

HEATING EFFICIENCY OF $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ NANOPARTICLESLe Thi Hong Phong^{1,2}, Pham Hong Nam¹, Nguyen Van Dang³, Pham Thanh Phong⁴, Do Hung Manh^{1,2,*}¹Institute of Materials Science – VAST, ²Graduate University of Science and Technology - VAST³TNU - University of Sciences, ⁴Science and Technology Advances Institute, Van Lang University

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	01/6/2022	The substitution of Co^{2+} for Fe^{2+} ions in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles (NPs) to change the magnetic anisotropy and coercivity of Fe_3O_4 NPs is expected to increase the heating efficiency (SAR) of NPs under alternating magnetic field (AMF). However, SAR also depends on other parameters such as size, shape of NPs as well as frequency and intensity of AMF. This article presents some results of studying the structure, magnetic, and heating properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ NPs ($0 \leq x \leq 1$) synthesized by hydrothermal method. The structural and morphological investigations showed that the obtained NPs were single-phase spinel ferrite with mean sizes ranging from 20-50 nm. Magnetic measurements pointed out that saturation magnetization (M_s) depended simultaneously on the particle size and Co content. In contrast, the change of coercive force (H_c) mainly depended on Co content, which gradually increased and reached the highest value at $x = 0.7$, then decreased as x increased further. Magnetic induction heating results indicated that the presence of Co ions in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ NPs did not lead to an increase of SAR because their coercive force had a higher value than the intensity of AMF. The high SAR value (339 W/g) of Fe_3O_4 NPs was due to the simultaneous contribution of relaxation and hysteresis losses and represented their potential application in hyperthermia.
Revised:	14/7/2022	
Published:	14/7/2022	
KEYWORDS		
Iron oxide		
Cobalt ferrite		
Magnetic nanoparticles		
Superparamagnetism		
Magnetic inductive heating		

KHẢ NĂNG SINH NHIỆT CỦA CÁC HẠT NANO $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Lê Thị Hồng Phong^{1,2}, Phạm Hồng Nam¹, Nguyễn Văn Đăng³, Phạm Thanh Phong⁴, Đỗ Hùng Mạnh^{1,2,*}¹Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, ²Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, ³Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên,⁴Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Văn Lang

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	01/6/2022	Sự thay thế ion Co^{2+} cho các ion Fe^{2+} trong các hạt nano (NPs) $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nhằm thay đổi dị hướng từ và lực kháng từ của NPs Fe_3O_4 được trông đợi sẽ có thể làm tăng hiệu quả đốt nóng (SAR) của NPs dưới tác dụng của từ trường xoay chiều (AMF). Tuy nhiên, SAR còn phụ thuộc vào các tham số khác như kích thước hay trạng thái từ của NPs cũng như tần số và cường độ của AMF. Báo cáo này trình bày một vài kết quả nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ và đốt nóng cảm ứng từ của NPs sắt từ $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Các khảo sát cấu trúc và hình thái cho thấy NPs thu được là đơn pha ferrit spinel với kích thước nằm trong khoảng 20-50 nm. Các phép đo từ cho thấy từ độ bão hòa (M_s) phụ thuộc đồng thời vào kích thước hạt và nồng độ Co (x). Ngược lại, lực kháng từ (H_c) chủ yếu phụ thuộc nồng độ Co với xu hướng tăng dần và đạt cao nhất tại $x = 0,7$, sau đó giảm khi x tăng thêm. Kết quả đốt nóng cảm ứng cho thấy rằng sự có mặt của các ion Co trong NPs $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ không làm tăng hiệu quả sinh nhiệt (SAR). Giá trị SAR cao (339 W/g) của NPs Fe_3O_4 có thể do đóng góp đồng thời của tổn hao hồi phục và tổn hao từ trễ và thể hiện tiềm năng ứng dụng của chúng trong nhiệt từ trị.
Ngày hoàn thiện:	14/7/2022	
Ngày đăng:	14/7/2022	
TỪ KHÓA		
Ôxít sắt		
Ferit coban		
Các hạt nano từ		
Siêu thuận từ		
Đốt nóng cảm ứng từ		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6095>

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

1. Giới thiệu

Các hạt nano từ (MNPs) có cấu trúc spinel với công thức chung (MFe_2O_4 , $M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, \dots$) và kích thước trong khoảng 5–100 nm được thu hút sự chú ý mạnh mẽ bởi chúng nằm tại giao diện của các lĩnh vực hóa, lý, sinh do các tính chất từ phụ thuộc đáng kể vào kích thước và hình dạng của chúng [1] – [3]. Các nhà khoa học đã phát triển nhiều phương pháp chế tạo MNPs với hình dạng và kích thước có thể được điều khiển chính xác [4] – [6]. Nhiều hiện tượng thú vị bao gồm tính chất siêu thuận từ, siêu sắt từ, và thủy tinh spin đã được quan sát thấy trong MNPs [7] – [9]. Thêm vào đó, các tính chất từ trong thang nano mét như lực kháng từ (H_C), độ từ hóa bão hòa (M_S) và dị hướng từ (K) là những thông số thay đổi rất mạnh với kích thước, hình dạng và thành phần của MNPs [2], [6], [10]. Tính chất từ độc đáo, kích thước nhỏ và tương thích sinh học tốt làm cho chúng có tiềm năng đặc biệt trong nhiều ứng dụng y sinh: tăng cường tương phản ảnh cộng hưởng từ (MRI), dẫn thuốc hướng đích, nhiệt từ trị (MH), tách chiết thực thể sinh học và sensor từ [11] – [15]. Cho ứng dụng MH, hiệu quả sinh nhiệt của MNPs dưới từ trường xoay chiều (AMF) được đánh giá bởi thông số tốc độ hấp thụ riêng SAR (hoặc SLP). Giá trị SAR phụ thuộc vào thuộc tính nội tại của MNPs như kích thước hạt, thành phần hóa học, hình dạng, ... môi trường chất lỏng từ cũng như cường độ và tần số của AMF. Các cơ chế sinh nhiệt liên quan đến các quá trình đảo chiều mô men từ dưới tác động của từ trường xoay chiều. Cho MNPs có kích thước dưới giới hạn siêu thuận từ cơ chế sinh nhiệt chính đóng góp vào SAR là các quá trình hồi phục Neel và Brown, nhưng với MNPs có kích thước lớn hơn sẽ có thêm tổn hao từ trễ.

MNPs $Co_xFe_{3-x}O_4$ được quan tâm nghiên cứu cho ứng dụng MH bởi $CoFe_2O_4$ có hằng số dị hướng từ ($> 10^6$ erg/cm³) cao hơn một bậc so với Fe_3O_4 ($\sim 10^4 - 10^5$ erg/cm³) [16] và do đó có thể cải thiện SAR. Cho đến nay, có rất nhiều nhóm tác giả đã báo cáo về ảnh hưởng của nồng độ Co tới tính chất từ và SAR của MNPs $Co_xFe_{3-x}O_4$ [17] – [23]. Yasemian và cộng sự [18] đã nghiên cứu về MNPs $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa cho thấy kích thước tinh thể tăng dần theo x (8,4 -15,3 nm). Đồng thời H_C tăng từ 7,75 Oe tới 340,5 Oe, trong khi M_S giảm từ 59,1 emu/g xuống tới 32,7 emu/g. So sánh giá trị H_C và tỉ phần siêu thuận từ trong các mẫu $x = 0$ và $x = 1$, các tác giả này cho rằng đóng góp của tổn hao từ trễ vào SAR là vượt trội so với tổn hao hồi phục Neel-Brown đối với mẫu $x = 0$ và ngược lại với mẫu $x = 1$. Trong một nghiên cứu khác của Dutz và cộng sự [19] cũng cho MNPs $Co_aFe_{3-a}O_4$ ($0 \leq a \leq 1$) tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa cũng cho thấy kích thước hạt tăng dần theo a và nằm trong vùng 7,6 - 12,4 nm. Các giá trị SAR là 38, 149 và 355 W/g khi tỉ số H_C/H lần lượt là 2,2/10; 3/20; và 11,9/30 (H là cường độ của từ trường xoay chiều trong thực nghiệm đốt nóng). Các tác giả [24] xem H_C là một tham số dùng để đánh giá tổn hao từ trễ của hệ MNPs (tỉ lệ với diện tích đường từ trễ). Tuy nhiên khi H_C vượt quá giá trị H của AMF, tổn hao từ trễ giảm vì H quá thấp để đảo chiều hoàn toàn véc tơ từ độ của MNPs. Bên cạnh đó, phân bố kích thước hạt rộng cũng khiến cho chỉ một phần MNPs có tổn hao từ trễ [25], [26] và tổn hao tổng cộng giảm khi H_C tăng thêm.

Theo hiểu biết của chúng tôi, các kết quả công bố trước đây về tính chất đốt nóng cảm ứng phụ thuộc kích thước của MNPs $Co_xFe_{3-x}O_4$ (vùng kích thước hạt hoặc tinh thể thuộc khoảng 8 - 27 nm) thường không nhất quán hoặc mâu thuẫn do sự khác biệt trong các phương pháp chế tạo mẫu, cách thức phân tích cấu trúc, tính chất từ và cơ chế đốt nóng cảm ứng [17] – [23]. Trong bài báo này, chúng tôi sẽ báo cáo một nghiên cứu về tính chất đốt nóng cảm ứng của MNPs $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có kích thước trong khoảng rộng từ 19,9 -54,8 nm. Các đặc trưng cấu trúc, tính chất từ và đốt nóng đã được khảo sát, phân tích và biện luận.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng bao gồm $FeCl_3.6H_2O$, $FeCl_2.4H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$, $NaOH$. Các hóa chất này được mua của Trung Quốc và không tinh chế lại.

2.2. Tổng hợp các hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

MNPs $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với quá trình tổng hợp mẫu Fe_3O_4 được tóm tắt như sau: Cân 10 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 5 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 20 ml nước cất. Thêm từ từ dung dịch NaOH 2M vào hỗn hợp dung dịch trên tới khi đạt pH ~ 13 và thu được dung dịch có màu đen. Đổ dung dịch này vào bình teflon 100 ml và tiến hành thủy nhiệt ở điều kiện $150^\circ\text{C}/2$ giờ. Với các mẫu có chứa ion Co, giữ nguyên lượng muối FeCl_3 và thay đổi khối lượng muối FeCl_2 , CoCl_2 theo tỉ lệ của x và tiến hành phản ứng thủy nhiệt trong điều kiện tương tự. Sản phẩm thu được sau phản ứng thủy nhiệt được rửa với nước cất về pH = 7 và sấy khô ở $70^\circ\text{C}/8$ giờ trước khi đem đi phân tích tính chất. Các mẫu MNPs $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) được ký hiệu lần lượt là H0, H1, H3, H5, H7, H9 và H10 tương ứng với $x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ và 1.

2.3. Các phương pháp đặc trưng cấu trúc và tính chất

Các mẫu vật liệu được khảo sát cấu trúc dùng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) D8-Advance (Bruker-Đức) với bức xạ CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, $2\theta/\text{steps} = 0,03^\circ/\text{step}$). Hình thái học và thành phần hóa học của các mẫu được xác định bằng cách dùng thiết bị hiển vi điện tử quét (FESEM) Hitachi S-4800 tích hợp với phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Để nhận được các ảnh hiển vi điện tử theo mode truyền qua (TE) cho các mẫu, các hạt nano được phân tán trong nước cất và nhỏ giọt trên lưới đồng đã phủ carbon, sau đó để khô trước khi quan sát. Kích thước hạt (D_{TE}) rút ra bằng cách lấy đường kính trung bình của cỡ 100 hạt tại các vị trí khác nhau trên lưới.

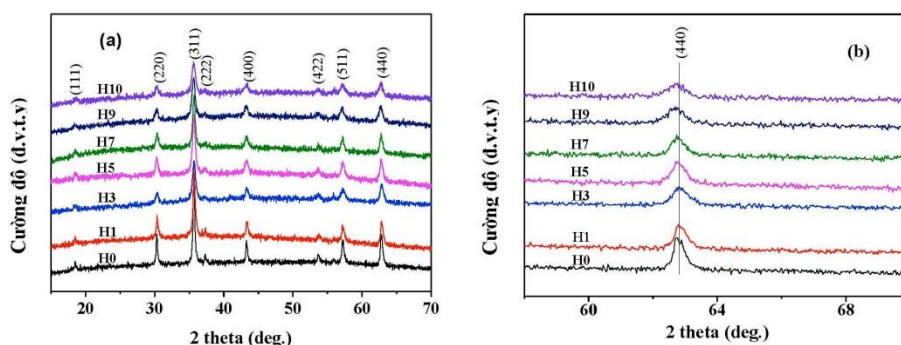
Tính chất từ của vật liệu được đặc trưng bằng từ kế mẫu rung (VSM) ở nhiệt độ phòng với từ trường đo trong khoảng -11 kOe đến 11 kOe. Khả năng đốt nóng cảm ứng từ được thực hiện trên hệ thiết bị phát từ trường xoay chiều UHF-20 với tần số đo là 450 kHz và cường độ từ trường thay đổi từ 150 tới 300 Oe. Trong quá trình thực nghiệm, các hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ được phân tán trong nước với nồng độ 1 mg/mL. Giá trị SAR được tính theo phương trình sau [27]:

$$\text{SAR}(W/g) = \frac{C}{m} \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

trong đó, C là nhiệt dung riêng của nước ($4,185 \text{ J/g.K}$), m là nồng độ của hạt từ trong dung dịch (mg/ml) và dT/dt là độ dốc ban đầu của đường cong tăng nhiệt theo thời gian.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Cấu trúc và hình thái



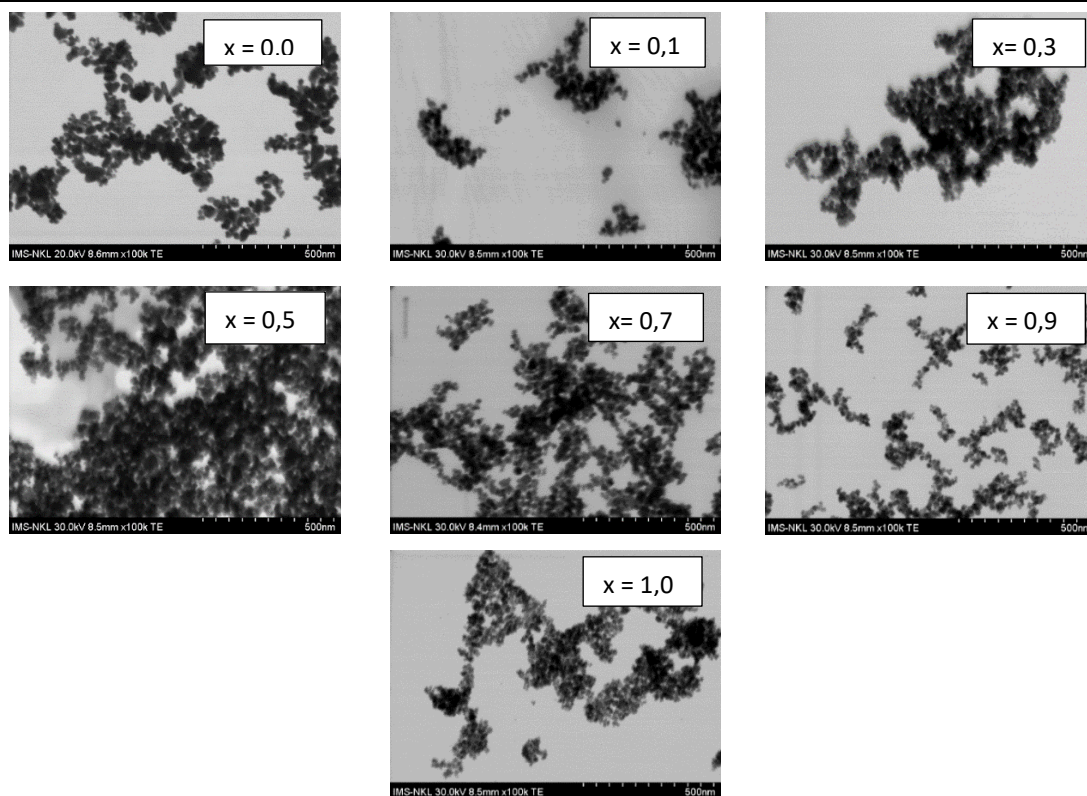
Hình 1. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$); (b) Sự dịch của vạch nhiễu xạ [440]

Hình 1 là giản đồ XRD của các mẫu $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Các vạch nhiễu xạ thu được trùng với các vạch đặc trưng cho cấu trúc lập phương của ferit sắt hoặc coban. Không thấy các vạch nhiễu xạ ứng với các hóa chất ban đầu, chứng tỏ sự thay thế thành công của ion Co^{2+} cho ion Fe^{2+} trong mạng tinh thể. Tuy nhiên, người ta cũng đã biết rằng các pha tinh thể của ferit sắt (magnetite và maghemite) và coban có cùng cấu trúc nên khó phân biệt được chỉ bằng số liệu

XRD [28], [29]. Sự thay thế của các ion Co cho các ion Fe dẫn tới sự tăng khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể gây nên sự dịch chuyển dần dần về phía góc nhỏ hơn của vạch nhiễu xạ (440) (Hình 1b) [17]. Kích thước tinh thể trung bình (D_{XRD}) được tính từ độ bán rộng của các vạch (220), (311), (400), (422), (511), và (440) thể hiện trong Bảng 1. Sự thay đổi không đơn điệu của D_{XRD} theo nồng độ Co có thể do sự khác nhau về kích thước ban đầu của các hạt nano ferrihydrite và/hoặc tốc độ khử ion Fe^{3+} bởi các chất khử trong phản ứng [30].

Bảng 1. Các thông số cấu trúc và tính chất từ của các mẫu $Co_xFe_{3-x}O_4$

Tên mẫu	D_{XRD} (nm)	D_{TE} (nm)	Co/Fe thực nghiệm	Co/Fe lý thuyết	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	SAR (W/g)
H0	54,8	54,6	-	-	81,10	128	339
H1	34,0	34,7	0,035	0,034	71,31	435	192
H3	24,0	25,6	0,120	0,110	68,66	968	159
H5	28,1	29,5	0,188	0,200	71,36	1290	150
H7	30,9	32,3	0,299	0,304	77,98	1478	144
H9	23,0	24,3	0,442	0,428	73,70	1044	133
H10	19,9	20,8	0,514	0,500	67,60	756	177

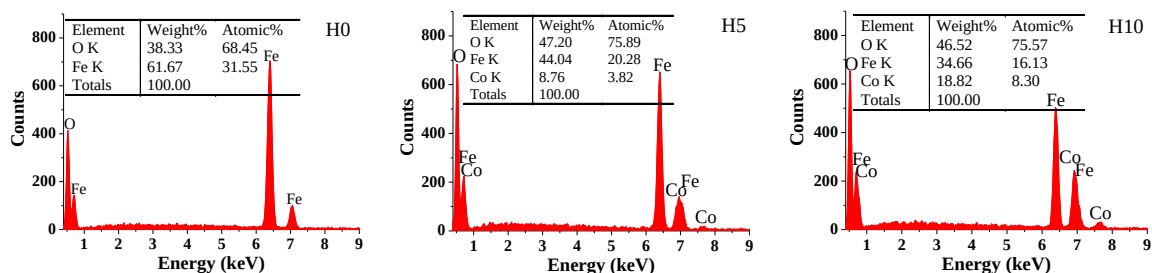


Hình 2. Các ảnh TE của các mẫu hạt $Co_xFe_{3-x}O_4$ với nồng độ Co khác nhau

Hình 2 thể hiện các ảnh TEM của tất cả các mẫu cho thấy các hạt đều có kích thước nano mét và dạng giả cầu. Các giá trị D_{TE} và D_{XRD} là khá gần nhau (Bảng 1) bởi vậy ký hiệu (D) sẽ được dùng thay cho cả 2 loại kích thước nêu trên và gọi chung là kích thước hạt trong các phân tích và biện luận tính chất từ và đốt nóng cảm ứng từ bên dưới.

Hình 3 là phổ tán xạ năng lượng tia X của ba mẫu $Co_xFe_{3-x}O_4$ đại diện với $x = 0; 0,5$ và 1 . Có thể thấy rằng tỉ lệ nguyên tố Co tăng dần theo tỉ lệ thay thế của Co cho Fe, trong khi tỉ lệ nguyên tố của O và Fe giảm dần. Tỉ lệ Co/Fe thực nghiệm từ kết quả phân tích trên phổ EDX cho tất cả các mẫu được so sánh với tỉ lệ Co/Fe theo lý thuyết được đưa ra trong Bảng 1. Kết

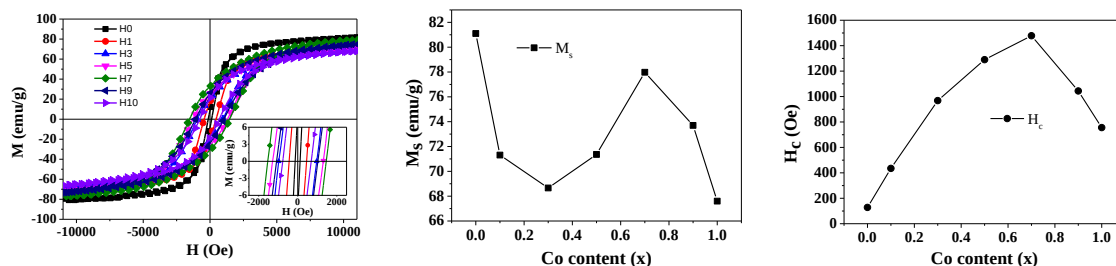
quả là hai giá trị này gần tương đương nhau cho thấy mẫu chế tạo được có tỉ phần Co như mong muốn.



Hình 3. Phổ tán xạ năng lượng tia X của các mẫu $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ đại diện với $x = 0$ (H0), $x = 0,5$ (H5) và $x = 1$ (H10)

3.2. Tính chất từ và khả năng đốt nóng cảm ứng từ

Hình 4 trình bày các đường cong từ trễ ở nhiệt độ phòng của các mẫu hạt nano. Độ từ hóa bão hòa (M_s) và lực kháng từ (H_C) rút ra từ các đường này được trình bày trong Bảng 1 và thể hiện trên hình 4b và 4c. Giá trị M_s của Fe_3O_4 (H0) thu được là khá cao (81 emu/g), gần với giá trị của mẫu khối (92 emu/g) [22] cho thấy rằng các hạt tinh thể có độ tinh thể hóa tốt. Cho các mẫu chứa ion Co, giá trị M_s giảm so với H0, phụ thuộc đồng thời vào cả hai tham số là nồng độ Co và kích thước hạt. Các báo cáo trước đây [17] – [23] cũng nhận thấy M_s phụ thuộc không đơn điệu vào nồng độ Co và cho rằng sự giảm của M_s theo D cho MNPs có thể do các hiệu ứng bề mặt như mất trật tự spin hay các lớp từ chết. Bên cạnh đó, giá trị M_s của các mẫu $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x \neq 0$) suy giảm so với mẫu Fe_3O_4 cũng có thể có nguyên nhân từ giá trị M_s (tại nhiệt độ phòng) của mẫu khối CoFe_2O_4 (80 emu/g) [17] thấp hơn với Fe_3O_4 (nêu trên). Trong khi đó, giá trị H_C chủ yếu phụ thuộc nồng độ Co (tăng dần trong khoảng $0 \leq x \leq 0,7$ sau đó giảm dần khi $0,7 < x \leq 1$). Kết quả này phù hợp với nhiều công bố trước đây [17], [21], [31]. Tuy nhiên, sự thay đổi của H_C phụ thuộc vào kích thước hạt và độ tinh thể hóa cũng được đã báo cáo bởi Sathya và cộng sự [22].

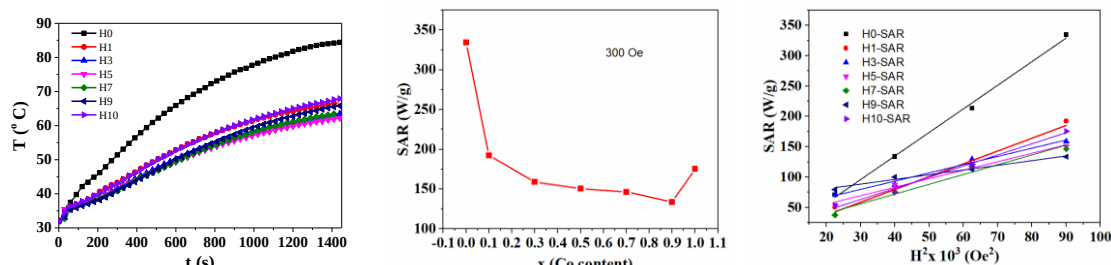


Hình 4. a) Các đường cong từ trễ $M(H)$ tại 300 K của các mẫu $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$); b – c) sự phụ thuộc M_s và H_C vào nồng độ Co.

Hình 5 thể hiện các đường cong nhiệt độ đốt phụ thuộc thời gian áp từ trường xoay chiều ở tần số 450 kHz, cường độ 300 Oe. Các mẫu từ H1 tới H10 đều cho thấy có khả năng đạt được nhiệt độ khoảng 40 – 44 °C (nhiệt độ cần thiết để tiêu diệt tế bào ung thư nhưng ít ảnh hưởng tới tế bào mạnh khỏe) [31] trong thời gian 6 – 7 phút đầu tiên, với mẫu H0 thì chỉ mất khoảng 3 – 4 phút. Sự có mặt của ion Co trong MNPs $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ trong thực nghiệm này khiến cho khả năng sinh nhiệt giảm đi. Tuy nhiên các mẫu đều có khả năng có thể ứng dụng trong nhiệt từ trị bởi có thể đạt được nhiệt độ đốt cao.

Các giá trị SAR của MNPs $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ được đánh giá bằng biểu thức (1) và được thể hiện trên Hình 5b và Bảng 1. Có thể nhận thấy SAR giảm theo M_s và nồng độ Co. Xu hướng này phù hợp với báo cáo gần đây của chúng tôi cho các hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0 - 1$) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa [31]. Với mẫu H0, tổn hao từ trễ có thể có đóng góp vào tổn hao tổng

cộng bởi vì H_C cỡ 0,4H, trong khi đó đóng góp của tổn hao từ trễ là phụ cho các mẫu còn lại bởi H_C của các mẫu này đều lớn hơn H. Mức độ đóng góp của tổn hao từ trễ vào SAR phụ thuộc mối tương quan giữa H_C và H đã được báo cáo trong một vài công bố tiêu biểu [18], [22], [32]. Bên cạnh đó, từ hình 5c có thể thấy SAR phụ thuộc tuyến tính vào H^2 . Điều này có nghĩa là cơ chế sinh nhiệt chính trong các mẫu hạt nano này là cơ chế hồi phục Néel và Brown [24], [25], [33].



Hình 5. a) Các đường tăng nhiệt theo thời gian đặt từ trường xoay chiều tần số 450 kHz và cường độ 300 Oe của các mẫu chất lỏng từ $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ với nồng độ 1 mg/mL; b – c) Các giá trị SAR phụ thuộc nồng độ Co và cường độ từ trường của các mẫu chất lỏng từ $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công MNPs $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) bằng phương pháp thủy nhiệt. Các kết quả XRD, EDX cho thấy các mẫu vật liệu chế tạo được là đơn pha ferrit spinel và tỉ phần Co/Fe gần với lý thuyết chứng tỏ Co^{2+} đã thay thế vào vị trí của Fe^{2+} trong tinh thể Fe_3O_4 . Giá trị M_S phụ thuộc đồng thời vào kích thước hạt và nồng độ Co. Trong khi đó, H_C phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ Co với giá trị cao nhất tại $x = 0,7$. Các kết quả đốt nóng cảm ứng từ cho thấy rằng MNPs Fe_3O_4 có SAR cao hơn so với MNPs chứa Co. Sự thay thế của các ion Co cho các ion Fe trong các hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ không làm tăng SAR do lực kháng từ của chúng có giá trị cao hơn cường độ của từ trường xoay chiều. Cơ chế sinh nhiệt đóng góp chính vào SAR là hồi phục Néel và Brown.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Nhiệm vụ hợp tác quốc tế về KHCN cấp Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam với mã số QTPL01.01/20-21.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] Y. W. Jun, J. W. Seo, and J. Cheon, "Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences," *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, pp. 179–189, 2008.
- [2] 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.
- [3] G. Reiss and A. Hütten, "Magnetic nanoparticles: Applications beyond data storage," *Nat. Mater.*, vol. 4, pp. 725 - 726, 2005.
- [4] Y. W. Jun, Y. M. Huh, J. S. Choi, J. -H. Lee, H. T. Song, S. Kim, S. Kim, S. Yoon, K. S. Kim, and J. S. Shin, "Nanoscale size effect of magnetic nanocrystals and their utilization for cancer diagnosis via magnetic resonance imaging," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 5732–5733, 2005.
- [5] Z. Zhao, Z. Zhou, J. Bao, Z. Wang, J. Hu, X. Chi, K. Ni, R. Wang, X. Chen, and Z. Chen, "Octapod iron oxide nanoparticles as high-performance T2 contrast agents for magnetic resonance imaging," *Nat. Commun.*, vol. 4, 2013, Art. no. 2266.
- [6] J. H. Lee, Y. M. Huh, Y. W. Jun, J.-W. Seo, J. T. Jang, H. T. Song, S. Kim, E. J. Cho, H. G. Yoon, and J. S. Suh, "Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging," *Nat. Med.*, vol. 13, pp. 95–99, 2007.
- [7] S. Bedanta and W. Kleemann, "Supermagnetism," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 42, 2009, Art. no. 013001.

- [8] J. A. De Toro, S. S. Lee, D. Salazar, J. L. Cheong, P. S. Normile, P. Muñiz, J. M. Riveiro, M. Hillenkamp, F. Tournus, and A. Tamion, "A nanoparticle replica of the spin-glass state," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, 2013, Art. no.183104.
- [9] B. Aslibeiki, P. Kameli, H. Salamati, M. Eshraghi, and T. Tahmasebi, "Superspin glass state in MnFe_2O_4 nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, pp. 2929–2934, 2010.
- [10] J. I. Park, N. J. Kang, Y. W. Jun, S. J. Oh, H. C. Ri, and J. Cheon, "Superlattice and Magnetism Directed by the Size and Shape of Nanocrystals," *Chem. Phys. Chem.*, vol. 3, pp. 543–547, 2002.
- [11] J. Gao, H. Gu, and B. Xu, "Multifunctional magnetic nanoparticles: Design, synthesis, and biomedical applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, pp. 1097–1107, 2009.
- [12] J. Gallo, N. J. Long, and E. O. Aboagye, "Magnetic nanoparticles as contrast agents in the diagnosis and treatment of cancer," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 7816–7833, 2013.
- [13] J. Dobson, "Magnetic nanoparticles for drug delivery," *Drug Dev. Res.*, vol. 67, pp. 55–60, 2006.
- [14] J. R. McCarthy and R. Weissleder, "Multifunctional magnetic nanoparticles for targeted imaging and therapy," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, pp. 1241–1251, 2008.
- [15] Q. Pankhurst, N. Thanh, S. Jones, and J. Dobson, "Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 42, 2009, Art. no. 224001.
- [16] D. Polishchuk, N. Nedelk, S. Solopan, A. Ś. Waniewska, V. Zamorskyi, A. Tovstolytkin, and A. Belous, "Profound Interfacial Effects in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Core/Shell Nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, 2018, Art. no. 67.
- [17] H. Jalili, B. Aslibeiki, A. G. Varzaneh, and V. A. Chernenko, "The effect of magneto-crystalline anisotropy on the properties of hard and soft magnetic ferrite nanoparticles," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 10, pp. 1348-1359, 2019.
- [18] A. R. Yasemian, M. A. Kashi, and A. Ramazani, "Exploring the effect of Co content on magnetic hyperthermia properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles," *Mater. Res. Express*, vol. 7, 2020, Art. no. 016113.
- [19] S. Dutz, N. Buske, J. Landers, C. Gräfe, H. Wende, and J. H. Clement, "Biocompatible Magnetic Fluids of Co-Doped Iron Oxide Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties," *Nanomaterials*, vol. 10, 2020, Art. no. 1019.
- [20] Z. E. Gahrouei, S. Labbaf, and A. Kermanpur, "Exploring the effect of Co content on magnetic hyperthermia properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles," *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, vol. 116, 2019, Art. no. 113759.
- [21] R. Das, N. P. Kim, S. B. Attanayake, M-H. Phan, and H. Srikanth, "Role of Magnetic Anisotropy on the Hyperthermia Efficiency in Spherical $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0-1$) Nanoparticles," *Appl. Sci.*, vol. 11, 2021, Art. no. 930.
- [22] A. Sathya, P. Guardia, R. Brescia, N. Silvestri, G. Pugliese, S. Nitti, L. Manna, and T. Pellegrino, " $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Nanocubes for Theranostic Applications: Effect of Cobalt Content and Particle Size," *Chem. Mater.*, vol. 28, pp. 1769-1780, 2016.
- [23] X. Li and C. Kutal, "Synthesis and characterization of superparamagnetic $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 349, pp. 264–268, 2003.
- [24] S. Dutz, R. Hergt, J. Muerbe, R. Mueller, M. Zeisberger, W. Andrae, J. Toepfer, and M. E. Bellemann, "Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, pp. 305–312, 2007.
- [25] R. Hergt, S. Dutz, and M. Röder, "Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia," *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 20, 2008, Art. no.385214.
- [26] R. Hergt, S. Dutz, and M. Zeisberger, "Validity limits of the Néel relaxation model of magnetic nanoparticles for hyperthermia," *Nanotechnology*, vol. 21, 2010, Art. no. 015706,
- [27] T. H. P. Le, H. M. Do, H. N. Pham, T. P. Pham, J. Kováč, I. Skorvanek, T. L. Phan, M. -H. Phan, and X. P. Nguyen, "High heating efficiency of interactive cobalt ferrite nanoparticles," *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, 2020, Art. no. 045005.
- [28] M. H. Phan, J. Alonso, H. Khurshid, P. L. Kelley, S. Chandra, K. S. Repa, Z. Nemati, R. Das, O. Iglesias, and H. Srikanth, "Exchange bias effects in iron oxide-based nanoparticle systems," *Nanomaterials*, vol. 6, no. 11, 2018, Art. no. 221.
- [29] T. P. Pham, T. K. O. Vuong, D. L. Tran, X. P. Nguyen, D. T. Le, T. K. T. Nguyen, and H. M. Do, "Iron Oxide Nanoparticles: Tunable Size Synthesis and Analysis in Terms of the Core–Shell Structure and Mixed Coercive Model," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, pp. 2533-2539, 2017.

-
- [30] J. M. Byrne, V. S. Coker, S. Moise, P. L. Wincott, D. J. Vaughan, F. Tuna, E. Arenholz, G. van der Laan, R. A. D. Patrick, J. R. Lloyd, and N. D. Telling, "Controlled cobalt doping in biogenic magnetite nanoparticles," *J. Royal Soc. Interf.*, vol. 10, pp. 130-134, 2013.
- [31] T. H. P. Le, H. M. Do, H. N. Pham, D. L. Vu, X. K. Bui, S. T. Bui, N. B. Ta, K. T. Do, and X. P. Nguyen, "Structural, magnetic and hyperthermia properties and their correlation in cobalt-doped magnetite nanoparticles," *RSC Adv.*, vol. 12, pp. 698-707, 2022.
- [32] S. Tong, C. A. Quinto, L. Zhang, P. Mohindra, and G. Bao, "Size-Dependent Heating of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 11, pp. 6808–6816, 2017.
- [33] A. E. Deatsch and B. A. Evans, "Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia," *J. Magn. Mater.*, vol. 354, pp. 163–172, 2014.