

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN DUY QUANG

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT
ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU NANO TRÊN NỀN SẮT
TRONG CHUẨN ĐOÁN HÌNH ẢNH MÔ BỆNH
TRONG CHỤP CỘNG HƯỞNG TỪ MRI

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

THÁI NGUYÊN - 2017

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN DUY QUANG

**NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT
ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU NANO TRÊN NỀN SẮT
TRONG CHUẨN ĐOÁN HÌNH ẢNH MÔ BỆNH
TRONG CHỤP CỘNG HƯỞNG TỪ MRI**

Chuyên ngành: Hóa phân tích

Mã số: 60.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: TS. Nguyễn Văn Anh

THÁI NGUYÊN - 2017

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các số liệu chính là trung thực và chưa từng được công bố trong các công trình khác.

Tác giả luận văn

Nguyễn Duy Quang

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới TS. Nguyễn Văn Anh - người đã tận tình giúp đỡ em trong suốt thời gian làm luận văn. Cảm ơn cô đã giúp em lựa chọn đề tài, cung cấp cho em những thông tin, tài liệu cần thiết và nhiệt tình giải đáp các vướng mắc trong suốt quá trình nghiên cứu đề tài...

Em xin chân thành biết ơn sự dạy dỗ của tất cả các quý thầy cô Khoa Hóa Học - Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên. Các thầy, các cô đã hết mình truyền đạt lại cho em những kiến thức cần thiết và bổ ích cho tương lai sau này.

Cuối cùng, lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất em xin gửi tới gia đình thân yêu - những người đã luôn sát cánh và động viên em trong suốt chặng đường qua.

Luận văn được hỗ trợ kinh phí từ đề tài NCCB trong KHTN&KT được Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia tài trợ, mã số 103.02-2012.71.

Hà Nội, ngày 28 tháng 05 năm 2017

Học Viên

Nguyễn Duy Quang

MỤC LỤC

Lời cam đoan.....	a
Lời cảm ơn	b
Mục lục.....	c
Danh mục các ký hiệu và các chữ viết tắt.....	e
Danh mục các bảng	f
Danh mục các hình.....	g
MỞ ĐẦU.....	1
Chương 1: TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANO OXIT SẮT TỪ'	3
1.1. Cấu trúc mạng tinh thể của vật liệu nano từ Fe_3O_4	3
1.2. Tính chất siêu thuận từ của vật liệu nano Fe_3O_4	5
1.2.1. Định hướng từ	7
1.2.2. Tính chất liên quan đến hiệu ứng kích thước và hiệu ứng bề mặt.....	8
1.2.3. Trạng thái siêu thuận từ và thuyết hồi phục Néel	10
1.2.4. Sự phụ thuộc của lực kháng từ (H_c) vào kích thước hạt	13
1.3. Ứng dụng hạt nano từ làm tác nhân tăng độ tương phản trong chụp ảnh cộng hưởng từ hạt nhân.....	14
1.3.1. Nguyên tắc chụp ảnh cộng hưởng từ	14
1.3.2. Tác nhân tăng độ tương phản MRI	17
1.3.3. Tính chất của hạt nano từ ứng dụng làm tác nhân tương phản cho MRI.....	18
1.3.4. Chất lỏng từ cho chụp ảnh cộng hưởng từ MRI	19
2.1. Hóa chất và dụng cụ.....	22
2.2. Phương pháp chế tạo hạt nano Fe_3O_4	22
2.2.1. Tổng hợp hạt nano từ Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa.....	22
2.2.2. Tổng hợp hạt nano từ Fe_3O_4 bằng phương pháp thủy nhiệt	23
2.2.3. Chế tạo chất lỏng từ	25
2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu	26

2.3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)	26
2.3.2. Phương pháp hiển vi điện tử	26
2.3.3. Phổ hấp thụ hồng ngoại (FT - IR)	27
2.3.4. Phương pháp xác định tính chất từ.....	27
2.3.5. Chụp ảnh cộng hưởng từ hạt nhân (MRI).....	27
3.1. Đặc trưng cấu trúc, hình dạng và tính chất đặc trưng của hạt nano Fe_3O_4 điều chế bằng phương đồng kết tủa và phương pháp thủy nhiệt	28
3.1.1. Cấu trúc của vật liệu.....	28
3.1.2. Hình thái học và kích thước vật liệu	30
3.1.3. Tính chất từ của các vật liệu Fe_3O_4	32
3.2. Đặc trưng cấu trúc, hình dạng và tính chất đặc trưng của hạt nano Fe_3O_4 bọc bằng chitosan biến tính	34
3.2.1. Các đặc trưng về cấu trúc của vật liệu	34
3.2.2. Hình thái học của vật liệu nano từ Fe_3O_4 bọc chitosan biến tính	36
3.2.3. Tính chất từ của vật liệu bọc chitosan biến tính	37
3.2.4. Ứng dụng làm tăng độ tương phản trong chụp ảnh cộng hưởng từ hạt nhân	38
KẾT LUẬN	40
TÀI LIỆU THAM KHẢO	41

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT

A_{ex}	:	Hệ số tương tác trao đổi
C	:	Nhiệt dung riêng
CS	:	Chitosan biến tính
d_{SP}	:	Kích thước giới hạn siêu thuận từ
E_A	:	Năng lượng dị hướng tinh thể
E_c	:	Năng lượng dị hướng hình dạng
FESEM	:	Kính hiển vi điện tử quét (Field Emission Scanning Electron Microscope)
FT-IR	:	Phổ hấp thụ hồng ngoại
H_c	:	Lực kháng từ
H_d	:	Trường khử từ
K_{eff}	:	Hằng số dị hướng từ tinh thể
MNPs	:	Hạt nano từ tính
M_s	:	Momen từ bão hòa
N	:	Thừa số khử từ
r_c	:	Bán kính đơn đômen tới hạn
T_B	:	Nhiệt độ khóa
TEM	:	Kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy)
V	:	Thể tích hạt
VSM	:	Từ kế mẫu rung (Vibrating Sample Magnetometer)
XRD	:	Nhiều xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Tóm tắt các loại polyme tự nhiên và tổng hợp để bọc hạt nano từ.....21

Bảng 3.1. Khoảng cách d_{hkl} , thông số mạng và kích thước của vật liệu Fe_3O_4 29

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu Fe_3O_4	4
Hình 1.2. Đômen (domain) từ trong vật liệu khối.....	5
Hình 1.3. Đường cong từ hóa M, từ độ bão hòa M_s , từ dư M_z , lực kháng từ H_{ci} của vật liệu sắt từ (đường liền màu đen –) và vật liệu siêu thuận từ (đường gạch màu đỏ - - -) [4]	6
Hình 1.4. Đường cong từ hóa theo các trục của tinh thể Fe_3O_4	7
Hình 1.5. Đường từ hóa của các hạt nano Fe_3O_4 kích thước khác nhau 5 nm (M5), 10nm (M10), 50 nm (M50) và 150 nm (M150)	9
Hình 1.6. Một số đặc tính từ của vật liệu từ: sắt từ (FM), siêu thuận từ (SPM) và thuận từ (PM).....	11
Hình 1.7. Sự phụ thuộc của lực kháng từ vào kích thước hạt Fe_3O_4	13
Hình 1.8. Sơ đồ biểu diễn vectơ từ tính tạo bởi kích thích MR	15
Hình 1.9. Ảnh hưởng của tác nhân tăng độ tương phản T_2 đến ảnh MRI : (A) Cấu trúc hạt nano từ với lớp bảo vệ cRGD peptit. Ảnh MRI của u trong chuột khi (B) không có hạt từ và (C) có hạt từ	17
Hình 1.10. Ảnh hưởng của hiệu ứng kích thước nano đến từ tính và tín hiệu MR cảm ứng. (a) Ảnh TEM của tinh thể nano Fe_3O_4 với các kích thước 4,6,9 và 12 nm. (b) Thời gian hồi phục T_2 của nano tinh thể trong dung dịch nước tại 1,5 Tesla.....	18
Hình 2.1. Quy trình tổng hợp hạt nano oxit sắt từ bằng phương pháp đồng kết tủa. 23	
Hình 2.2. Quy trình tổng hợp hạt nano từ bằng phương pháp thủy nhiệt	24
Hình 2.3. Quy trình bọc hạt nano Fe_3O_4 bằng CS.....	25
Hình 3.1. Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột Fe_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa (ký hiệu Fe_3O_4 DKT) và phương pháp thủy nhiệt (ký hiệu Fe_3O_4 TN).....	28
Hình 3.2. Ảnh SEM của mẫu Fe_3O_4 được chế tạo bằng (A) phương pháp đồng kết tủa và (B) phương pháp thủy nhiệt tại 160°C trong thời gian 2 giờ	31
Hình 3.3. Ảnh TEM của mẫu Fe_3O_4 được chế tạo bằng (A) phương pháp đồng kết tủa, (B) phương pháp thủy nhiệt	31

Hình 3.4. Đường cong từ hóa của các mẫu Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa (đường màu đen) và phương pháp thủy nhiệt (đường màu đỏ)	32
Hình 3.5. Giảm đồ XRD của vật liệu nano từ Fe_3O_4 và vật liệu bọc chitosan....	34
Hình 3.6. Giảm đồ EDX của vật liệu Fe_3O_4 bọc vật liệu chitosan biến tính	35
Hình 3.7. Phổ FT - IR của (a) chitosan biến tính (CS), (b) Fe_3O_4 và Fe_3O_4 bọc chitosan biến tính (Fe_3O_4 -CS)	36
Hình 3.8. Ảnh SEM các mẫu hạt nano từ bọc chitosan (A) trên nền Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và (B) trên nền Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt	36
Hình 3.9. Đường cong từ hóa của các mẫu Fe_3O_4 trước và sau khi bọc bằng chitosan (trên nền Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt) ..	37
Hình 3.10. Ảnh MRI trên thỏ chụp theo chế độ T_2 : trước khi tiêm (A) và (B) sau khi tiêm 90 phút	39