

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ

© 2020 г. В. Р. Хабибуллин^{a,*}, Г. В. Степанов^a

^a Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
Москва, Россия

*e-mail: Vladhab1995@gmail.com

Поступила в редакцию 23.04.2019 г.

После доработки 23.04.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Проведены синтез наночастиц магнетита кубической формы, и сравнительный анализ эффекта выделения тепла с наночастицами игольчатой и сферической формы в низкочастотном магнитном поле. Определены размер, форма и магнитные свойства исследованных образцов. Исследовано влияние концентрации, температурной обработки частиц, частоты и величины переменного магнитного поля на эффект выделения тепла. Получена дисперсия магнитных частиц, которая имеет высокий коэффициент тепловыделения в области низких частот электромагнитного поля – 160 Вт/г при частоте 5.2 кГц.

Ключевые слова: кубический магнетит, игольчатый маггемит, термомагнитный эффект, магнитная гипертермия, магнитный порошок

DOI: 10.31857/S0044453720020168

В настоящее время развитие нанотехнологий идет быстрыми темпами. Основную вклад вносят наночастицы и, в особенности, магнитные наночастицы (МНЧ) семейства железа (магнетит, маггемит, ферриты). Отличительная особенность МНЧ – высокая магнитная восприимчивость, благодаря чему они с легкостью управляются внешним магнитным полем. Другое положительное свойство – легкость и многовариантность получения, а также относительно простой дизайн частиц (придание нужной формы, размера, внутренних и внешних свойств), в связи с чем, МНЧ находят множество областей применения (катализ, электрохимия, экология, медицина и фармацевтика) [1–7].

Ранее высококоэрцитивные наночастицы оксида железа применялись в области магнитной записи. В данном направлении популярность приобрел гамма оксид железа – классический магнитожесткий материал с широкой петлей гистерезиса и высоким значением остаточной намагниченности [8, 9]. В области медицины и фармакологии стремительное развитие набирает адресная доставка лекарств [10–12]. Множество работ развивает идею точечной доставки лекарственных веществ.

Способность наночастиц выделять тепло под действием внешнего переменного магнитного

поля (термомагнитный эффект – далее ТМЭ) нашла применение в методе магнитной гипертермии. Метод заключается в локальном введении магнитных наночастиц в раковую опухоль; под действием переменного магнитного поля частицы, выделяя тепло, повышают температуру до 42–46°C, что приводит к смерти раковых клеток. Сейчас идет активная разработка МНЧ на основе магнетита: ферритов, композитов с суперпарамагнитными свойствами. Основной упор делается на высокой частоте применяемого переменного магнитного поля (100–800 кГц). В [13] применяются частицы оксида железа в поле с частотой 355 кГц. В аналогичной работе [14] также применяется Fe₃O₄ и создается поле с частотой 400 кГц. При этом удельный коэффициент поглощения (УКП) достигает 181 Вт/г.

Большое внимание уделяется скорости разогрева пораженной области при легировании МНЧ такими металлами как Zn, Mn, Co, Cd, Se и др. [15–19]. Много внимания уделяется также цинковым ферритам (Zn_xFe_{3-x}O₄, где $x = 0.1-1$), способным улучшать магнитные свойства чистых оксидов железа и, как следствие, усиливать ТМЭ. Так, в работе [20] исследуется ТМЭ феррита цинка с переменным составом ($x = 0.1-1.0$) в поле 15.9 кА/м при частоте 252 и 577 кГц. Выявлено, что наибольшее УКП (106 Вт/г) получено для об-

разца с $x = 0.4$ при 252 кГц. При дальнейшем росте x , величина УКП значительно уменьшается.

Улучшение магнитных свойств также наблюдается для кобальтовых и марганцевых ферритов (CoFe_2O_4 и MnFe_2O_4 соответственно), которые в настоящее время активно применяются. Интересно отметить, что кобальтовый феррит – “магнитожесткий” материал, а марганцевый – “магнитомягкий”. В работе [21] полученные CoFe_2O_4 и MnFe_2O_4 имели в среднем одинаковую M_s (60 А м²/кг), но разную коэрцитивную силу – 30 и 1 мТл соответственно. Эксперимент по ТМЭ в поле с напряженностью 13 кА/м и частотой 274 кГц выявил, что MnFe_2O_4 нагревается значительно сильнее, чем феррит кобальта (УКП образцов соответственно 83–168 и 19–29 Вт/г). Такое сильное различие в мощности выделяемой энергии обусловлено различием механизмов. Группа Кашевского [22] предлагает относительно простой способ получения CoFe_2O_4 и его применение в магнитной гипертермии в поле низкой частоты (3.7 кГц и 800 Э). Полученные частицы обладали повышенной коэрцитивной силой (347 против 190 Э для классического оксида железа), что благоприятно сказалось на выделении тепла. В опытах по ТМЭ был достигнут УКП = 18.5 Вт/г. Однако, несмотря на преимущества применения легированных ферритов в магнитной гипертермии, проблема безопасного применения (легирующие агенты высоко токсичны) продолжает оставаться неразрешенной.

Ранее нами было изучено поведение гамма-оксида железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) игольчатой формы в магнитном поле низкой частоты (1–5 кГц) и напряженности (до 30 мТл). Было обнаружено, что с ростом частоты и напряженности поля тепловыделение увеличивается. Изучение влияния среды на ТМЭ показало, что дисперсия в пропиленгликоле, при прочих равных условиях, выделяет тепла в 2 раза меньше, чем в водной среде [23].

В настоящем исследовании проводится сравнение ТМЭ наночастиц оксидов железа (магнетита и маггемита) различных форм и размеров в низкочастотном диапазоне (до 6 кГц).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований синтезированы три образца магнитного порошка: кубический и сферический магнетит и игольчатый гамма-оксид железа (маггемит). Игольчатый маггемит (образец “И- Fe_2O_3 ”) получен по многоступенчатой технологии, ранее описанной в [24], и после синтеза проведена модификация поверхности олеиновой кислотой (ОК).

Кубический магнетит ($\text{K-Fe}_3\text{O}_4$) получен методом старения осадка в соответствии с предложенным в [25] подходом с некоторыми изменениями.

После основного синтеза дисперсия делилась на три части. Первая часть выдерживалась при 100°C (10 мин), далее охлаждалась и проводилась модификация частиц ОК (образец “К- Fe_3O_4 -1”). Вторая часть также обрабатывалась при 100°C, однако модификации поверхности не проводилось (образец “К- Fe_3O_4 -2”). Третья часть не подвергалась воздействию температуры, но модификация поверхности ОК проводилась (образец “К- Fe_3O_4 -3”).

Сферический магнетит ($\text{C-Fe}_3\text{O}_4$) синтезировался методом соосаждения из двух солей железа в инертной атмосфере, как было описано ранее [26].

Изучение выделения тепла магнитными порошками в переменном магнитном поле (термомагнитный эффект) проводилось на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1.

ГНЧ задается необходимая частота (f), усилителем – индукция (B). Амперметр служит для контроля и измерения B . Сигнал с генератора и усилителя поступает на измерительную ячейку. Ячейка представляет собой цилиндрическую индукционную катушку с немагнитной пластиковой цилиндрической камерой для образцов внутри (пластиковая пробирка в теплоизоляции). Непосредственно в камеру вместе с образцом помещается термopара. По начальному наклону кривой $\Delta T - \tau$ рассчитывалась скорость разогрева. Перед началом экспериментов проводилась калибровка установки во всех рабочих диапазонах с целью выявления эффектов фонового разогрева, который вычитался из рабочих экспериментальных данных. Для проведения исследований были приготовлены водные дисперсии магнитных образцов с различной концентрацией (5–16%). Масса дисперсии 3.76 г. Параметры поля: $f = 1.9, 3.1$ и 5.2 кГц; $B = 14, 22, 26$ мТл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Размеры и морфология полученных магнитных порошков исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Все образцы подтвердили заявленную морфологию. $\text{K-Fe}_3\text{O}_4 - 1$, $\text{K-Fe}_3\text{O}_4 - 2$ и $\text{K-Fe}_3\text{O}_4 - 3$ имели кубообразную форму с гранями и в целом схожие результаты по размерам и форме (120–140 нм) (рис. 2а). Термообработка не повлияла явно на морфологию частиц. Образец И- Fe_2O_3 имел иглоподобную форму, с длиной, в среднем, 0.5 мкм и шириной 0.1 мкм. Сферический магнетит ($\text{C-Fe}_3\text{O}_4$) имел средний диаметр 40 нм (рис. 2б).

На вибрационном магнитометре были исследованы магнитные свойства полученных порошков (рис. 3а). Отметим, что И- Fe_2O_3 является классическим магнитожестким материалом, с ко-

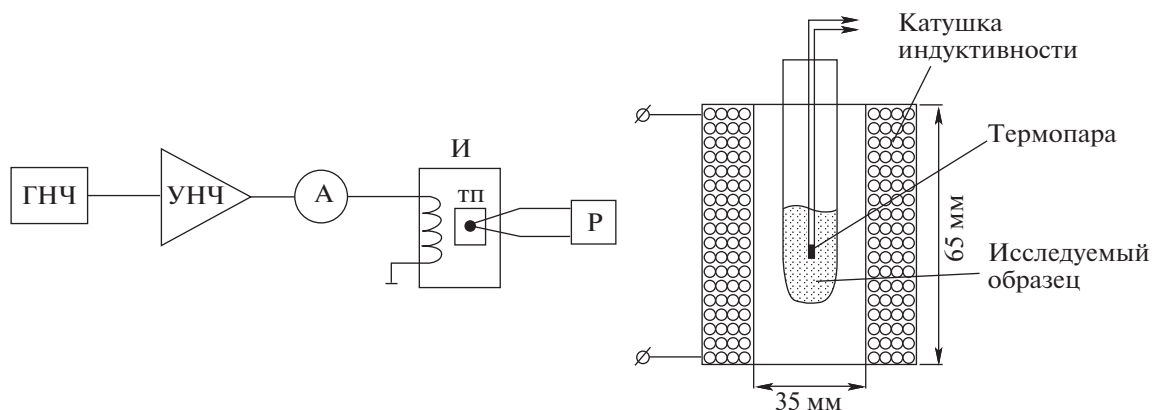


Рис 1. Схема установки по измерению терромагнитного эффекта и схема измерительной ячейки; ГНЧ — генератор низкой частоты, УНЧ — усилитель низкой частоты, А — амперметр, И — измерительная ячейка, ТП — датчик температуры (термопара), Р — регистратор температуры.

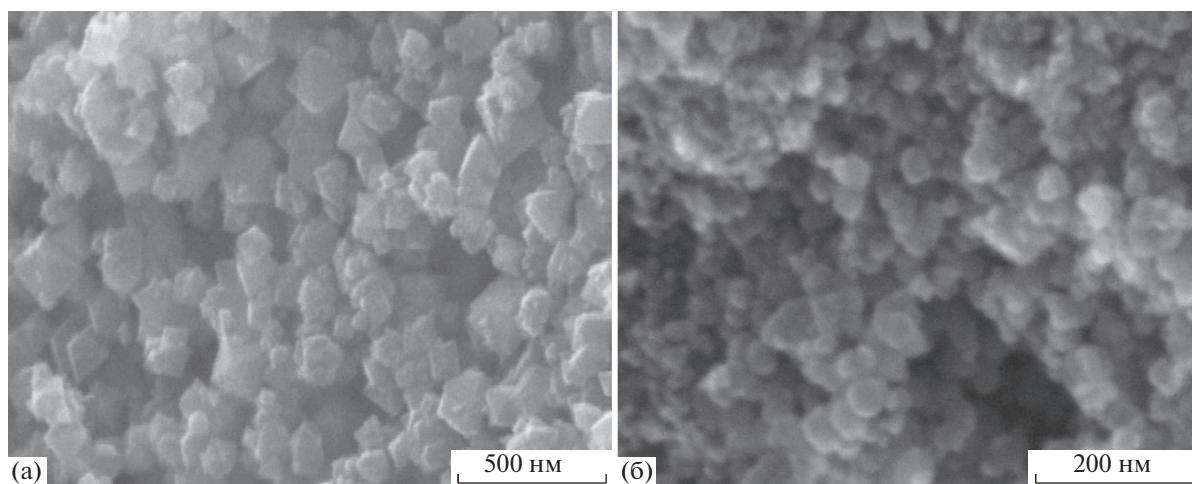


Рис. 2. Микрофотографии образцов наночастиц: а — “К-Fe₃O₄-(1,2,3)” ; б — “С-Fe₃O₄”.

эрцитивной силой (H_c) = 31.6 мТл; значение намагниченности насыщения (M_s) составляет 81 А м²/кг, что является классическим для маггемита (74–83 А м²/кг [27, 28]). Образец С-Fe₃O₄ — классический магнитомягкий материал с H_c = 1 мТл и M_s = 64 А м²/кг. Это значение отличается от стандартного для магнетита (90 А м²/кг [29]), что связано с размером частиц. Кубический магнетит, как обнаружилось, имеет промежуточное значение. При этом для всех трех образцов H_c = 10.5 мТл. Намагниченность насыщения для К-Fe₃O₄-1 и К-Fe₃O₄-2 составила 68 А м²/кг, а для К-Fe₃O₄-3 — 33 А м²/кг (рис. 3б). Предполагается, что различие в намагниченности насыщения (M_s) между образцами 1, 2 и 3 обусловлено аморфной структурой образца 3, в то время как у К-Fe₃O₄-1 и К-Fe₃O₄-2 она кристаллическая.

На первом этапе изучалось влияние частоты поля на ТМЭ. Так, для 5.6%-ной водной дисперсии образца К-Fe₃O₄-3 при частоте 1.9 кГц и напряженности 26 мТл, после 10 мин температура поднималась не выше 3°C. В то же время при 3.1 кГц в том же поле разогрев достигает 6°C, а при 5.2 кГц — выше 12°C (рис. 4а).

С увеличением напряженности также растет тепловыделение. Измерения, проводившиеся в диапазоне от 14–26 мТл выявило, что максимальное значение достигается при 26 мТл (рис. 4 б).

Сообщалось об ухудшении терромагнитного эффекта для высококонцентрированных систем, возможно, связанном с плотной “упаковкой” частиц в дисперсии, которая мешает броуновской релаксации для суперпарамагнитных частиц в диапазоне до 100 нм. Влияние массы магнитного порошка в водной дисперсии на тепловыделение изучалось в поле 26 мТл при 3.1 и 5.2 кГц и трех

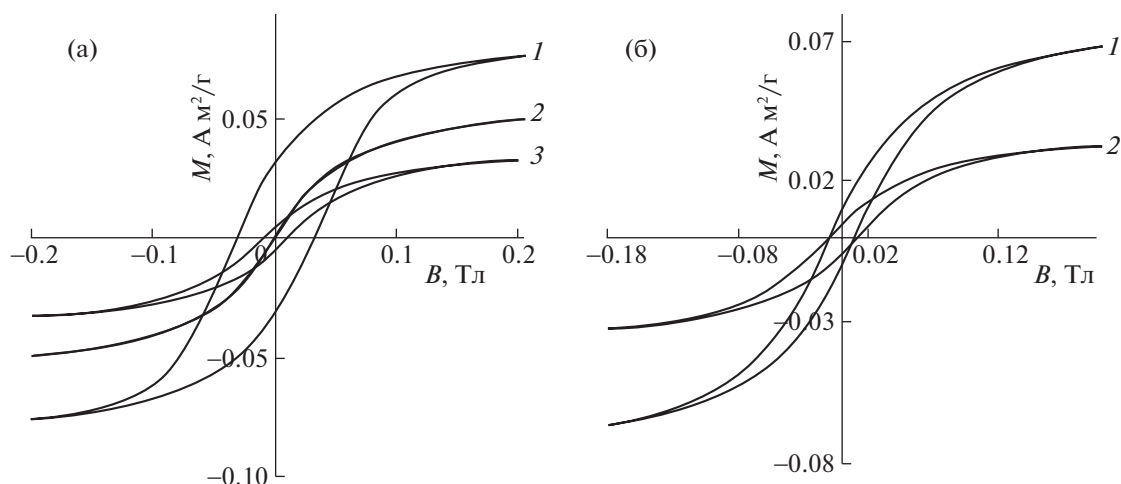


Рис. 3. Кривые намагниченности образцов (а: 1 – И-Fe₂O₃, 2 – С-Fe₃O₄, 3 – К-Fe₃O₄-3; б: 1 – К-Fe₃O₄-1 (и 2), 2 – К-Fe₃O₄-3).

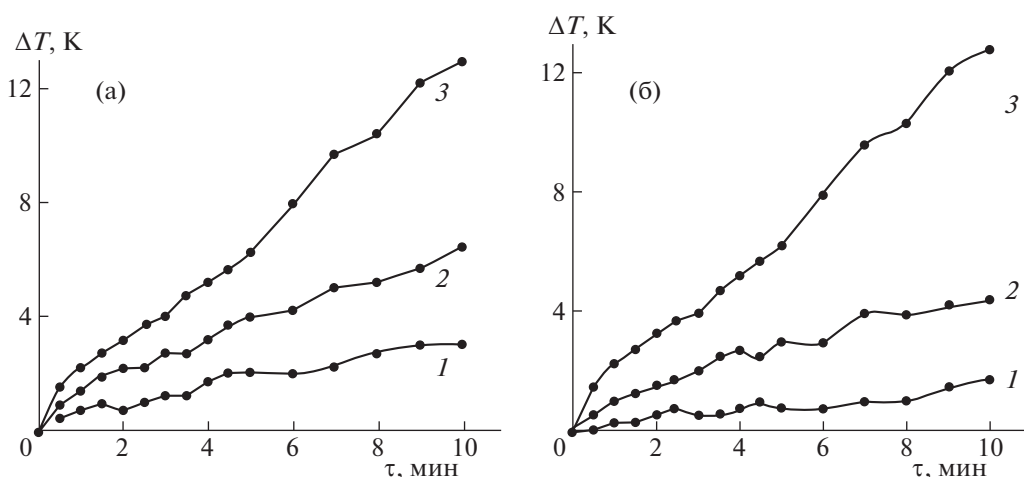


Рис. 4. Изменение температуры во времени для 5.6%-ной дисперсии образца К-Fe₃O₄-3 при постоянной напряженности (26 мТл) и различных частотах (а: 1 – 1.9, 2 – 3.1, 3 – 5.2 кГц) и при постоянной частоте (5.2 кГц), но различной напряженности (б: 1 – 14, 2 – 22, 3 – 26 мТл).

концентрациях: 5.6, 12.0 и 16.7%. Обнаружено, что тепловыделение увеличивается с ростом концентрации (рис. 5).

Сравнение термомагнитного эффекта различных образцов показало, что при прочих равных условиях (концентрация 12.0%, напряженность 26 мТл), образец К-Fe₃O₄-1 значительно превосходит другие. Результаты при различных частотах представлены на рис. 6.

Следует отметить, что кубический магнетит и игольчатый гамма-оксид (К-Fe₃O₄-3 и И-Fe₂O₃) имеют сходный температурный профиль на низкой частоте, однако при 5.2 кГц происходит явное пересечение профилей разогрева, что, возможно свидетельствует о достижении магнитного насыщения образца гамма-оксида при выбранных

условиях. Образец С-Fe₃O₄ в исследуемом диапазоне концентраций, частот и напряженностей полей тепла не выделяет. Также при сравнении образцов 12%-ных дисперсий К-Fe₃O₄-3, К-Fe₃O₄-2 и К-Fe₃O₄-1 прослеживается очевидное превосходство последнего вследствие более лучших магнитных свойств и стабилизации в дисперсии. Наименьшее количество тепла выделяет образец, который не подвергался температурной обработке.

Полученные значения коэффициента эффективности тепловыделения (УКП) подтвердили наши выводы. Расчет проводился по следующему уравнению:

$$\text{УКП} = C_p \left(\frac{dT}{d\tau} \right) \frac{m_c}{m_M},$$

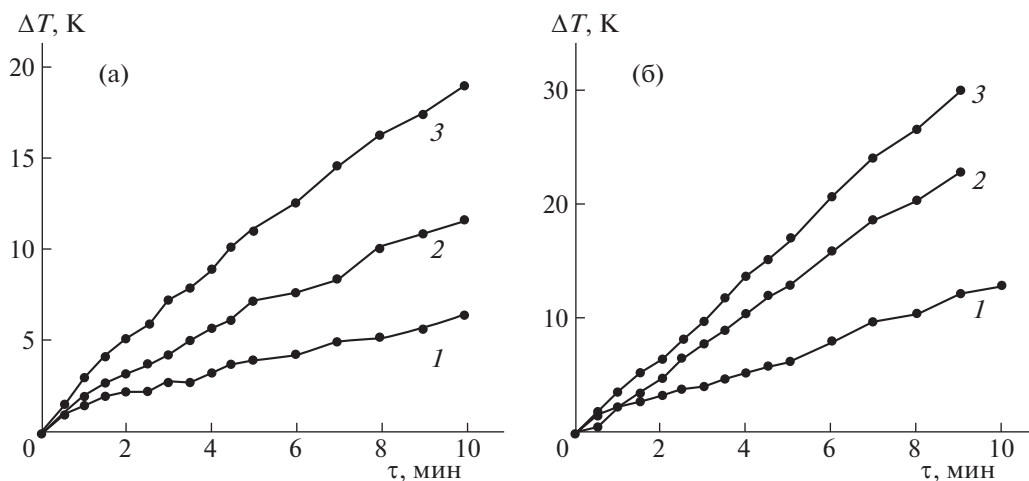


Рис. 5. Влияние в дисперсии на тепловыделение при постоянном поле 26 мТл, различных частотах (а – 3.1, б – 5.2 кГц) и концентрациях частиц (1 – 5.6, 2 – 12.0, 3 – 16.7%).

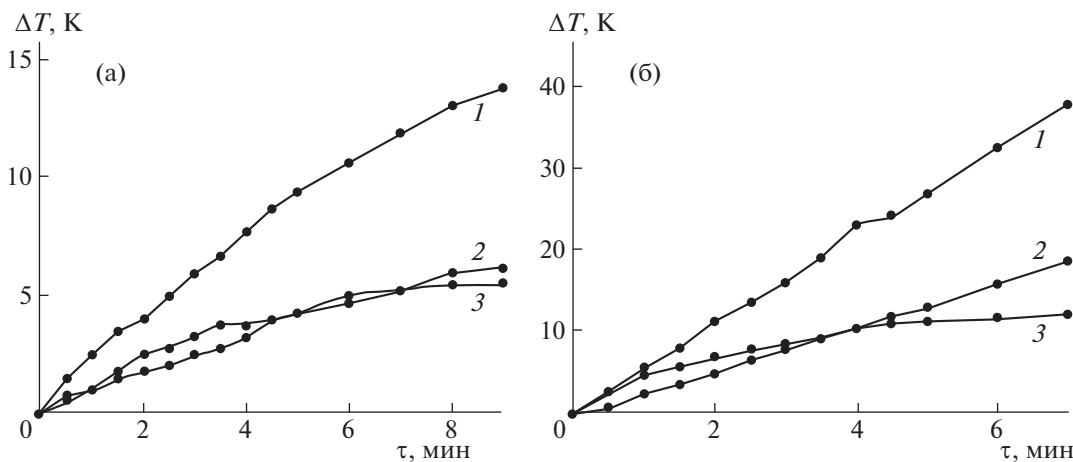


Рис. 6. Изменение температуры во времени при заданной частоте (а – 1.9, б – 5.2 кГц) и постоянной напряженности (26 мТл) для различных образцов: 1 – К-Fe₃O₄-1, 2 – К-Fe₃O₄-3, 3 – И-Fe₂O₃.

где C_p – удельная теплоемкость дисперсии ($\text{Дж г}^{-1} \text{К}^{-1}$), $dT/d\tau$ – тангенс начального наклона кривой $T - \tau$, m_c – масса суспензии (3.76 г), m_M – масса магнитного порошка в дисперсии (г). Результаты представлены в табл. 1.

Как следует из полученных данных, с повышением концентрации суспензии удельное тепловыделение на единицу массы магнитного наполнителя падает, что подтверждает общую концепцию о влиянии диффузионной релаксации на

Таблица 1. Значения УКП (Вт/г) для образцов при напряженности поля 26 мТл и различных частотах (f)

f , кГц	К-Fe ₃ O ₄ -3			К-Fe ₃ O ₄ -1	И-Fe ₂ O ₃	С-Fe ₃ O ₄
	5.6%	12.0%	16.7%			
1.9	30	26	24	61	39	<1
3.1	62	49	43	118	59	<1
5.2	98	80	72	168	81	<1

Примечание. Концентрация дисперсии образцов К-Fe₃O₄-1, И-Fe₂O₃ и С-Fe₃O₄ – 12.0%; погрешность расчета УКП не превышает ± 1 .

эффект тепловыделения. Для практического применения будет использована концепция оптимальной абсолютной величины тепловыделения для эффективного лечения онкологии. В ходе исследований отработана технология получения эффективной дисперсии магнитных частиц для проведения лечения методом магнитной гипертермии. Полученная дисперсия магнитных частиц на основе обработанного при 100°C кубического магнетита имеет высокий коэффициент тепловыделения в области низких частот магнитного поля (5.2 кГц), разогреваясь на 10°C меньше чем за 2 мин. Имеется потенциальная возможность увеличения термомагнитного эффекта для данных магнитных порошков при увеличении напряженности магнитного поля и частоты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-33-00947).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han C.-G., Sheng N., Zhu C. et al. // Mater. Today Energy. 2017. V. 5. P. 187.
2. Hou X., Zhang W., Wang X. et al. // Sci. Bull. 2015. V. 60. P. 884.
3. Yingzhe Z., Yuxing H., Qingdong Q. et al. // Superlattices Microstruct. 2018. V. 118. P. 123.
4. Feng Z., Zhu Y., Zhou Q. et al // Mater. Sci. Eng., B. 2019. V. 240. P. 85.
5. Arsalani S., Guidelli E.J., Silveira M.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 475. P. 458
6. Rahmatinia Z., Rahmatinia M. // Data Brief. 2018. V. 19. P. 2139.
7. Kang N., Xu D., Han Y. et al. // Mater. Sci. Eng., C. 2019. V. 98. P. 545.
8. Bottoni G. // Mater. Chem. Phys. 1995. V. 42. P. 45.
9. Scholten P.C. Magnetic Properties of Fine Particles.: North-Holland Delta Series, 1992. P. 277.
10. Yang Z., Cui B., Bu Y., Wang Y. // J. Alloys Compd. 2019. V. 775. P. 826.
11. Dutta B., Shetake N.G., Barick B.K. et al. // Colloids Surf., B. 2018. V. 162. P. 163.
12. Wang G., Zhao D., Li N. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 456. P. 316.
13. Skumiel A., Kertmen A., Nowaczyk G. // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 91.
14. Yasemian A.R., Kashi M.A., Ramazani A. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 230. P. 9.
15. Daboin V., Briceno S., Suarez J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 479. P. 91.
16. Das P., Colombo M., Prosperi D. // Colloids Surf., B. 2019. V. 174. P. 42.
17. de Mello L.B., Varanda L.C., Sigoli F.A., Mazali I.O. // J. Alloys Compd. 2019. V. 779. P. 698.
18. Hedayatnasab Z., Abnisa F., Ashri Wan Daud W.M. // Mater. Des. 2017. V. 123. P. 174.
19. Shaw S.K., Alla S.K., Meena S.S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 434. P. 181.
20. Ognjanović M., Stanković D.M., Ming Y. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 777. P. 454.
21. Cruz M.M., Ferreira L.P., Ramos J. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 703. P. 370.
22. Kashevsky B.E., Kashevsky S.B., Terpinskaya T.I., Ulashchik V.S. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 475. P. 216.
23. Khabibullin V.R., Stepanov G.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 7. P. 1322.
24. Степанов Г.В., Попов В.В., Горбунов А.И., Левина Е.Ф. // Хим. пром-сть сегодня. 2004. № 10. С. 10.
25. Ларина Г.Г., Викторова А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. // Усп. хим. тех. 2013. Т. 27. С. 104.
26. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Герман С.В. и др. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16. Вып. 1. С. 48.
27. Ni Y., Ge X., Zhang Z., Ye Q. // Chem. Mater. 2002. V.14. P. 1048.
28. Ibrahim E.M.M., Abdel-Rahman L.H., Abu-Dief A.M. et al. // Mater. Res. Bull. 2018. V.18. P.103.
29. Tao K., Dou H.J., Sun K. et al. // Colloids Surf. 2008. V. 320. P. 115.