

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ TIỀN CHẤT LÊN KÍCH THƯỚC VÀ TỪ TÍNH HẠT NANO OXIDE SẮT TỪ Fe_3O_4

Trần Yến Mi¹, Dương Hiếu Đâu¹ và Lê Văn Nhận²

ABSTRACT

In this work, the nanoparticle size of Fe_3O_4 is independent on changing the concentration(s) of $FeCl_2$ and $FeCl_3$, and the equivalent coefficient of reaction. The average particle size is ranging from 18nm to 22nm. The product exhibit superparamagnetic property at room temperature and the saturation magnetization of the products are in the range from 47,8 (emu/g) to 62 (emu/g).

Keywords: iron oxide nanoparticles Fe_3O_4 , superparamagnetic, applications in biomedicine

Title: Investigating the effect of concentration of material chemicals on the size and the magnetization of nanoparticles Fe_3O_4

TÓM TẮT

Mục đích của chúng tôi là khảo sát ảnh hưởng nồng độ tiền chất vào kích thước và tính chất từ của các hạt nano oxide sắt từ Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa. Chúng tôi nhận thấy rằng kích thước tinh thể và từ tính của các hạt gần như không phụ thuộc vào sự thay đổi hệ số đương lượng, và nồng độ các muối sắt ban đầu. Sản phẩm có tính chất siêu thuận từ ngay cả ở nhiệt độ phòng, từ độ bão hòa khoảng từ 47,8 (emu/g) đến 62 (emu/g) và lực kháng từ gần như bằng không. Kích thước hạt có sự phân bố hẹp, với giá trị trong khoảng 18nm đến 22nm.

Từ khóa: nano oxide sắt từ, hệ số đương lượng, cỡ hạt, siêu thuận từ, nồng độ tiền chất

1 GIỚI THIỆU TỔNG QUAN

Công nghệ nano đang từng ngày làm thay đổi cuộc sống của chúng ta. Những thiết bị chế tạo bằng công nghệ nano có các đặc tính siêu việt như kích thước nhỏ, độ bền cao và có nhiều tính chất hoàn toàn mới so với các thiết bị được chế tạo trên nền tảng công nghệ thông thường. Nano oxit sắt từ Fe_3O_4 cũng nằm trong xu hướng phát triển của công nghệ nano, vì với kích thước nhỏ (cỡ nanomet), vật liệu này thể hiện tính chất vật lý hoàn toàn khác so với khi ở trạng thái thông thường, đó là tính siêu thuận từ [4]. Theo tính chất này, lực kháng từ của hệ hạt nano oxit sắt từ Fe_3O_4 rất nhỏ (gần bằng không) và từ độ bão hòa cao so với cấu trúc của một vật liệu khối, nên chúng rất nhạy với sự thay đổi của từ trường bên ngoài [4, 9]. Chẳng hạn, theo kết quả nghiên cứu của nhóm Nguyễn Hoàng Hải [6] thì từ độ bão hòa cực đại đo được là 74 (emu/g) khi kích thước hạt từ 10nm đến 30nm và lực kháng từ bằng không. Theo nghiên cứu của Hironori Iida [2] lực kháng từ của hệ hạt tiến về không tương ứng với từ độ bão hòa cực đại mà hệ hạt

¹ Khoa Khoa học Tự Nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

² Khoa Sư Phạm, Trường Đại học Cần Thơ

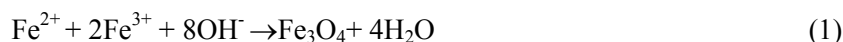
đạt được là 88,6 (emu/g). Trong khi đó, nếu ta xét cấu trúc Fe₃O₄ ở dạng khối thì lực kháng từ vào khoảng 90 (emu/g) [7]. Trên cơ sở các đặc tính ưu việt của các hạt nano oxide sắt từ, chúng đã được ứng dụng rộng rãi trong một số lĩnh vực của y sinh học [8].

Theo nhiều nghiên cứu trước, nano oxide sắt từ có thể được chế tạo theo hai cách: Thứ nhất (top-down) là vật liệu khối được nghiền đến kích thước nano; Thứ hai (bottom-up) là sự hình thành các hạt nano từ các nguyên tử. Trong đó, nguyên tắc thứ hai đang được sử dụng rộng rãi hơn so với nguyên tắc thứ nhất vì hiệu suất cao, dễ thực hiện và dễ điều khiển kích thước hạt tạo thành. Trong đó, phương pháp tiêu biểu của nguyên tắc này là phương pháp đồng kết tủa [1- 4, 6, 7, 9, 10 và 12].

Trong quá trình nghiên cứu tài liệu liên quan đến việc tổng hợp các hạt nano oxide sắt từ Fe₃O₄ bằng phương pháp đồng kết tủa, chúng tôi chưa thấy khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tiền chất và hệ số đương lượng lên kích thước tinh thể và từ tính của sản phẩm. Do đó, mục tiêu của việc nghiên cứu này là chế tạo và khảo sát ảnh hưởng của các nồng độ tiền chất lên kích thước tinh thể và từ tính của các hạt nano oxide sắt từ Fe₃O₄ tạo thành bằng phương pháp đồng kết tủa.

2 THỰC NGHIỆM

Các loại nguyên liệu được dùng là FeCl₃.6H₂O (Merck) có độ tinh khiết 99%, FeCl₂.4H₂O (Merck) có độ tinh khiết 98% và NaOH có độ tinh khiết 96%, tạo hạt sắt từ theo phương trình phản ứng đồng kết tủa rút gọn có dạng:



Kế hoạch thực nghiệm như sau:

- (1) Các mẫu A, B và C được khảo sát dưới khảo sát ảnh hưởng của hệ số đương lượng R.
- (2) Các mẫu A, D, E và F được khảo sát dưới ảnh hưởng của nồng độ các muối sắt. Tỷ lệ mol được chọn là 1 / 2 / 16 (hệ số đương lượng bằng 2):

Bảng 1: Phân bố nồng độ mol của tiền chất trong các mẫu đo

	FeCl ₂ (M)	FeCl ₃ (M)	NaOH (M)	Tỷ lệ mol Fe ²⁺ /Fe ³⁺ /OH ⁻	Hệ số đương lượng R
Mẫu A	0,2	0,4	3,2	1 / 2 / 16	2
Mẫu B	0,2	0,4	4,8	1 / 2 / 24	3
Mẫu C	0,2	0,4	6,4	1 / 2 / 32	4
Mẫu D	0,1	1,2	1,6	1 / 2 / 16	2
Mẫu E	0,05	0,1	0,8	1 / 2 / 16	2
Mẫu F	0,025	0,05	0,4	1 / 2 / 16	2

Để thí nghiệm đạt kết quả mong muốn, các dung dịch chứa muối sắt 2 và muối sắt 3 được chuẩn bị sẵn ở nồng độ thích hợp, sau đó chúng được hòa lẫn vào nhau bằng máy khuấy từ khoảng một phút. Tiếp tục dung dịch NaOH được cho nhanh vào hỗn hợp trên (để cho phản ứng xảy ra) và khuấy đều trong 5 phút với tốc độ khuấy 200 vòng/phút trong điều kiện nhiệt độ phòng và môi trường không khí, hỗn hợp được đậy kín trong quá trình khuấy. Sản phẩm dạng huyền phù được tách ra

và rửa trong nước cất nhiều lần và độ pH được thử bằng giấy quỳ để bảo đảm NaOH không còn trong mẫu. Tiếp theo lược lấy sản phẩm bằng giấy lọc rồi đem sấy ở 45°C trong 24 giờ. Cuối cùng thu được chất rắn Fe₃O₄ màu đen, chất rắn này được nghiền nhỏ và phân tích.

3 CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KẾT QUẢ

Đo phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu bằng Nhiễu xạ kế tia X D5005 của hãng Bruker (Đức) tại trung tâm Khoa học Vật liệu, Hà Nội với bước sóng tia X lấy từ bức xạ K_α của đồng (1,54 Å). Áp dụng công thức Scherrer để tính kích thước tinh thể Fe₃O₄ [11].

Hình dạng mẫu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM - JMS 5410 của hãng JOE Nhật Bản) tại phòng thí nghiệm Trung tâm Khoa học Vật liệu, Hà Nội. Đo thống kê cỡ hạt trên ảnh SEM thông qua thước chuẩn trên ảnh SEM.

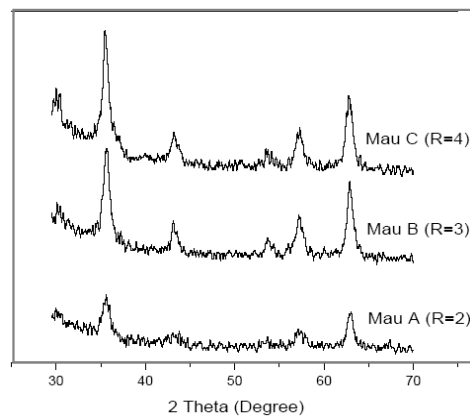
Từ tính của mẫu được xác định thông qua đường cong từ trễ của các mẫu, đường cong này được đo bằng Từ kế mẫu rung (Vibrating Sample Magnetometer- VSM) tại trung tâm Khoa học Vật liệu, Hà Nội.

4 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

4.1 Ảnh hưởng của hệ số đương lượng

Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X của ba mẫu A, B và C với hệ số đương lượng tương ứng là 2, 3 và 4. So sánh hình này với phổ chuẩn [7] cho thấy rằng các mẫu thuần khiết về pha Fe₃O₄.

Để tránh ảnh hưởng của phổ nền nhiễu xạ, đỉnh phổ tại góc $2\theta \approx 63^\circ$ được chọn để xác định cỡ hạt, dùng công thức Scherrer, ta thu được kết quả như trên bảng 2. Kết quả cho thấy hệ số đương lượng thay đổi không làm thay đổi kích thước tinh thể một cách đáng kể, các giá trị kích thước tinh thể gần như bằng nhau và bằng 18nm. Vậy, việc thay đổi hệ số đương lượng không ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc tinh thể oxide sắt từ Fe₃O₄.

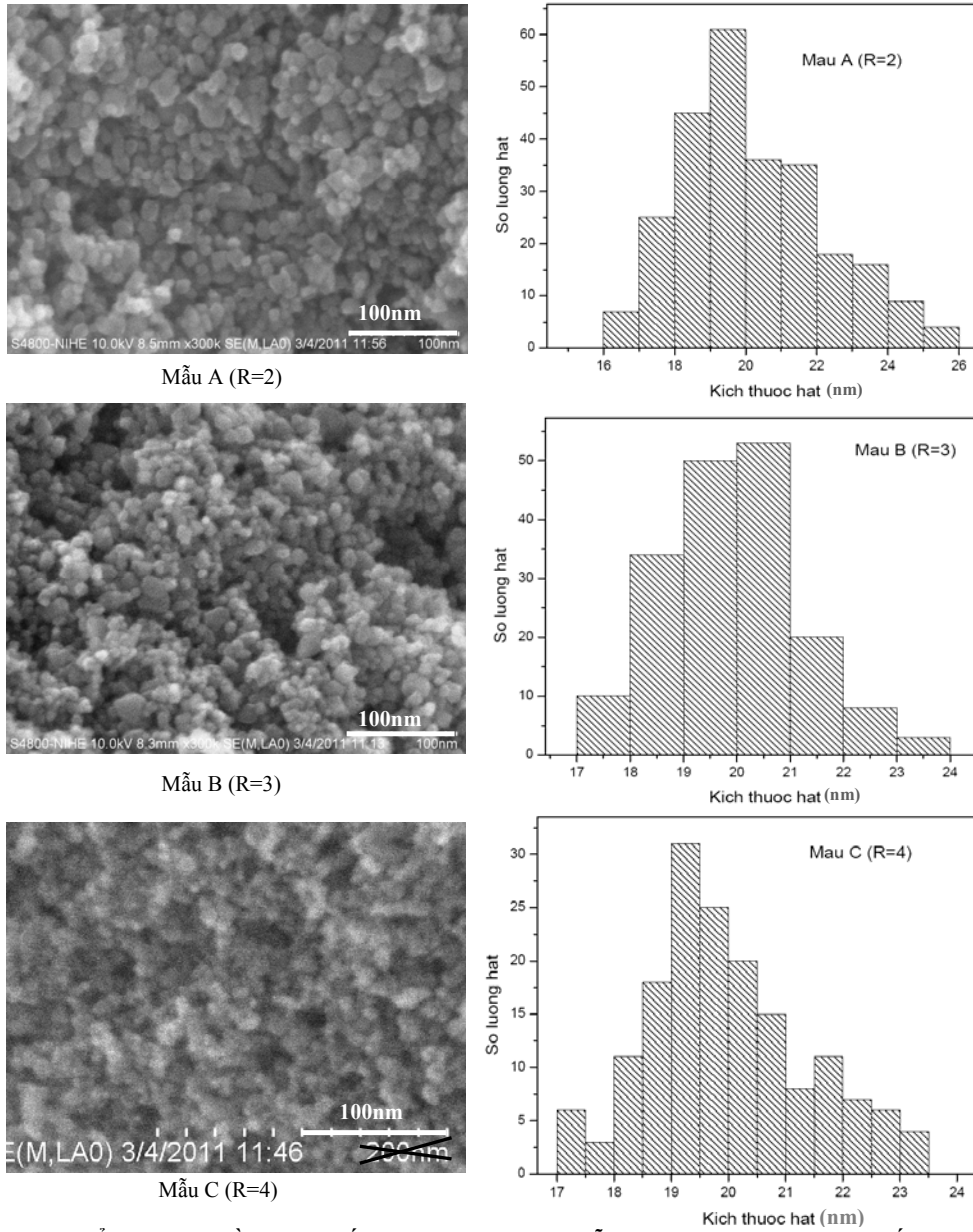


Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của ba mẫu A, B và C với hệ số đương lượng tương ứng 2, 3 và 4

Bảng 2: Kích thước tinh thể được tính từ phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu A, B và C

Tên mẫu	Mẫu A	Mẫu B	Mẫu C
dc (nm)	18	18	17
R	2	3	4

Xem xét ảnh SEM của ba mẫu A, B và C, sau đó dùng thước mẫu đo thống kê kích thước hạt tạo thành (Hình 2).

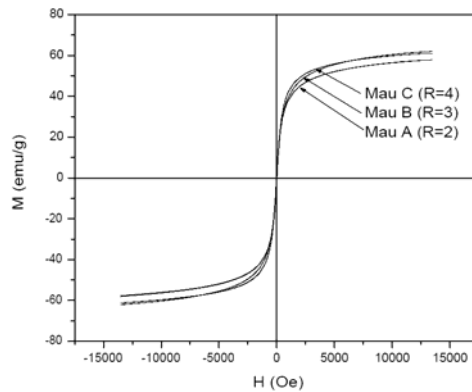


Hình 2: Ảnh SEM và đồ thị phân bố kích thước hạt của ba mẫu A, B và C tương ứng với hệ số đương lượng 2, 3 và 4. Kích thước hạt trung bình trong ba mẫu tương đương nhau và nằm trong khoảng từ 18nm đến 22nm

Hình 2 cho thấy cỡ hạt tương đối đồng đều trong mỗi mẫu và kích thước hạt trung bình trong các mẫu tương đương nhau, có giá trị trong khoảng 18nm đến 22nm.

Tiến hành khảo sát từ tính của các mẫu bằng phương pháp VSM, ta được các đường cong từ trễ như hình 3. Theo đồ thị, lực kháng từ của cả ba mẫu gần như bằng không. Từ độ bão hòa xấp xỉ bằng nhau và bằng 62emu/g. Điều này cho thấy các mẫu nano oxide sắt từ A, B và C đều mang tính siêu thuận từ, với lực kháng từ gần như bằng không và giá trị từ độ bão hòa cao, phù hợp với các công bố trong nước và quốc tế [1-7, 10 và 12]

Tóm lại, việc khảo sát kích thước và từ tính của các hạt nano oxide sắt từ theo ảnh hưởng của hệ số đương lượng R cho thấy hệ số đương lượng thay đổi không ảnh hưởng đến cấu trúc và từ tính của sản phẩm. Các hạt có kích thước tinh thể khoảng 18nm và kích thước hạt khoảng từ 18nm đến 22 nm. Chúng mang tính siêu thuận từ với từ độ bão hòa cỡ 62 emu/g và lực kháng từ gần như bằng không.

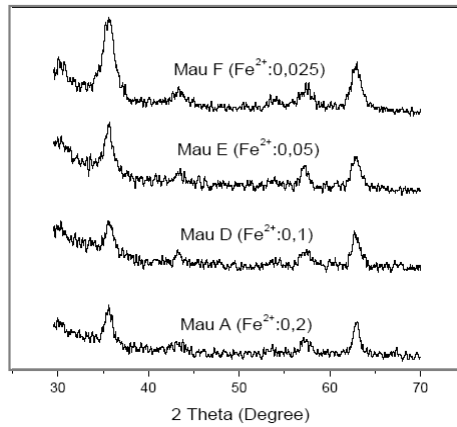


Hình 3: Đường cong từ trễ của các mẫu A, B và C tương ứng với hệ số đương lượng 2, 3 và 4. Từ độ bão hòa xấp xỉ của cả ba mẫu vào khoảng 62 (emu/g)

4.2 Ảnh hưởng của nồng độ các tiền chất

Tương tự trên, phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu A, D, E và F được khảo sát. Các mẫu có hệ số đương lượng bằng nhau (R=2), nhưng nồng độ tiền chất khác nhau. Cụ thể, khi khảo sát sự thay đổi nồng độ tiền chất theo FeCl₂, thì giá trị tương ứng trong các mẫu A, D, E và F là 0,2; 0,1; 0,05 và 0,025. Kết quả thu được trên cùng một đồ thị (hình 5). So sánh phổ có được với phổ chuẩn trong tài liệu [7] thì các mẫu tinh khiết về pha Fe₃O₄.

Hình 4 cho thấy khi nồng độ tiền chất giảm thì độ rộng của đỉnh nhiễu xạ tại góc nhiễu xạ $2\theta \approx 63^\circ$ tăng dần, dẫn đến kích thước tinh thể trong các mẫu giảm dần. Cụ thể, xét đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta \approx 63^\circ$ và quan tâm đến nhiễu xạ nền, theo công thức Scherrer ta có bảng 3:



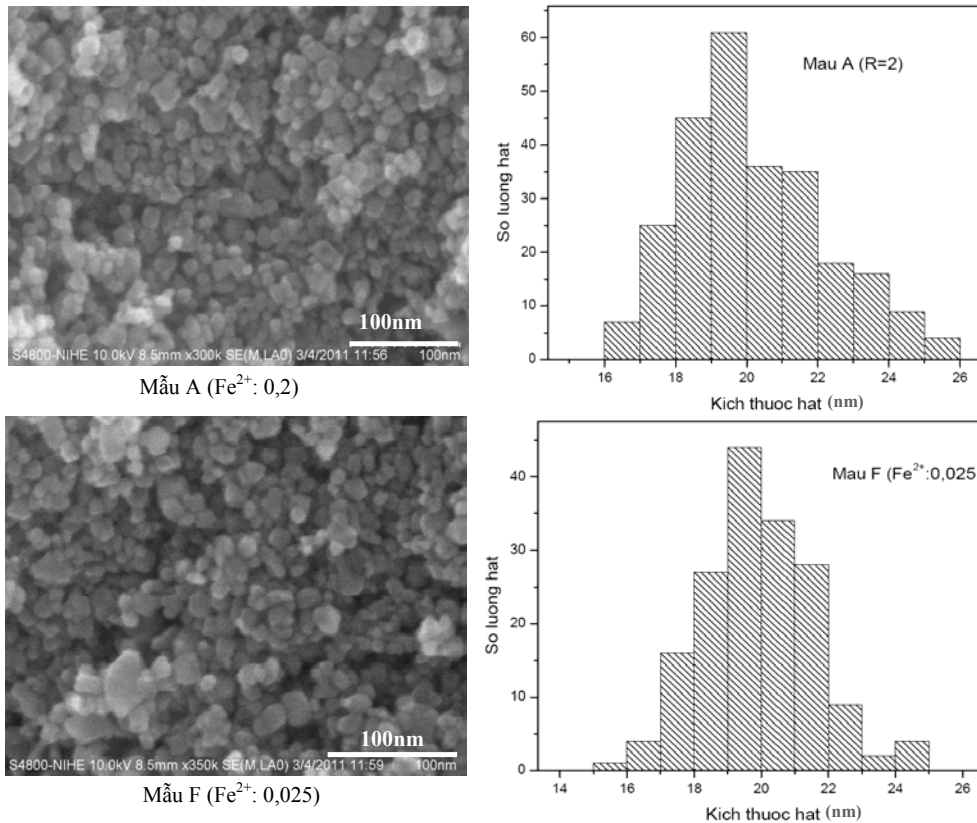
Hình 4: Đồ thị tổng hợp của các mẫu A, D, E và F được xét trong điều kiện hệ số đường lượng không đổi ($R=2$), nhưng nồng độ các tiền chất thay đổi. Cụ thể, nếu xét theo nồng độ của Fe^{2+} thì giá trị tương ứng trong các mẫu A, D, E và F lần lượt là 0,2; 0,1; 0,05; 0,025

Bảng 3: Số liệu từ phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu được tổng hợp khi nồng độ tiền chất thay đổi

Tên mẫu	Mẫu A	Mẫu D	Mẫu E	Mẫu F
Fe^{2+}	0,2	0,1	0,05	0,025
R	2	2	2	2
d_c (nm)	18,07	13,53	12,03	10,84

Theo bảng trên, khi giảm nồng độ các tiền chất thì độ rộng của đỉnh nhiễu xạ tăng dần, cho thấy kích thước tinh thể Fe_3O_4 đang giảm. Đó là do khi giảm nồng độ các chất tham gia phản ứng thì độ PH trong môi trường phản ứng giảm, từ đó làm giảm mật độ mầm tinh thể, nên tốc độ tạo hạt nano xảy ra chậm dần và kích thước tinh thể cũng giảm theo.

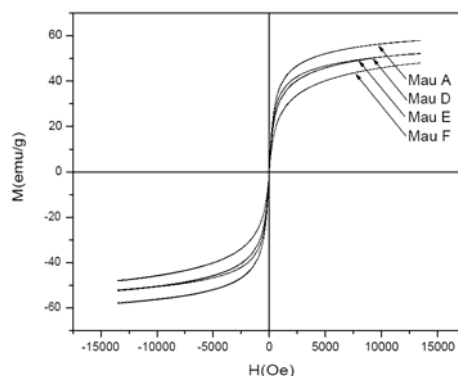
Ảnh SEM của mẫu A và F được khảo sát, sau đó tiến hành đo thống kê kích thước hạt trong hai ảnh này. Hình 5 cho thấy các hạt trong mỗi mẫu là tương đối đồng đều và kích thước hạt trung bình trong mỗi mẫu tương đương nhau. Hai đồ thị thống kê kích thước trong hình 5 cho thấy các hạt có kích thước chủ yếu trong khoảng từ 18nm đến 22nm. Mặc dù kích thước tinh thể của các hạt trong mẫu F là nhỏ hơn các hạt trong mẫu A (bảng 3), nhưng kích thước hạt trong các mẫu là như nhau, đó là do khi kích thước tinh thể của các hạt càng nhỏ thì chúng càng có xu hướng kết dính với nhau để giảm năng lượng bề mặt, làm kích thước hạt trong mẫu F tương đương với kích thước các hạt trong mẫu A.



Hình 5: Đồ thị phân bố cỡ hạt của hai mẫu A và F có nồng độ mol Fe^{2+} tương ứng là 0,2 và 0,025. Kích thước hạt trung bình trong hai mẫu tương đương nhau và nằm trong khoảng 18nm đến 24nm

Tiếp tục dùng phương pháp VMS để khảo sát từ độ bão hòa và lực kháng từ của các mẫu (hình 6). Theo hình, khi giảm nồng độ tiền chất thì từ tính của sản phẩm tạo thành cũng giảm theo. Cụ thể là từ độ bão hòa của mẫu A, D, E và F lần lượt là 59 emu/g; 52,3 emu/g; 52,1 emu/g và 47,8 emu/g. Có thể là do khi nồng độ tiền chất giảm ngoài việc tạo ra pha của Fe_3O_4 , còn có một số pha tạp không mong muốn, nhưng lượng pha tạp này nhỏ và không phát hiện được trên phổ XRAY. Dù vậy, lượng pha tạp này cũng đủ để làm giảm từ độ của các mẫu khi nồng độ tiền chất trong các mẫu giảm dần. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả trong tài liệu [3].

Vậy, thông qua việc phân tích ảnh hưởng của nồng độ tiền chất lên kích thước và từ tính hạt tạo thành, chúng tôi nhận thấy rằng khi giảm nồng độ tiền chất thì kích thước tinh thể của oxide sắt từ cũng giảm theo, trong mẫu dễ dàng xuất hiện các pha tạp, chính chúng làm từ độ bão hòa giảm, nhưng lực kháng từ vẫn hầu như bằng không, nên hạt vẫn mang tính siêu thuận từ.



Hình 6: Đường cong từ trễ của các mẫu A, D, E và F tương ứng với nồng độ Fe^{2+} lần lượt là 0,2; 0,1; 0,05; 0,025

5 KẾT LUẬN

Tóm lại, chúng tôi đã dùng phương pháp đồng kết tủa để tổng hợp các hạt nano oxide sắt từ Fe_3O_4 từ các tiền chất $FeCl_2$, $FeCl_3$ và $NaOH$ trong điều kiện không khí. Kết quả cho thấy việc thay đổi hệ số đương lượng không làm ảnh hưởng đến kích thước tinh thể sản phẩm, nhưng nếu nồng độ các tiền chất giảm thì kích thước tinh thể và từ độ bão hòa của mẫu cũng giảm theo. Vậy, các hạt nano oxide sắt từ chúng tôi thu được có kích thước chủ yếu từ 18nm đến 22nm, và có tính chất siêu thuận từ, với lực kháng từ gần như bằng không và từ độ bão hòa có giá trị từ 47,8 (emu/g) đến 62 (emu/g). Đặc biệt, kích thước hạt trong các mẫu có sự phân bố hẹp và hình dạng tương đối đồng đều, có từ độ cao, đáp ứng được yêu cầu ứng dụng trong một số lĩnh vực y sinh học [8].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Guihuan DU, Zuli LIU, Xing XIA, Lihui JIA, Qian CHU, Suming ZHANG, 2006. Functionalization of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles. in: Nanoscience Vol. 11, No. 1, 49 – 54
- [2] Hironori Iida, Kosuke Takayanagi, Takuya Nakanishi, Tetsuya Osaka, 2007. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. in: Journal of Colloid and Interface Science 314 (2007) 274 – 280
- [3] J Chen, Y G Wang, Z Q Li, C Wang, J F Li, Y J Gu, 2009. Synthesis and characterization of magnetic nanocomposites with Fe_3O_4 core. in: Journal of Physics: Conference Series 152 (2009) 012041
- [4] Jing Sun, Shaobing Zhou, Peng Hou, Yuan Yang, Jie Weng, Xiaohong Li, Mingyuan Li, 2006. Synthesis and characterization of biocompatible Fe_3O_4 nanoparticles. in: Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). DOL: 10.1002/jbm.a.30909
- [5] Nguyễn Hoàng Hải, Cán Văn Thạch, Nguyễn Hoàng Lương, Nguyễn Châu, Khuất Thị Thu Nga, Nguyễn Thị Vân Anh, Phan Tuấn Nghĩa, 2008. Sử dụng hạt nano từ tính mang thuốc để tăng cường khả năng ức chế vi khuẩn của thuốc kháng sinh Chloramphenicol. in: Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa khoa học Tự nhiên và Công nghệ 24 (2004) 192 – 204
- [6] Nguyễn Hữu Đức, Trần Mậu Danh, Trần Thị Dung, 2007. Chế tạo và nghiên cứu tính chất từ của các hạt Nano Fe_3O_4 ứng dụng trong y sinh học. in: Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự Nhiên và Công nghệ 23 (2007) 231 – 237

- [7] Nguyễn Minh Hiếu, 2008. Xây dựng quy trình năng suất cao chế tạo hạt nano oxit sắt từ có các vỏ bọc khác nhau. Luận văn tốt nghiệp hệ đại học chính quy, ĐHQGHN, trường Đại học Khoa học tự nhiên, khoa Vật lý
- [8] Q A Pankhurst, J Connolly, S K Jones, J Dobson, 2003. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. in: J.Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) R167 – R181
- [9] S P Gubin, Yu A Koksharov, G B Khomutov, G Yu Yurkov, 2005. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. in: Russian Chemical Reviews 74 (6) 489 – 520 (2005)
- [10] Tomohiro Iwasaki, Kazunori Kosaka, Tomoya Yabuuchi, Satoru Watano, Takeshi Yanagida, Tomoji Kawai, 2009. Novel mechanochemical process for synthesis of magnetite nanoparticles using coprecipitation method. in: Advanced Powder Technology 20 (2009) 521 – 528
- [11] U. Schewertmann, R.M. Cornell , 2000. Iron Oxides in the Laboratory. in: WILEY-VCH
- [12] Wanquan Jiang, H.C.Yang, S.Y.Yang, H.E.Horng, J.C,Hung, Y.C.Chen, Chin-Yih Hong, 2004. Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible. in: Journal of Magnetism and Magnetic Material 283 (2004) 210 - 214