, SAR) của chúng để nâng cao hiệu quả ứng dụng. Gần đây, một hướng tiếp cận thú vị trong việc nâng cao giá trị SAR là pha tạp ion Gd^{3+} vào HNNT Fe_3O_4 và CoFe_2O_4 [10-14]. Ví dụ, kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả D. Jaisson và cộng sự cho thấy giá trị SAR của hệ hạt pha tạp $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ (103,25 – 232,17 W/g) cao hơn giá trị SAR của

hệ CoFe_2O_4 (91,49 W/g) [15]. Đặc biệt, giá trị SAR của các hệ pha tạp còn đạt giá trị lớn nhất (232,17 W/g) tại nồng độ pha tạp tối ưu ($x = 0,25$) [15]. Kết quả cho thấy pha tạp là một cách tiếp cận hiệu quả để tăng cường giá trị SAR của vật liệu. Do đó, đây đang là mối quan tâm đối với giới nghiên cứu cơ bản và ứng dụng

Trong bài báo này, ảnh hưởng của việc thay thế ion Fe^{3+} của hệ CoFe_2O_4 bằng ion Gd^{3+} đến hiệu ứng sinh nhiệt được tập trung dựa trên kết quả nghiên cứu tính chất từ, giá trị SAR của hệ HNNT $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0 \div 0,3$).

THỰC NGHIỆM

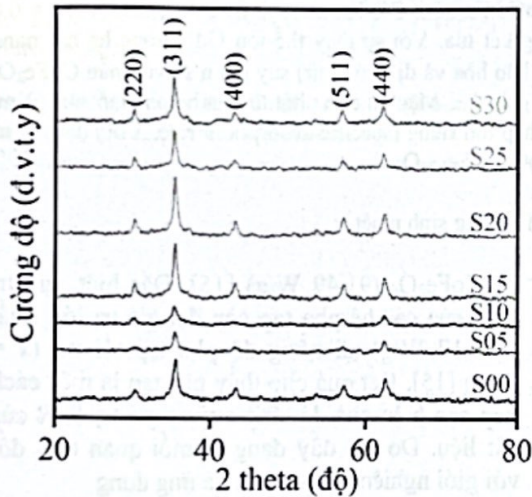
Các hệ HNNT $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0 \div 0,3$) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Các hóa chất được sử dụng bao gồm $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ của hãng Sigma – Aldrich, và NaOH của Trung Quốc. Các mẫu được ký hiệu lần lượt là S00, S05, S10, S15, S20, S25, và S30 tương ứng với các nồng độ pha tạp 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; và 0,30 của ion Gd^{3+} trong hệ mẫu.

Các đặc trưng cấu trúc của các mẫu được khảo sát bằng cách sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X

(Bruker D8-Advance instrument), với bức xạ Cu - K α với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Tính chất từ của các mẫu được khảo sát bằng trên thiết bị từ kế mẫu rung (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) tại nhiệt độ phòng với cường độ từ trường thay đổi từ -11 kOe đến 11 kOe. Các đặc trưng đôt nóng từ được thực hiện trên máy phát phát từ trường xoay chiều, UHF - 20kW.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các hệ mẫu S00, S05, S10, S15, S20, S25, và S30. Các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt phẳng mạng (220), (311), (400), (422), và (511) đặc trưng cho pha ferrite đều được tìm thấy trong các mẫu, và đều khớp với thẻ chuẩn của vật liệu CoFe_2O_4 (JCPDS: 22-1086 [16]). Kết quả cho thấy các mẫu đều tồn tại đơn pha tinh thể của hệ CoFe_2O_4 .

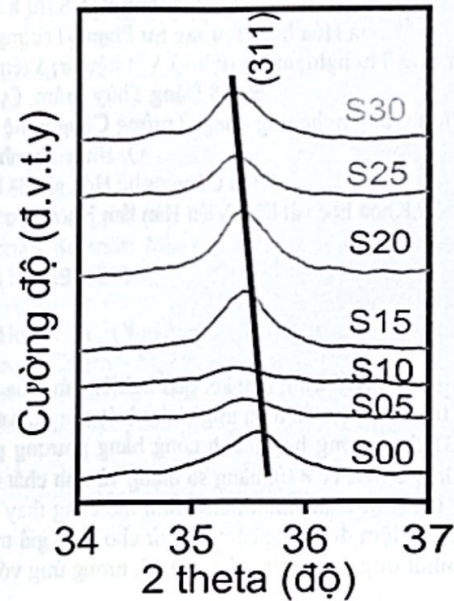


Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu.

Hình 2 cũng cho thấy sự dịch đỉnh (311) sang trái của các mẫu pha tạp (S05, S10, S15, S20, S25, và S30) so với mẫu không pha tạp S00. Nguyên nhân của hiện tượng này liên quan đến sự thay thế ion Fe^{3+} của vật liệu CoFe_2O_4 bằng ion Gd^{3+} trong các hệ pha tạp. Kết quả là giá trị hằng số mạng của các hệ pha tạp đều lớn hơn hằng số mạng của mẫu S00 (bảng 1). Dữ liệu này hoàn toàn phù hợp với kết quả của các công trình trước đây [15, 17-20].

Bên cạnh đó, kích thước tinh thể (D_{XRD}) của toàn bộ các hệ mẫu được xác định bằng công thức Scherrer [16] dựa trên dữ liệu của đỉnh nhiễu xạ (311). Bảng 1 cho thấy giá trị D_{XRD} của các mẫu pha tạp đều lớn hơn giá trị D_{XRD} của mẫu S00 đều do sự dịch đỉnh sang trái của đỉnh (311). Tuy nhiên, độ rộng bán vạch của các mẫu pha tạp

thay đổi khác nhau khi so sánh với mẫu S00 là do sự phân bố các ion Gd^{3+} vào vị trí tứ diện hoặc bát diện [21], dẫn đến giá trị D_{XRD} phụ thuộc nồng độ pha tạp x tồn tại cực tiểu tại vị trí $x = 0,1$. Kết quả là mẫu S10 có giá trị kích thước tinh thể nhỏ nhất (12,4 nm).



Hình 2: Đỉnh nhiễu xạ (311) của các mẫu. Đường liền nét là đường làm khớp.

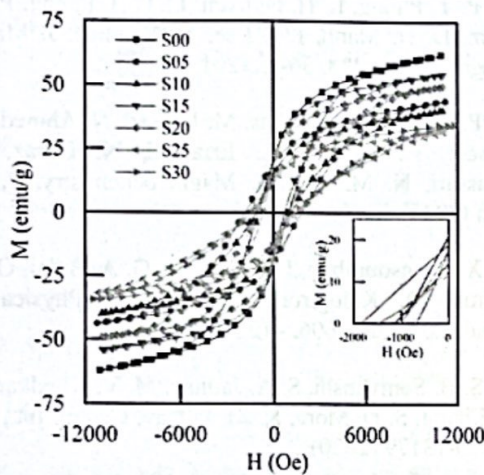
Bảng 1: Giá trị D_{XRD} và hằng số mạng a .

Mẫu	a (Å)	D_{XRD} (nm)
S00	8,367	12,2
S05	8,381	15,1
S10	8,402	12,4
S15	8,390	15,5
S20	8,391	15,5
S25	8,406	16,9
S30	8,406	15,8

Đường cong từ trễ $M(H)$ của các mẫu được đo tại nhiệt độ phòng trên VSM được thể hiện ở Hình 3. Ngoài ra, dữ liệu đường cong từ hóa ban đầu theo định luật tiệm cận tới bão hòa [22] để xác định giá trị dị hướng từ hiệu dụng (K_{eff}) của các mẫu (Hình 4). Các giá trị từ độ bão hòa (M_s), lực kháng từ (H_C) và giá trị K_{eff} được trình bày ở bảng 2.

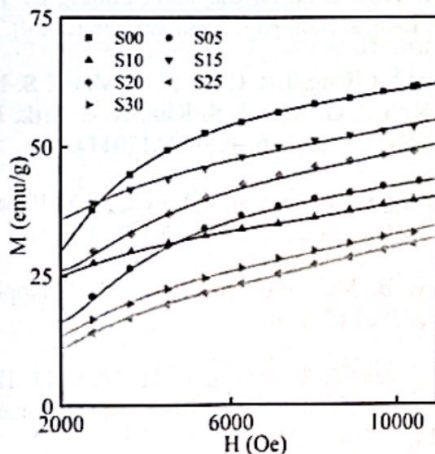
Bảng 2: Giá trị M_s , H_c , và K_{eff} .

Mẫu	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	K_{eff} (KJ/m ³)
S00	61,1	972	127,9
S05	44,0	1839	44,2
S10	40,1	1140	58,4
S15	54,4	691	71,6
S20	49,8	1000	80,5
S25	31,9	1477	55,1
S30	34,7	1473	61,6



Hình 3: Đường cong từ trễ $M(H)$.

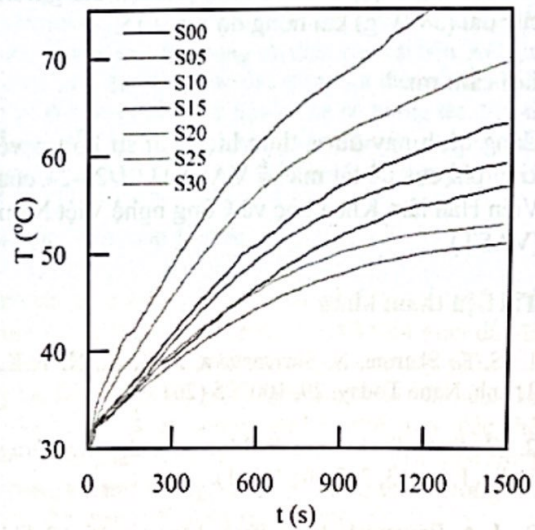
Tính chất từ của hệ hạt nano từ được thể hiện qua giá trị từ độ bão hòa và dị hướng từ hiệu dụng của chúng. Nhìn chung, hai giá trị này của các mẫu pha tạp đều nhỏ hơn giá trị tương ứng của mẫu S00 do các ion từ tính Fe^{3+} được thay thế bởi các ion siêu thuận từ Gd^{3+} .



Hình 4: Đường cong từ hóa ban đầu và đường làm khớp theo định luật tiệm cận tới bão hòa.

Điều thú vị là hai mẫu S15 và S20 đều có giá trị M_s và K_{eff} cao nhất trong 6 mẫu pha tạp; trong đó mẫu S15 có M_s cao nhất và mẫu S20 có K_{eff} cao nhất. Tính chất từ mạnh của 2 mẫu này có thể dẫn đến giá trị SAR của chúng cao hơn các mẫu pha tạp khác.

Để đánh giá khả năng ứng dụng trong lĩnh vực MHT, các mẫu được thực nghiệm đốt nóng cảm ứng từ tại từ trường 200 Oe, tần số 450 kHz (Hình 5). Các mẫu được phân tán trong nước với nồng độ 5 mg/mL. Giá trị SAR của các mẫu S00, S05, S10, S15, S20, S25, và S30 lần lượt là 43, 40, 31, 54, 51, 32, và 27 W/g.



Hình 5: Thực nghiệm đốt nóng cảm ứng từ

Các công trình nghiên cứu trước đây cho thấy giá trị SAR phụ thuộc mạnh vào kích thước hạt cũng như từ độ bão hòa và dị hướng từ của hệ vật liệu [23-26]. Bảng 2 cho thấy sự suy giảm từ độ bão hòa và dị hướng từ của các mẫu pha tạp so với mẫu không pha tạp. Đây là nguyên nhân dẫn đến sự suy giảm giá trị SAR của các mẫu S05, S10, S25, và S30 so với mẫu S00. Tuy nhiên, giá trị SAR của mẫu S15 và S20 lớn gần bằng 1,3 so với mẫu S00. Sự khác biệt này có thể liên quan đến kích thước hạt [24]. Điều này cho thấy ảnh hưởng của nồng độ pha tạp đến kích thước, tính chất từ đã gây ra mối liên hệ phức tạp giữa các yếu tố: pha tạp, kích thước, tính chất từ đến việc tăng cường giá trị SAR của vật liệu.

Đặc biệt, giá trị SAR đạt cực đại là 54 W/g ứng với mẫu S15, tức nồng độ pha tạp $x = 0,15$. Điều này khẳng định sự tồn tại của nồng độ pha tạp tối ưu khi kết hợp giữa ion Gd^{3+} và HNNT $CoFe_2O_4$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với công trình nghiên cứu của nhóm tác giả D.

Jaison và cộng sự [15]. Đồng thời, chúng cũng khẳng định pha tạp là một cách tiếp cận hiệu quả để tìm kiếm vật liệu phù hợp cho từng mục đích ứng dụng cụ thể trong y sinh.

KẾT LUẬN

Các hạt nano từ $\text{CoFe}_2\text{-}_x\text{Gd}_x\text{O}_4$ được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa với kích thước tinh thể (D_{XRD}) nằm trong khoảng 12 – 17 nm. Mặc dù các hạt nano từ pha tạp $\text{CoFe}_2\text{-}_x\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x \neq 0$) đều có giá trị từ độ bão hòa (31,9 – 54,4 emu/g) và dị hướng từ (44,2 – 80,5 kJ/m³) nhỏ hơn giá trị tương ứng của hạt nano từ CoFe_2O_4 , giá trị SAR của mẫu pha tạp đạt giá trị cực đại (54 W/g) khi nồng độ $x = 0,15$.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài mã số VAST03.01/23-24 của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST).

Tài liệu tham khảo

1. S. K. Sharma, N. Shrivastava, F. Rossi, N. T. K. Thanh, *Nano Today*, 29, 100795 (2019).
2. C. S. S. R. Kumar, F. Mohammad, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 63, 789-808 (2011).
3. I. A. Brezovich, *Med. Phys. Monogr*, 16, 82-111 (1988).
4. M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, *J. Iran. Chem. Soc.*, 7, 1-37 (2010).
5. G. M. Whitesides, *Nat. Biotechnol.*, 21, 1161-1165 (2003).
6. Z. Lu, M. D. Prouty, Z. Guo, V. O. Golub, C. S. S. R. Kumar, Y. M. Lvov, *Langmuir*, 21, 2042-2050 (2005).
7. K. K. Kefeni, T. A. M. Msagati, T. T. Nkambule, B. B. Mamba, *Mater. Sci. Eng. C*, 107, 110314(19) (2020).
8. K. K. Kefeni, B. B. Mamba, *SM&T*, 23, E00140(18) (2020).
9. S. I. Ahmad, *J. Magn. Magn. Mater.*, 562, 169840 (2022).
10. J. Giri, P. Pradhan, T. Sriharsha, D. Bahadur, *J. Appl. Phys.*, 97, 10Q916 (2005).

11. E. Fantechi, C. Innocenti, M. Albino, E. Lottini, C. Sangregorio, *J. Magn. Magn. Mater.*, 380, 365-371 (2015).
12. J. S. Anandhi, T. Arun, R. J. Joseyphus, *Physica B Condens. Matter*, 598, 412429-412437 (2020).
13. J. S. Anandhi, G. A. Jacob, R. J. Joseyphus, *J. Magn. Magn. Mater.*, 512, 166992 (2020).
14. K. Shen, Y. Yan, W. Gao, H. Li, W. Chen, Z. He, L. Li, *J. Alloys Compd.*, 926, 166806 (2022).
15. D. Jaison, A. Gangwar, P. N. Kishore, G. Chandrasekaran, M. Mothilal, *Mater. Res. Express*, 7, 064009 (2020).
16. P. T. Phong, L. H. Nguyen, L. T. H. Phong, P. H. Nam, D. H. Manh, I. J. Lee, N. X. Phuc, *J. Magn. Magn. Mater.*, 428, 36-42 (2017).
17. F. Javed, M. A. Abbas, M. I. Asad, N. Ahmed, N. Naseer, H. Saleem, A. Errachid, N. Lebaz, A. Elaissari, N. M. Ahmad, *Magnetochemistry*, 7, 47 (16) (2021).
18. X. Koutsoumbou, I. Tsiaoussis, G. A. Bulai, O. F. Caltun, O. Kalogirou, C. Sarafidis, *Physica B Condens. Matter*, 606, 412849(11) (2021).
19. S. B. Somvanshi, S. A. Jadhav, M. V. Khedkar, P. B. Kharat, S. D. More, K. M. Jadhav, *Ceram. Int.*, 46, 13170-13179 (2020).
20. R. S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, J. Havlica, L. Kalina, P. Urbánek, M. Machovsky, D. Skoda, M. Masař, M. Holek, *Ultrason. Sonochem.*, 40, 773-783 (2018).
21. K. P. Hazarika, R. Fopase, L. Pandey, J. P. Borah, *Physica B Condens. Matter*, 3, 414237(13) (2022).
22. L. H. Nguyen, V. T. K. Oanh, P. H. Nam, D. H. Doan, N. X. Truong, N. X. Ca, P. T. Phong, L. V. Hong, T. D. Lam, *J. Nanopart. Res.*, 22, 258 (2020).
23. J.-H. Lee, J.-t. Jang, J.-s. Choi, S. H. Moon, S.-h. Noh, J.-w. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K. I. Park, J. Cheon, *Nat. Nanotechnol.*, 6, 418-422 (2011).
24. P. T. Phong, L. H. Nguyen, I.-J. Lee, N. X. Phuc, *J. Electron. Mater.*, 46, 2393-2405 (2017).
25. J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud, *J. Appl. Phys.*, 109, 083921 (2011).
26. L. H. Nguyen, P. T. Phong, P. H. Nam, D. H. Manh, N. T. K. Thanh, L. D. Tung, N. X. Phuc, *Materials*, 14, 1875 (2021).

**HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN
VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU
TOÀN QUỐC LẦN THỨ XIII
TUYỂN TẬP BÁO CÁO QUYỂN 1**

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI
1 – Đại Cồ Việt – Hai Bà Trưng – Hà Nội
VPGD: Ngõ 17 – Tạ Quang Bửu – Hai Bà Trưng – Hà Nội
ĐT: (84.24) 3868 4569; Fax: (84.24) 3868 4570
<https://nxbbachkhoa.vn>

-----***-----

Chịu trách nhiệm xuất bản
Giám đốc – Tổng biên tập: TS. BÙI ĐỨC HÙNG

Biên tập: NGUYỄN THỊ THU, VŨ THỊ HẰNG
Sửa bản in: VŨ NGỌC PHAN
Trình bày bìa: DƯƠNG HOÀNG ANH

In 170 cuốn khổ (21 × 29,7) cm tại Công ty Cổ phần In và Dịch vụ văn phòng Tân Đại Việt, 16 Chùa Láng, Láng Thượng, Đống Đa, Hà Nội.

Số xuất bản: 3328-2023/CXBIPH/27-60/BKHN; ISBN: 978-604-471-702-9.

Số QĐXB: 956/QĐ – ĐHBK – BKHN ngày 30/10/2023.

In xong và nộp lưu chiểu quý IV năm 2023.