

COBALT FERRITE/GRAPHENE OXIDE NANOCOMPOSITE: SYNTHESIS, MAGNETIC PROPERTIES AND MAGNETIC INDUCTIVE HEATING CHARACTERISTIC

Pham Hong Nam^{1*}, Nguyen Hoai Nam¹, Man Hoai Nam¹,
Bui Hung Thang¹, Le Anh Tuan², Vu Dinh Lam³

¹Institute of Materials Science – VAST, ²Phenikaa University

³Graduate University of Science and Technology – VAST

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 04/6/2021	In this paper, we report the synthesis of CoFe ₂ O ₄ /GO nanocomposite by co-precipitation method with the assistant of microwave irradiation. CoFe ₂ O ₄ nanoparticles after synthesis appeared on the surface of GO. The surface morphologies and structures of the CoFe ₂ O ₄ /GO nanocomposite were investigated by powder X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Mass percent of elements, magnetic properties were investigated and evaluated by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), vibrating sample magnetometer (VSM). The value saturation magnetization (M _s) of CoFe ₂ O ₄ /GO nanocomposite at 36.2 emu/g. The ability heat of liquid containing of CoFe ₂ O ₄ /GO nanocomposite with a concentration of 1 mg/ml is performed at a magnetic field strength of 100-250 Oe, frequency of 290 kHz. The two parameters of temperature and specific absorption rate (SAR) receive the value of 47.6°C and 50.2 W/g. These two parameters are in good agreement with the requirements of thermotherapy for cancer treatment.
Revised: 29/6/2021	
Published: 02/7/2021	
KEYWORDS	
CoFe ₂ O ₄ nanoparticle	
Graphene oxide (GO)	
CoFe ₂ O ₄ /GO nanocomposite	
Magnetic inductive heating	
Cancer treatment	

TỔ HỢP NANO COBAN FERIT/GRAPHENE Ô XÍT: TỔNG HỢP, TÍNH CHẤT TỪ VÀ ĐẶC TRƯNG ĐÓT NÓNG CẢM ỨNG TỪ

Pham Hồng Nam^{1*}, Nguyễn Hoài Nam¹, Mẫn Hoài Nam¹,
Bùi Hùng Thang¹, Lê Anh Tuấn², Vũ Đình Lâm³

¹Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Phenikaa, ³Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 04/6/2021	Trong bài báo này, chúng tôi báo cáo kết quả tổng hợp vật liệu tổ hợp nano CoFe ₂ O ₄ /GO bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp vi sóng. Hạt nano CoFe ₂ O ₄ sau khi tổng hợp đã xuất hiện trên bề mặt của GO. Hình thái bề mặt và cấu trúc của tổ hợp nano CoFe ₂ O ₄ /GO được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Phần trăm khối lượng các nguyên tố, tính chất từ được khảo sát và đánh giá bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), từ kế mẫu rung (VSM). Giá trị từ độ bão hòa (M _s) của tổ hợp nano CoFe ₂ O ₄ /GO đạt 36,2 emu/g. Khả năng sinh nhiệt của chất lỏng chứa tổ hợp nano CoFe ₂ O ₄ /GO ở nồng độ 1 mg/ml được thực hiện ở cường độ từ trường 100 – 250 Oe, tần số 290 kHz. Hai tham số nhiệt độ và tốc độ hấp thụ riêng (SAR) nhận giá trị là 47,6°C và 50,2 W/g. Hai tham số này đáp ứng được yêu cầu trong liệu pháp nhiệt trị điều trị ung thư.
Ngày hoàn thiện: 29/6/2021	
Ngày đăng: 02/7/2021	
TỪ KHÓA	
Hạt nano CoFe ₂ O ₄	
Graphene ô xít (GO)	
Tổ hợp nano CoFe ₂ O ₄ /GO	
Đốt nóng cảm ứng từ	
Điều trị ung thư	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4598>

* Corresponding author. Email: namph.ims@gmail.com

1. Giới thiệu

Các phương pháp điều trị hiện nay (phẫu thuật, xạ trị, hóa trị, liệu pháp miễn dịch) để điều trị ung thư vẫn không hiệu quả trong một số trường hợp, đặc biệt đối với các khối u rắn. Ngoài ra, còn có một số hạn chế như: xâm lấn, không chọn lọc và gây ra các tác dụng phụ không mong muốn [1]. Điều này cần thiết phải cải thiện phương pháp điều trị ung thư. Nhiệt trị với các tác động tiêu diệt tế bào ung thư bằng nhiệt là phương pháp thứ 5 được đề xuất nhằm khắc phục những hạn chế của các phương pháp điều trị hiện nay, với việc nâng nhiệt độ khối u lên đến nhiệt độ trong khoảng giữa 41 - 46°C bởi các thiết bị bên ngoài mà vẫn không ảnh hưởng đến các tế bào xung quanh khối u. Nó có thể được áp dụng tại một vị trí hoặc nhiều vị trí phụ thuộc vào giai đoạn phát triển của bệnh ung thư. Đây được coi là một phương pháp điều trị có nhiều tiềm năng, lấp đầy những hạn chế của các phương pháp điều trị đang sử dụng hiện nay và mang lại những hiệu quả mong muốn là hạn chế gây ra các tác dụng phụ và không ảnh hưởng đến tế bào lành [2]. Các hạt nano từ tính phân tán thành chất lỏng từ, được tiêm trực tiếp vào khối u hoặc theo đường tĩnh mạch và được đặt trong từ trường xoay chiều để tiêu diệt tế bào ung thư đang là đối tượng quan tâm của một số nghiên cứu [3]. Trong đó phải kể đến hạt nano Fe_3O_4 có nhiều ưu điểm nổi bật như tương thích sinh học, khả năng phân tán và xu hướng kết đám thấp. Vì vậy, hạt nano Fe_3O_4 là một ứng cử viên phù hợp cho việc nghiên cứu các ứng dụng trong nhiệt trị ung thư. Tuy nhiên, hạt nano Fe_3O_4 vẫn tồn tại một số hạn chế nhất định, chẳng hạn như lực kháng từ thấp và dễ bị oxy hóa trong quá trình tổng hợp, dẫn đến hạn chế khả năng sinh nhiệt của chúng [4]. Vật liệu $CoFe_2O_4$ dạng khối có một đặc tính nổi trội như: Lực kháng từ lớn ($H_c = 11$ kOe), hằng số dị hướng hiệu dụng lớn ($K_{eff} = 1,8 - 3,0 \times 10^6$ erg/cm³), ổn định tốt về mặt hóa học. Những tính năng này làm cho vật liệu $CoFe_2O_4$ là một ứng cử viên phù hợp cho các ứng dụng y sinh [5]-[7].

Hiện nay, các cấu trúc vật liệu nano cacbon như graphene và graphene ôxít (GO), đã trở thành chủ đề của nhiều nghiên cứu, liên quan đến cấu trúc và tính chất điện tử, diện tích bề mặt lớn và khả năng phân tán tốt trong nước [8], [9]. Một số nghiên cứu chỉ ra GO là chất tương thích sinh học, độc tính thấp, phân tán tốt trong môi trường sinh lý. Do đó, GO là đối tượng thích hợp cho việc gắn các hạt nano từ nhằm mục đích phân tán tốt trong môi trường nước để trở thành chất lỏng từ định hướng ứng dụng trong y sinh [10]-[13].

Ở nghiên cứu này, vật liệu GO được tổng hợp bằng phương pháp hóa học, vật liệu tổ hợp nano $CoFe_2O_4/GO$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa hỗ trợ vi sóng. Các kỹ thuật đặc trưng khác nhau sẽ được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc và hình thái của các vật liệu nano thu được. Vật liệu tổ hợp nano $CoFe_2O_4/GO$ sẽ được nghiên cứu cho các ứng dụng y sinh, trong đó có hiệu ứng đốt nóng cảm ứng từ.

2. Phương pháp nghiên cứu

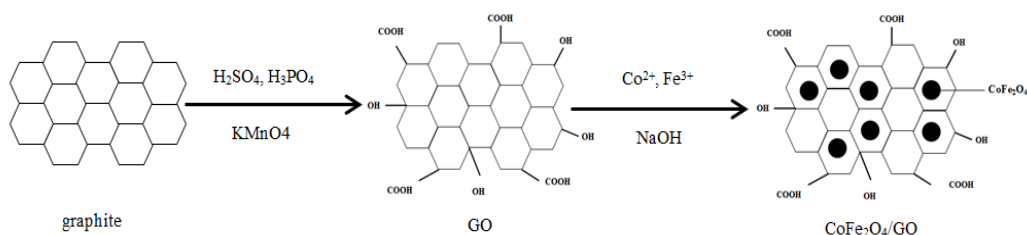
2.1. Tổng hợp vật liệu GO

Các hệ hạt nano GO được tổng hợp bằng cách sử dụng bột graphite làm chất nguồn, theo phương pháp Hummers cải tiến [14]. Ở phương pháp này, hỗn hợp H_2SO_4/H_3PO_4 (360ml:40 ml) theo tỉ lệ 9:1 được trộn với vật liệu graphite (3,0 g) và $KMnO_4$ (18 g), phản ứng tỏa nhiệt từ 35 - 40°C. Phản ứng sau đó được nâng lên 50°C và khuấy trong 12h. Sau đó phản ứng được làm lạnh về nhiệt độ phòng và thêm vào (400 ml) nước đá với 3 ml H_2O_2 30%. Lọc và rửa sản phẩm bằng máy ly tâm với tốc độ 4000 vòng/phút. Vật liệu thu được sau quá trình ly tâm được rửa lần lượt với 200 ml nước cất, 200 ml HCl 30%, và 200 ml ethanol. Quá trình lọc rửa được lặp lại 3 lần. Các hóa chất được sử dụng: graphite độ sạch $\geq 98\%$ của hãng Sigma - Aldrich. H_2SO_4 , H_3PO_4 , $KMnO_4$, H_2O_2 , HCl, C_2H_5OH có độ sạch $\geq 95\%$ xuất xứ Trung Quốc.

2.2. Tổng hợp vật liệu tổ hợp $CoFe_2O_4/GO$

Lấy 20 mg vật liệu GO được tổng hợp ở mục 2.1 vào 50 ml nước và đặt trong lò vi sóng (Uwave - 1000) với thời gian 30 phút với tốc độ khuấy 750 vòng/phút. Lấy 6 ml hỗn hợp chứa

2,17 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,95 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ là 2:1) nhỏ vào hỗn hợp 50 ml chứa 20 g GO. Bật vi sóng hỗn hợp này lên đến 80°C trong thời gian 5 phút. Tiếp theo nhỏ từ từ 40 ml dung dịch NaOH (3,2 g) vào hỗn hợp chứa GO, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, giữ ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 25 phút với tốc độ khuấy từ 750 vòng/phút. Sau đó để nguội hỗn hợp đến nhiệt độ phòng, dùng nước cất rửa sạch hỗn hợp đến khi $\text{pH} = 7$, dùng nam châm thu lại sản phẩm vật liệu tổ hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp vật liệu nano tổ hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp vật liệu nano tổ hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$

2.3. Các phương pháp đặc trưng

Các đặc trưng cấu trúc của các mẫu được khảo sát bằng cách sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) D5000 của hãng SIEMENS, với bức xạ Cu - $\text{K}\alpha$ với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Xác định giao động đặc trưng của các liên kết hóa học trong vật liệu bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR) trên thiết bị Nicolet iS10, hãng Thermo Scientific. Kích thước hạt được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường Hitachi S-4800. Phần trăm khối lượng các nguyên tố trong mẫu được xác định thông qua phép đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị FESEM (Hitachi S-4800). Tính chất từ được khảo sát trên thiết bị từ kế mẫu rung (VSM). Các phép đo đốt nóng cảm ứng từ được thực hiện trên thiết bị thương mại UHF-20A. Mẫu chất lỏng từ được phân tán trong môi trường nước với nồng độ 1 mg/ml và được cách nhiệt với môi trường ngoài bởi một vỏ ống thủy tinh được hút chân không đến 10^{-3} - 10^{-4} Torr. Nhiệt độ của mẫu chất lỏng được đo bằng cảm biến sợi quang (GaAs sensor, Opsens) với độ chính xác $0,3^\circ\text{C}$ trong dải 0 – 250°C . Giá trị SAR được tính theo công thức [15]:

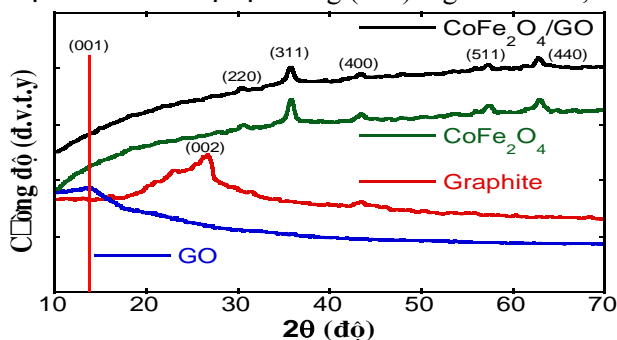
$$\text{SAR} = C \frac{m_s dT}{m_n dt} \quad (1)$$

Trong đó, C là nhiệt dung riêng, m_s là khối lượng của toàn bộ chất lỏng từ, m_n là khối lượng của hệ hạt nano từ, dT/dt là tốc độ tăng nhiệt ban đầu.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Giải đồ nhiễu xạ tia X

Hình 2 giải đồ XRD của các mẫu graphite, GO, CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$. Đối với mẫu graphite ban đầu, xuất hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng (002) ở góc $2\theta = 26,5^\circ$.

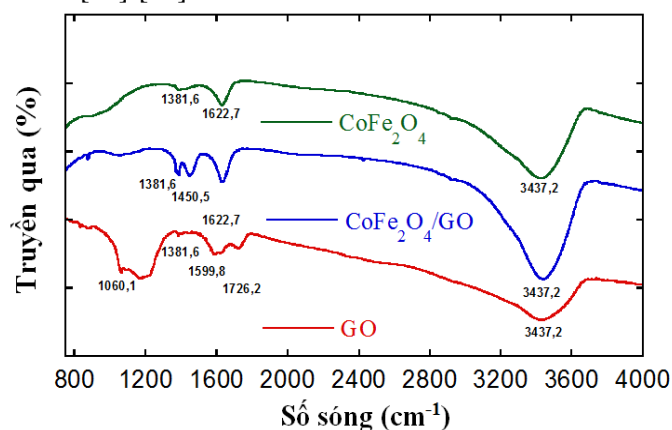


Hình 2. Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu: graphite, GO, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ và CoFe_2O_4

Trong phổ XRD của mẫu GO, xuất hiện đỉnh nhiễu xạ (001) ở vị trí góc $2\theta = 13,4^\circ$. Sự thay đổi đỉnh nhiễu xạ của mẫu GO so với mẫu graphite là do có tồn tại xen phủ của các nhóm chức oxy. Với mẫu CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tương tự nhau ở các góc 2θ lần lượt là $30,3^\circ$; $35,6^\circ$; $43,3^\circ$; $57,1^\circ$ và $62,8^\circ$ tương ứng với các đỉnh nhiễu xạ (220), (311), (400), (511) và (440). Trong phổ nhiễu xạ của mẫu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ không quan sát được đỉnh nhiễu xạ của GO. Có hai lý do không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ GO. Thứ nhất, các hạt nano CoFe_2O_4 đã làm tăng khoảng cách giữa các lớp GO dẫn đến cường độ nhiễu xạ của GO bị suy giảm. Thứ hai, cường độ nhiễu xạ của CoFe_2O_4 mạnh hơn có xu hướng lấn át cường độ nhiễu xạ của GO [16], [17].

3.2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

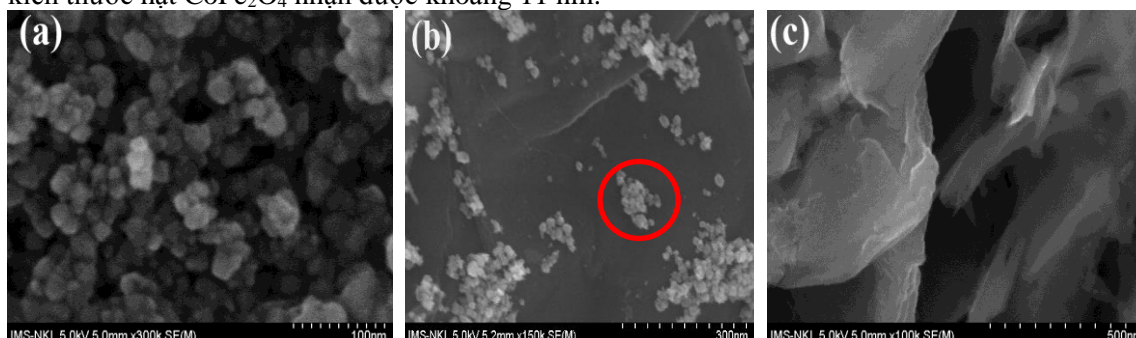
Phổ FTIR của mẫu GO, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ và CoFe_2O_4 được thể hiện ở hình 3. Như có thể thấy ở hình 3, các liên kết đặc trưng được gán cho các dao động của nhóm chức COO^- ứng với số sóng $1599,8\text{ cm}^{-1}$ và $1726,2\text{ cm}^{-1}$ của mẫu GO. Đỉnh hấp thụ ở số sóng $1060,1\text{ cm}^{-1}$ được cho là dao động của liên kết C-O từ các nhóm chức chứa oxy như COO^- và C=O. Đáng chú ý là số sóng $1450,5\text{ cm}^{-1}$ ở phổ FTIR của mẫu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ tương ứng với nhóm chức (COO^-) ở số sóng $1599,8\text{ cm}^{-1}$ của mẫu GO. Ở số sóng $3437,2\text{ cm}^{-1}$ và $1060,1\text{ cm}^{-1}$ được gán cho giao động của nhóm chức O-H và CO-H [16]-[18].



Hình 3. Phổ hồng ngoại của mẫu: GO, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ và CoFe_2O_4

3.3. Hình thái kích thước hạt

Hình 4 là ảnh FESEM của mẫu CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ và GO. Có thể nhìn thấy trên hình 4(a), kích thước hạt CoFe_2O_4 nhận được khoảng 11 nm.

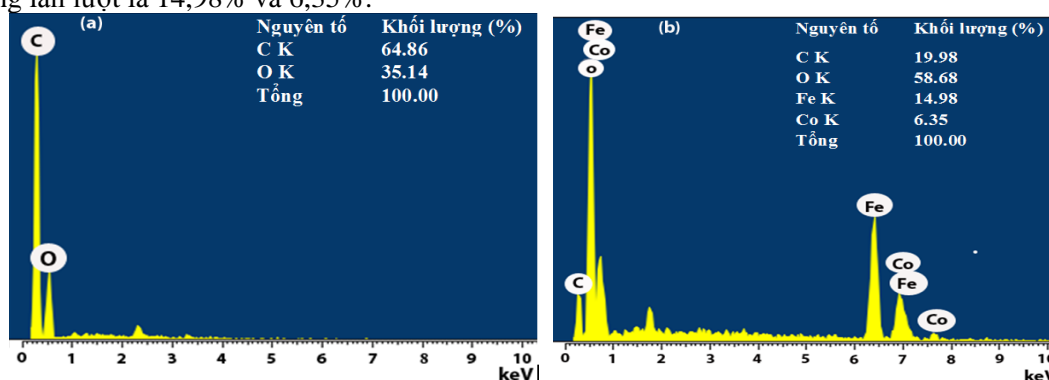


Hình 4. Ảnh FESEM của mẫu: CoFe_2O_4 (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ (b) và GO (c)

Ở hình 4(b) cho thấy đã có sự xuất hiện các hạt CoFe_2O_4 trên bề mặt của tấm GO và được đánh chú thích ở vòng tròn màu đỏ. Với mẫu GO ở hình 4(c) cho thấy không xuất hiện các hạt CoFe_2O_4 trên tấm GO. Như vậy, thông qua ảnh FESEM cho thấy đã có sự khác biệt rõ rệt giữa các ảnh về hình thái ảnh. Điều này cho thấy các hạt CoFe_2O_4 đã xuất hiện trên bề mặt của vật liệu GO.

3.4. Thành phần hóa học

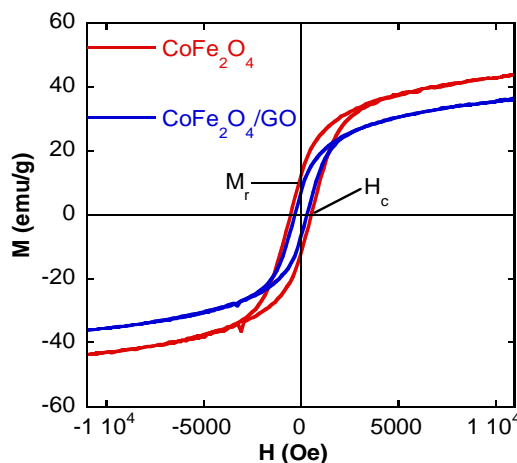
Hình 5 là phổ EDX của mẫu GO và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$. Với mẫu GO ở hình 5a chỉ xuất hiện hai nguyên tố C và O với phần trăm khối lượng khác nhau lần lượt là 64,86% và 35,14%. Với mẫu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ ở hình 5b, trên phổ EDX ngoài hai nguyên tố C chiếm 19,98% và O chiếm 58,68% khối lượng còn xuất hiện thêm các nguyên tố Co, Fe của vật liệu CoFe_2O_4 với các phần trăm khối lượng lần lượt là 14,98% và 6,35%.



Hình 5. Phổ EDX của mẫu: GO (a) và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ (b)

3.5. Tính chất từ

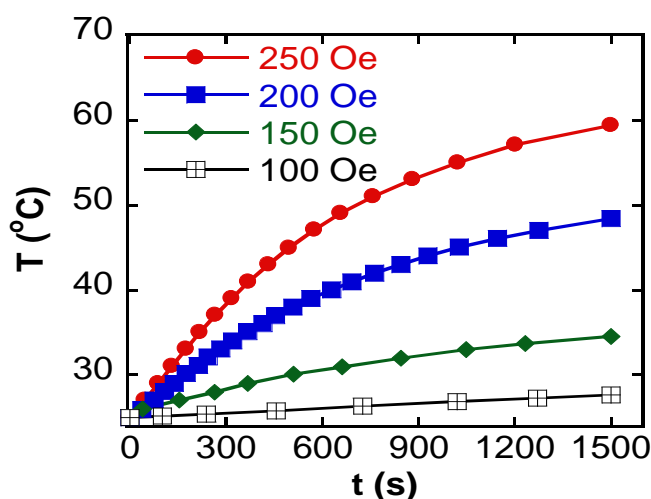
Hình 6 là đường từ độ phụ thuộc vào từ trường của mẫu CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ được đo trên hệ VSM, ở nhiệt độ phòng. Giá trị từ độ bão hòa (M_s) tại cường độ từ trường 11 kOe của mẫu CoFe_2O_4 (43,6 emu/g), giá trị này lớn hơn giá trị từ độ của mẫu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ (36,2 emu/g). Sự suy giảm của giá trị từ độ của mẫu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ so với mẫu CoFe_2O_4 là do có sự xuất hiện của vật liệu GO không từ tính, do đó đã làm thay đổi tổng khối lượng hạt từ trên một đơn vị khối lượng của mẫu. Kết quả của chúng tôi cũng tương đồng với một số kết quả đã công bố [18], [19]. Từ dư (M_r) và lực kháng từ (H_c) của mẫu CoFe_2O_4 và mẫu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ được xác định ở hình 6 và nhận các giá trị tương ứng là 11,6 emu/g; 583 Oe (CoFe_2O_4) và 7,2 emu/g; 319 Oe ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$).



Hình 6. Đường từ độ phụ thuộc vào từ trường của mẫu: CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$

3.6. Đốt nóng cảm ứng từ

Để nghiên cứu khả năng sinh nhiệt của vật liệu nano tổ hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ trong từ trường xoay chiều. Trong nghiên cứu này, vật liệu nano tổ hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ được phân tán trong nước với nồng độ 1 mg/ml bằng cách rung siêu âm trong thời gian 15 phút. Quan sát bằng mắt thường, các hạt nano tổ hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ không bị lắng trong thời gian 5 giờ kể từ khi phân tán trong nước. Thời gian này đủ tốt để đáp ứng yêu cầu trong thí nghiệm chuyển đổi từ thành nhiệt. Thực nghiệm đốt nóng cảm ứng từ được thực hiện như sau: Lấy 1 ml dung dịch chứa 1 mg vật liệu nano tổ hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ cho vào trong ống thủy tinh và đặt ống thủy tinh vào trong lòng cuộn cảm ứng của thiết bị phát từ trường xoay chiều; sau đó bật từ trường. Nhiệt độ của mẫu bắt đầu tăng lên. Nhiệt độ của mẫu được đo bằng cảm biến sợi quang (GaAs sensor, Opsens), cảm biến sợi quang được kết nối máy tính. Hình 7 là đường nhiệt độ phụ thuộc vào thời gian của mẫu chất lỏng $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ đặt trong từ trường xoay chiều với các cường độ từ trường khác nhau là 100 Oe, 150 Oe, 200 Oe và 250 Oe tại tần số 290 kHz thực hiện trong thời gian 1500 s (tương ứng 25 phút). Từ các đường thực nghiệm ở hình 7, quan sát thấy nhiệt độ tăng tuyến tính theo thời gian ở 300 s đầu, sau thời gian này thì nhiệt độ có xu hướng tăng chậm và gần như đạt bão hòa ở 1500 s. Nhiệt độ nhận được kể từ lúc ngắt từ trường ở các cường độ từ trường khác nhau 100 Oe, 150 Oe, 200 Oe và 250 Oe tương ứng là 27,4°C; 34,6°C; 47,6°C và 57,7°C. Trong bốn giá trị nhiệt độ, nhiệt độ 47,6°C ở cường độ từ trường 200 Oe, tần số 290 kHz là gần với nhiệt độ để tiêu diệt tế bào ung thư [2]. Như vậy, điều kiện này có thể là điều kiện phù hợp nhất để có thể tiến hành các thí nghiệm in vitro. Bên cạnh giá trị nhiệt độ, giá trị SAR cũng được quan tâm và tính toán theo công thức (1), ở công thức (1), C là nhiệt dung riêng của nước ($4,18 \text{ J/g} \cdot \text{K}^{-1}$, m_n là khối lượng của vật liệu nano tổ hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ ($1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$), m_s là khối lượng của toàn bộ dung dịch chứa hạt nano tổ hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ (1000 mg) và dT/dt là tốc độ tăng nhiệt ban đầu được tính toán từ đường thực nghiệm [15]. Từ đường thực nghiệm, giá trị SAR được tính toán theo công thức (1) và nhận các giá trị 2,6 W/g; 16,1 W/g; 50,2 W/g và 81,8 W/g tương ứng với các cường độ từ trường 100 Oe, 150 Oe, 200 Oe và 250 Oe.



Hình 7. Đường đốt từ của mẫu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ ở các từ trường khác nhau, tần số 290 kHz, nồng độ 1 mg/ml

Có thể thấy rằng, giá trị SAR tăng khi tăng giá trị cường độ từ trường xoay chiều. Như vậy, để đáp ứng trong các thí nghiệm nhiệt trị ung thư, có thể sử dụng thay đổi độ lớn của cường độ từ trường mà vẫn đảm bảo được nhiệt độ mong muốn.

Trong hiệu ứng đốt nóng cảm ứng từ, sự nóng lên của các hạt từ tính dưới tác dụng của từ trường xoay chiều thông qua một vài cơ chế vật lý khác nhau. Cơ chế sinh nhiệt được biết đến nhiều nhất, đó là sự mất mát nhiệt do dòng điện xoáy hay còn gọi là dòng Foucault xảy ra ở vật liệu

khô. Đối với các vật liệu có kích thước nano, sự sinh nhiệt do dòng Fuco là cực yếu vì các hạt nano có độ dẫn điện kém. Các hạt có kích thước cỡ micro mét và nano mét, quá trình sinh nhiệt do tổn hao từ trở chiếm ưu thế. Nhiệt độ được tạo ra thông qua quá trình đảo chiều miền từ xảy ra trong vật liệu sắt từ. Đối với vật liệu từ có kích thước hạt nhỏ hơn kích thước siêu thuận từ của chúng. Nhiệt sinh ra do cơ chế hồi phục Néel và hồi phục Brown. Hồi phục Néel đề cập đến sự nóng lên của vật liệu là do sự mất mát năng lượng được tạo bởi quá trình quay của các mômen từ riêng rẽ bên trong các hạt. Mặt khác, nhiệt được sinh ra ở quá trình hồi phục Brown là chuyển động vật lý của các hạt khi có từ trường tác dụng (trong nghiên cứu này là do quá trình quay của các hạt nano trong môi trường chất lỏng) [20]. Với các hạt nano CoFe_2O_4 kích thước siêu thuận từ của chúng nhỏ hơn 10 nm như đã báo cáo [21]. Với mẫu hạt nano CoFe_2O_4 trong nghiên cứu của chúng tôi, kích thước hạt lớn hơn 10 nm. Do đó, cơ chế sinh nhiệt của vật liệu tổ hợp nano $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ tồn tại đồng thời cả hai cơ chế vật lý khác nhau, đó là cơ chế từ trở và cơ chế hồi phục (hồi phục Néel và hồi phục Brown).

4. Kết luận

Vật liệu nano tổ hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp vi sóng. Các hạt nano CoFe_2O_4 với kích thước trung bình 11 nm xuất hiện trên tấm GO. Trong thí nghiệm nhiệt từ trị, giá trị nhiệt độ đáp ứng tốt nhất cho phương pháp nhiệt từ trị ung thư là $47,6^\circ\text{C}$ với nồng độ 1 mg/ml ở điều kiện thực nghiệm tại cường độ từ trường 200 Oe, tần số 290 kHz. Giá trị SAR nhận được từ điều kiện này đạt 50,2 W/g.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua đề tài cấp quốc gia mã số: ĐTĐLCN.17/19.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Schirra, T. Schiestel, H. Schmidt, and R. Felix, "Endocytosis of dextran and silan-coated magnetite nanoparticles and the effect of intracellular hyperthermia on human mammary carcinoma cells in vitro," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 194, pp. 185-196, 1999.
- [2] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Schirra, T. Schiestel, H. Schmidt, and R. Felix, "Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticle," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 201, pp. 413-419, 1999.
- [3] Z. Nemat, J. Alonso, I. Rodrigo, R. Das, E. Garai, A. J. Garcia, I. Orue, M. P. Huong, and H. Srikanth, "Improving the Heating Efficiency of Iron Oxide Nanoparticles by Tuning Their Shape and Size," *J. Phys. Chem C*, vol. 122, pp. 2367-2381, 2018.
- [4] S. H. Noh, W. Na, J. T. Jang, J. H. Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, Y. Lim, J. S. Shin, and J. Cheon, "Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis," *Nano Lett*, vol. 12, pp. 3716-3721, 2012.
- [5] S. D. Bader, "Colloquium: Opportunities in nanomagnetism," *Rev. Mod. Phys*, vol. 78, pp. 1-15, 2006.
- [6] D. Zhao, X. Wu, H. Guan, and E. Han, "Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 42, pp. 226-233, 2007.
- [7] Y. Zhang, Y. Liu, Z. Yang, R. Xiong, and J. Shi, "Synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles with tunable magnetism by the modified hydrothermal method," *J. Nanopart. Res*, vol. 13, p. 4557, 2011.
- [8] X. Yang, X. Zhang, Z. Liu, Y. Ma, Y. Huang, and Y. Chen, "High-efficiency loading and controlled release of doxorubicin hydrochloride on graphene oxide," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 45, pp. 17554-17558, 2008.
- [9] Z. Wang, C. Zhou, J. Xia, B. Via, Y. Xia, and F. Zhang, "Fabrication and characterization of a triple functionalization of graphene oxide with Fe_3O_4 , folic acid and doxorubicin as dual-targeted drug nanocarrier," *Colloids. Surf: B and Biointerfaces*, vol. 106, pp. 60-65, 2013.
- [10] A. Amira, S. Venkatesh, B. M. Nitin, S. Jasmin, A. Mram, K. M. Niveen, and C. J. F. M. Pedro, "Cobalt ferrite supported on reduced graphene oxide as a T_2 contrast agent for magnetic resonance imaging," *RSC Adv*, vol. 9, pp. 6299-6309, 2019.

- [11] G. S. Wang, G. Y. Chen, Z. Y. Wei, X. F. Dong, and M. Qi, "Multifunctional Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites for magnetic resonance imaging and drug delivery," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 141, pp. 997-1004, 2013.
- [12] B. J. Park, K. H. Choi, K. C. Nam, A. Ali, J. E. Min, H. Son, H. S. Uhm, H. J. Kim, J. S. Jung, and E. H. Choi, "Photodynamic anticancer activities of multifunctional cobalt ferrite nanoparticles in various cancer cells," *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 11, pp. 226-235, 2015.
- [13] H. Shadie, A. M. Mohammad, G. A. Mohammad, Z. I. Azam, S. Reza, P. Benyamin, O. A. Mohammad, and S. Saeed, "Graphene/cobalt nanocarrier for hyperthermia therapy and MRI diagnosis," *Colloids. Surf: B and Biointerfaces*, vol. 146, pp. 271-279, 2016.
- [14] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, p. 1339, 1958.
- [15] D. H. Manh, P. T. Phong, P. H. Nam, D. K. Tung, N. X. Phuc, and In-Ja Lee, "Structural and magnetic study of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanoparticles and AC magnetic heating characteristics for hyperthermia applications," *Phys B*, vol. 444, pp. 94-102, 2014.
- [16] T. Rida, A. Othmane, E. Younes, D. Karim, R. Abdallah, and Z. Mohamed, "Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on graphene oxide (CoFe₂O₄/GO) with high catalytic activity for peroxydisulfate activation and degradation of rhodamine B," *RSC Adv*, vol. 8, p. 1351, 2018.
- [17] M. Liu, T. Wen, X. Wu, C. Chen, J. Hu, J. Li, and X. Wang, "Synthesis of porous Fe₃O₄ hollow microspheres/graphene oxide composite for Cr(vi) removal," *Dalton. Trans*, vol. 42, pp. 14710-14717, 2013.
- [18] W. Guangshuo, M. Yingying, W. Zhiyong, and Q. Min, "Development of multifunctional cobalt ferrite/graphene oxide nanocomposites for magnetic resonance imaging and controlled drug delivery," *Chem. Eng. J.*, vol. 289, pp. 150-160, 2016.
- [19] S. Chang, Q. Zhang, Y. Lu, S. Wu, and W. Wang, "High-efficiency and selective adsorption of organic pollutants by magnetic CoFe₂O₄/graphene oxide adsorbents: Experimental and molecular dynamics simulation study," *Separ. Purifi. Techn.*, vol. 238, p. 116400, 2020.
- [20] Suriyanto, E. Y. K. Ng, and S. D. Kumar, "Physical mechanism and modeling of heat generation and transfer in magnetic fluid hyperthermia through Néelian and Brownian relaxation: a review," *BioMedical. Engin. OnLine*, vol. 36, pp. 1-22, 2017.
- [21] M. Angelakeris, "Magnetic nanoparticles: A multifunctional vehicle for modern theranostics," *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 1861, no. 6, pp. 1642-1651, 2017.