

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT TỪ CỦA CÁC HẠT NANO TỪ Fe_3O_4

Trần Yến Mĩ¹, Dương Hiếu Đầu², Lê Văn Nhạn³, Phạm Quốc Nhiên⁴

Tóm tắt

Các hạt nano oxít sắt từ có một vai trò quan trọng trong lĩnh vực y sinh học, chẳng hạn giúp tăng độ tương phản trong chụp ảnh cộng hưởng từ, giúp phân tích và chọn lọc tế bào, hay giúp tăng thân nhiệt cục bộ... Trong những ứng dụng sinh học này, kích thước của hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 phải có kích thước nhỏ hơn 100nm. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu sự phụ thuộc kích thước hạt vào nồng độ các chất tham gia phản ứng và số lượng các hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 tạo thành phụ thuộc rất lớn vào nồng độ NaOH. Trong sản phẩm chúng tôi thu được luôn tồn tại một lượng nano oxít sắt từ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Kích thước trung bình của các hạt oxít sắt từ mà chúng tôi thu được có giá trị trong khoảng 9nm đến 11nm với phép kiểm nghiệm ảnh xem SEM (scanning electron microscope). Các mẫu này có tính chất siêu thuận từ ngay cả ở nhiệt độ phòng. Từ độ bão hòa của chúng có giá trị trong khoảng từ 47,88 (emu/g) đến 62,13 (emu/g) với lực kháng từ bằng không.

Abstract

Superparamagnetic iron oxide nanoparticles Fe_3O_4 have many applications in biomedicine field, such as magnetic resonance imaging contrast enhancement, cell separation and hyperthermia, ect... For these biomedical applications, it requires that nanoparticles possess high magnetization values and suitable smaller than 100nm with narrow particle size distribution. In this work, the nanoparticles size can be controlled by changing the concentration of salts and the number of iron oxide nanoparticles Fe_3O_4 depended on the concentration of NaOH. The chemical composition analysis showed the presence of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase in synthesized nanoparticles. The average particle size ranging from 9nm to 11nm was examined by SEM imaging. The nanoparticles exhibit superparamagnetic properties at room temperature. The saturation magnetization values at room temperature of the particles are in the range between 47,88 (emu/g) and 62,13 (emu/g) for zero coercivity force.

Từ khóa: iron oxide nanoparticles Fe_3O_4 , superparamagnetic, applications in biomedicine

1 GIỚI THIỆU TỔNG QUAN

Công nghệ nano đang 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 đặc tính hoàn toàn mới so với các thiết bị được chế tạo trên nền tảng công nghệ thông thường. Hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 cũng nằm trong xu hướng phát triển của công nghệ nano, vì với kích thước nhỏ (cỡ nanomet và có cấu trúc đơn domain), vật liệu này thể hiện tính chất vật lý hoàn toàn khác so với khi ở trạng thái thông thường, đó là tính chất siêu thuận từ [3]. Theo tính chất này, lực kháng từ của hệ hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 là rất nhỏ (gần

¹ Bộ môn Vật lý, khoa Khoa học Tự Nhiên, Đại học Cần Thơ

² Bộ môn Vật lý, khoa Khoa học Tự Nhiên, Đại học Cần Thơ

³ Bộ môn Vật lý, khoa Sư Phạm, Đại học Cần Thơ

⁴ Bộ môn Hóa học, khoa Khoa Học Tự Nhiên, Đại học Cần Thơ

bằng 0) 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 [3, 8]. Chẳng hạn, theo kết quả nghiên cứu của nhóm Nguyễn Hoàng Hải [5] 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 0. Theo nghiên cứu của Hironori Iida [2] lực kháng từ của hệ hạt tiến về 0 tương ứng với từ độ bão hòa cực đại mà hệ hạt đạt được là 88,6 (emu/g). Trong khi đó, nếu ta xét cấu trúc Fe_3O_4 ở dạng khối thì lực kháng từ vào khoảng 90 (emu/g) [6].

Các hạt nano từ tính, có thể được chế tạo theo hai nguyên tắc: Thứ nhất là vật liệu khối được nghiền đến kích thước nano; Thứ hai là sự hình thành các hạt nano từ các nguyên tử. Việc chế tạo các hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 là một việc làm tất yếu và cần thiết hiện nay. Trong đó, chế tạo hạt nano từ Fe_3O_4 theo nguyên tắc thứ hai đang được sử dụng rộng rãi hơn so với nguyên tắc thứ nhất do tính đơn giản của thiết bị kỹ thuật, trong đó phương pháp đồng kết tủa được quan tâm nhiều nhất hiện nay [1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11]

Đề tài nghiên cứu tập trung phương pháp đồng kết tủa để tạo ra các hạt nano từ Fe_3O_4 từ các nguyên vật liệu là muối sắt 3 (FeCl_3) và muối sắt 2 (FeCl_2) dưới tác dụng của NaOH. Từ đó xác định ảnh hưởng của NaOH và nồng độ các chất tham gia phản ứng đối với sản phẩm tạo thành.

Trên cơ sở các đặc tính ưu việt của hạt nano từ Fe_3O_4 , chúng tôi giới thiệu một số ứng dụng của các hạt nano từ trong lĩnh vực y sinh học, như vai trò của hạt trong phương pháp phân tích và chọn lọc tế bào, giúp tăng độ tương phản khi chụp ảnh cộng hưởng từ và giúp tăng thân nhiệt cục bộ trong việc tiêu diệt các tế bào ung thư [8, 10]

2 GIỚI THIỆU MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA CÁC HẠT NANO OXÍT SẮT TỪ TRONG Y SINH HỌC

Các hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 , có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực y sinh học.

Phân tích và chọn lọc tế bào

Trong sinh học [8], các hạt nano từ đặc biệt có lợi trong việc tách một số thực thể sinh học ra khỏi môi trường tự nhiên của chúng. Công việc này bao gồm hai tiến trình: 1- đánh dấu hay gắn nhãn cho một số thực thể sinh học bằng vật liệu từ, và 2- tách các thực thể đã được đánh dấu ra khỏi môi trường tự nhiên của chúng bằng dụng cụ phân tách chất lỏng từ.

Việc đánh dấu thực thể sinh học được thực hiện thông qua các biến đổi hóa học trên bề mặt của các hạt nano từ bằng cách phủ lên chúng phân tử sinh học phù hợp như dextran, polyvinyl alcohol (PAV) và phospholipid (đây là các chất được dùng chủ yếu cho các hạt nano oxít sắt từ). Các chất phủ sinh học này không những tạo được liên kết giữa hạt nano và thực thể cần đánh dấu, mà chúng còn làm ổn định hệ số nhớt cho chất lỏng từ. Trong khi đó, vị trí trên thực thể sinh học được chọn để gắn nhãn được đánh dấu bởi các kháng thể hay bởi một số phân tử sinh học như hormone hay acid folid, vì các kháng thể luôn tạo được liên kết với các kháng nguyên phù hợp, cách làm này giúp cho việc gắn nhãn rất chính xác. Ví dụ như các hạt nano từ được phủ bởi các tác nhân đại phân tử sẽ

tạo được liên kết tốt với các tế bào hồng cầu, các tế bào ung thư, các vi khuẩn, các tế bào ung thư bằng quang hay túi Golgi. Đối với các thực thể có kích thước lớn như tế bào, thì các hạt từ có kích thước nano hay lớn hơn đều được dùng để đánh dấu.

Vật liệu được đánh dấu từ tính được tách khỏi môi trường tự nhiên của chúng bằng cách cho hỗn hợp có chứa vật liệu từ tính trộn vào trong một dung dịch tạo thành chất lỏng từ, sau đó cho chất lỏng này đi qua vùng có gradient từ để thu hồi được các vật liệu được đánh dấu từ tính.

Tăng thân nhiệt cục bộ

Ý tưởng tăng thân nhiệt cục bộ để điều trị bệnh ung thư đã tạo ra sự phát triển mạnh cho công nghệ chế tạo các linh kiện phù hợp [8]. Mục đích chính của các dụng cụ này là tạo ra nhiệt để hủy các tế bào ác tính, trong khi môi trường xung quanh không bị ảnh hưởng. Năm 1957, nhóm các nhà khoa học Gilchrist lần đầu tiên đã thực hiện đốt một số mẫu bằng cách dùng các hạt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có kích thước trong khoảng 20-100nm đặt trong một từ trường có tần số 1,2MHz. Theo cách này, các hạt nano từ được phân tán vào các mô cần đánh dấu, sau đó dùng từ trường xoay chiều có tần số và cường độ phù hợp để cho các hạt từ này chuyển động và sinh nhiệt. Nhiệt lượng này sẽ lập tức tiêu diệt các mô chứa các hạt nano từ. Theo kết quả tính toán, để tiêu diệt được tế bào ung thư thì nhiệt độ cần tạo ra phải có ngưỡng thấp nhất là 42°C và kéo dài trong khoảng thời gian ít nhất là 30 phút. Tuy nhiên cho đến nay, phần lớn các linh kiện dùng tăng thân nhiệt cục bộ đều có hạn chế là nhiệt độ mà chúng tạo ra lại trùng hợp một cách không mong muốn đối với các tế bào khỏe mạnh.

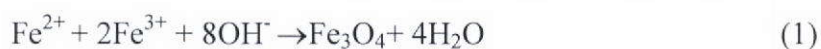
Tăng độ tương phản trong ảnh cộng hưởng từ

Phương pháp chụp ảnh cộng hưởng từ được thực hiện dựa trên cơ chế tương tác giữa các proton của các phân tử nước trong cơ thể động vật với từ trường xoay chiều bên ngoài, khi từ trường này có tần số đúng bằng với tần số chuyển động tuế sai Larmor của các proton. Trong phương pháp này có hai thông số kỹ thuật được quan tâm là thời gian hồi phục dọc T_1 và thời gian hồi phục ngang T_2^* . Thông số T_1 đặc trưng cho sự mất mát năng lượng ra môi trường xung quanh của proton dưới tác dụng của từ trường xoay chiều và là phép đo thể hiện liên kết giữa spin và môi trường. Thông số T_2^* đặc trưng cho sự lệch pha của proton với từ trường xoay chiều. Các giá trị T_1 và T_2^* có thể thay đổi khi có mặt của hạt nano từ tính. Các hạt nano siêu thuận từ tạo thành từ oxit sắt hay hợp chất chứa Gd thường được sử dụng như tác nhân làm tăng độ tương phản trong chụp ảnh cộng hưởng từ. Sự có mặt của chúng làm nhiễu loạn từ trường địa phương nên làm T_2^* thay đổi rất nhiều. T_1 cũng thay đổi nhưng ở mức độ yếu hơn. Dựa trên đặc tính của từng loại mô trên cơ thể mà độ hấp thụ hạt nano mạnh hay yếu. Ví dụ, hạt nano oxit sắt được bao phủ dextran có tính tương hợp sinh học và có thể được đào thải qua gan sau khi sử dụng. Các hạt nano này được phát hiện bởi mang lưới nội mô của cơ thể. Độ tương phản trong ảnh cộng hưởng từ hạt nhân dựa trên hiện tượng các mô khác nhau sẽ hấp thụ khác nhau. Ví

dụ như các hạt nano có đường kính 30nm có thể nhanh chóng đi vào gan và tì, trong khi đối với những cơ quan khác thì chậm hơn. Như vậy, mật độ hạt nano ở các cơ quan là khác nhau, dẫn đến sự nhiễu loạn từ trường địa phương cũng khác nhau, nên làm tăng độ tương phản trong ảnh cộng hưởng từ, do thời gian hồi phục bị thay đổi khi đi từ mô này đến mô khác. Những hạt nano có kích thước nhỏ sẽ tồn tại trong cơ thể lâu hơn vì màng lưới nội ô khó nhận biết chúng. Các hạt nano là một chất gây tương phản trong chụp ảnh MRI có thể đi đến tủy xương, mạch máu, hệ thần kinh. Cũng cần chú ý rằng màng lưới nội ô của các tế bào ung thư hoạt động không hiệu quả như các tế bào khỏe mạnh thông thường, do đó, thời gian hồi phục của các tế bào này bị ảnh hưởng nhiều khi có các hạt nano từ tính xâm nhập, dựa trên điều này, người ta xác định được các hạch bạch huyết, ung thư gan, ung thư não.

3 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Theo phương pháp đồng kết tủa, chúng tôi đã dùng các loại nguyên liệu như $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) có độ tinh khiết 99%, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (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 có dạng:

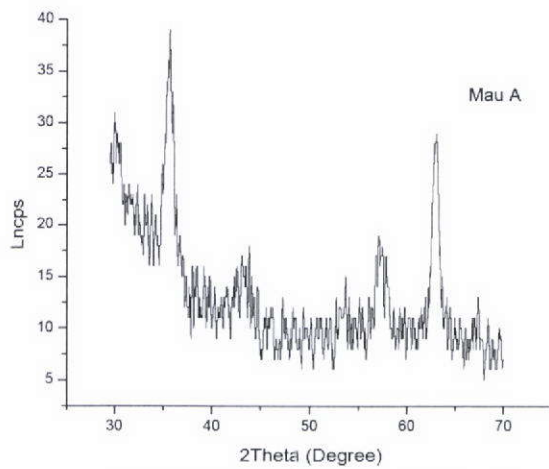


Chúng tôi đã thực hiện phản ứng và tiến hành đo đạc các sản phẩm được tạo thành ra từ các tỉ lệ mol của $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} / \text{OH}^-$ tương ứng là 1/2/16; 1/2/24 và 1/2/32. Cụ thể, nồng độ mol của các chất tham gia phản ứng trong các mẫu là: mẫu A có tỉ lệ mol 0,2/0,4/3,2; mẫu B có tỉ lệ mol 0,2/0,4/4,8; mẫu C có tỉ lệ mol 0,2/0,4/6,4; mẫu D có tỉ lệ mol 0,1/0,2/1,6; mẫu E có tỉ lệ mol 0,05/0,1/0,8 và mẫu F có tỉ lệ mol 0,025/0,05/0,4.

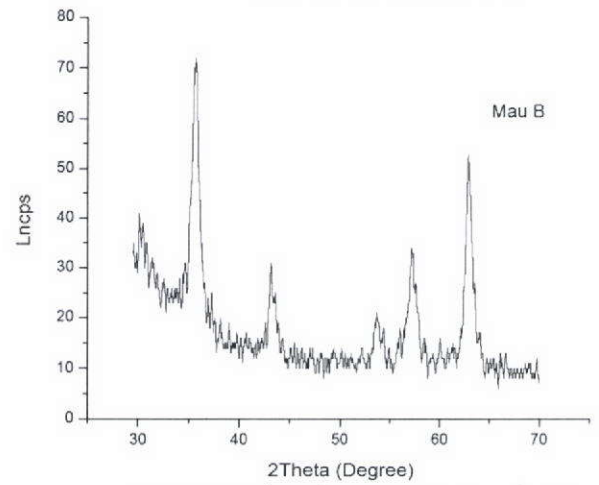
Đầu tiên, chúng tôi cho hỗn hợp dung dịch Fe^{2+} và Fe^{3+} hòa lẫn vào nhau, sau đó cho nhanh lượng dung dịch NaOH vào hỗn hợp dung dịch và khuấy đều trong khoảng 5 phút với tốc độ khuấy là 200 vòng /phút trong điều kiện nhiệt độ phòng, hỗn hợp được đậy kín trong quá trình khuấy. Sản phẩm dạng huyền phù được lấy ra và rửa trong nước cất nhiều lần, sau đó thử độ pH bằng giấy quỳ để bảo đảm rằng NaOH không còn trong sản phẩm. Tiếp theo chúng tôi đặt sản phẩm đã ráo nước sấy ở nhiệt độ 45°C trong vòng 24 giờ. Cuối cùng thu được sản phẩm dạng rắn màu đen. Dem sản phẩm này nghiền nát, chúng tôi có hạt nano oxit sắt từ được tiến hành đo đạc và chụp mẫu để phân tích.

4 KẾT QUẢ ĐẠT ĐƯỢC

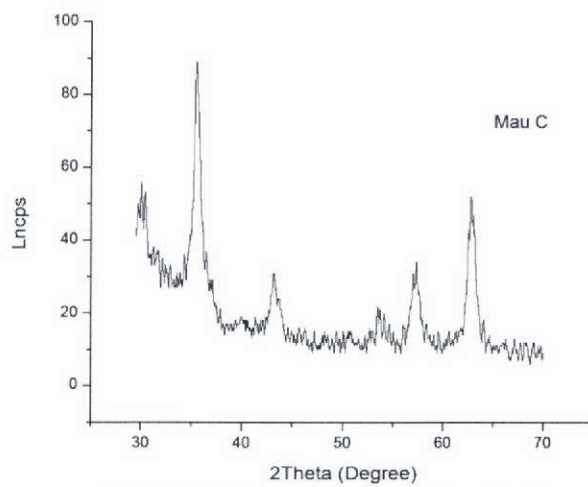
Để biết được cấu trúc tinh thể của mẫu, chúng tôi đã tiến hành chụp phổ nhiễu xạ tia X bằng nhiễu xạ kế tia X D5005 với bước sóng tia X lấy từ bức xạ K_α của đồng là $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$. Hình 1, hình 2, hình 3, hình 4, hình 5, hình 6 lần lượt là phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu A, mẫu B, mẫu C, mẫu D, mẫu E và mẫu F:



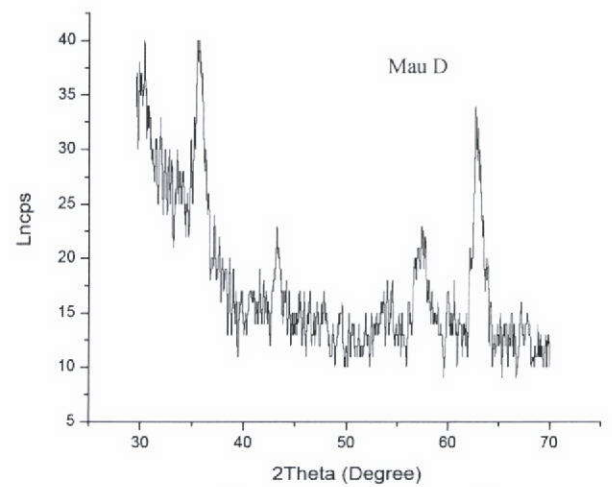
Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu A



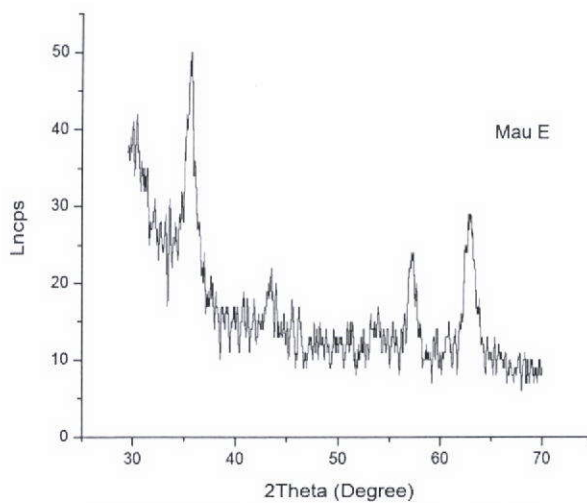
Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu B



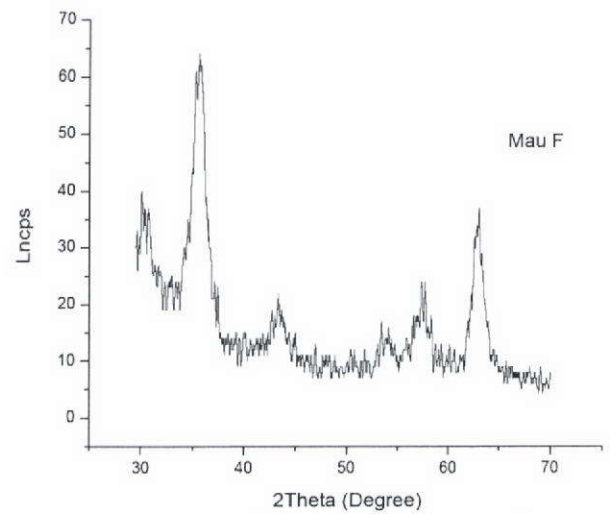
Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu C



Hình 4: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu D



Hình 5: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu E



Hình 6: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu F

Bằng cách áp dụng công thức từ phương trình Scherrer:

$$\beta = \frac{\zeta\lambda}{d_c \cdot \cos\theta} \Rightarrow d_c = \frac{\zeta\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (2)$$

với $\lambda = \lambda_{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$, $\zeta = 0.9$, β là độ rộng của vạch nhiễu xạ cao nhất, θ là góc nhiễu xạ tại vạch nhiễu xạ cao nhất và d_c là kích thước tinh thể của Fe_3O_4 . Khi đó ta được bảng liệt kê kích thước tinh thể của các mẫu như sau:

Bảng 1: Các số liệu kích thước tinh thể thu được từ phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu

Tên mẫu	Mẫu A	Mẫu B	Mẫu C	Mẫu D	Mẫu E	Mẫu F
2θ (Độ)	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5
Cường độ chuẩn hóa của vạch nhiễu xạ cao nhất (%)	39,012	72,050	89,070	40,030	50,023	63,880
β (rad)	0,01745	0,01221	0,01047	0,01919	0,02094	0,02356
d_c (nm)	8,34	11,92	13,9	7,59	6,95	6,18

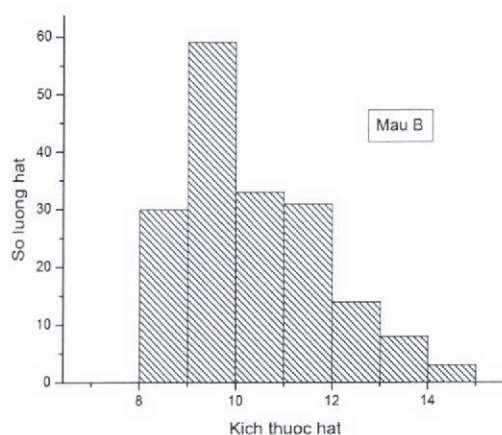
Nhìn chung, trên tất cả các ảnh nhiễu xạ trên, vạch nhiễu xạ cao nhất luôn xuất hiện tại vị trí $2\theta = 35,5$ độ, điều này chứng tỏ lượng hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 là đáng kể trong các mẫu tạo thành [6]. Chia các đồ thị ra làm hai nhóm chính, đầu tiên ta quan tâm đến các đồ thị hình 1, hình 2 và hình 3 (các mẫu A, B và C). Trong loạt đồ thị này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của lượng NaOH đối với sản phẩm tạo thành. Lượng NaOH được tăng nồng độ lần lượt theo thứ tự mẫu A, mẫu B và mẫu C, đồng thời cố định nồng độ của Fe^{2+} và Fe^{3+} . Qua các đồ thị, chúng tôi nhận thấy khi lượng NaOH trong mẫu càng tăng thì đỉnh của vạch nhiễu xạ cao nhất trong từng đồ thị cũng tăng lên. Điều này chứng tỏ lượng NaOH càng nhiều so với tỉ lệ chuẩn trong phương trình (1) thì sản phẩm tạo ra càng tinh khiết. Một trong những lý do chính dẫn đến kết quả này có thể do muối FeCl_2 dễ dàng chuyển thành FeCl_3 khi để ngoài không khí, nên trong hỗn hợp dung dịch muối trước phản ứng luôn có lượng FeCl_3 cao hơn mong muốn. Do đó, nếu cho dung dịch NaOH vào hỗn hợp muối theo đúng tỉ lệ, thì lượng NaOH không đủ để tương tác với FeCl_2 (do FeCl_3 đã tác dụng trước với NaOH), từ đó sản phẩm tạo ra chủ yếu là $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Khi đem sấy khô thì $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lại chuyển thành các hạt nano oxít sắt từ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, làm cho tỉ lệ hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 trong sản phẩm giảm và sản phẩm trở nên không tinh khiết.

Quan tâm đến đồ thị hình 1, hình 4, hình 5, và hình 6, đây là các đồ thị của các mẫu A, mẫu D, mẫu E và mẫu F; đã khảo sát trên cơ sở cố định tỉ lệ mol giữa các chất tham gia phản ứng, nhưng lại giảm nồng độ của các chất phản ứng. Qua các đồ thị này, chúng tôi thấy rằng khi nồng độ các chất tham gia phản ứng càng giảm thì độ rộng vạch phổ nhiễu xạ β của vạch nhiễu xạ cao nhất trên từng đồ thị càng tăng. Như vậy, khi giảm nồng độ các chất tham gia phản ứng thì kích thước hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 cũng giảm theo, đây là yếu tố điều chỉnh kích thước hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 tạo thành trong phương pháp đồng kết tủa. Tuy nhiên, cường độ của các đỉnh cao nhất đã không như mong muốn do chúng tôi đã chọn tỉ lệ mol của các chất tham gia phản ứng là 1 : 2 : 8. Khi so sánh về

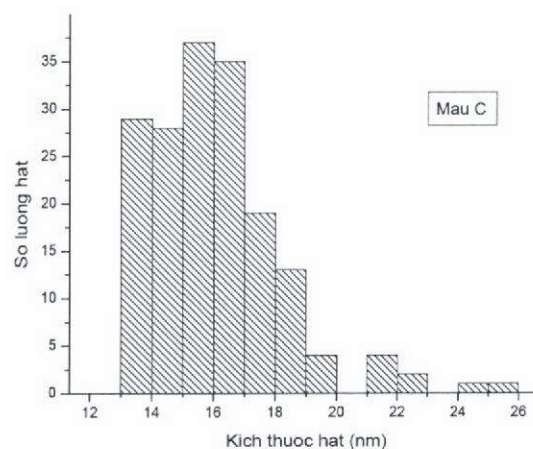
cường độ của đỉnh nhiễu xạ cao nhất trên mỗi đồ thị với nhau, ta thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ cao nhất càng có cường độ lớn khi nồng độ các chất tham gia phản ứng càng giảm. Điều này có thể giải thích như sau: Khi nồng độ các chất tham gia phản ứng càng giảm thì kích thước hạt thu được càng nhỏ, nên trong sản phẩm dung dịch mà chúng tôi thu được, các hạt này rất lâu lắng xuống đáy bình (khoảng 30 phút để các hạt lắng hoàn toàn). Chúng lơ lửng trong dung dịch cùng với các hạt $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Để tiết kiệm thời gian, chúng tôi phải hút hết nước nhanh trong sản phẩm dung dịch, nên một số hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 và $\text{Fe}(\text{OH})_3$ đã bị hút ra khỏi sản phẩm. Thao tác này tưởng chừng như bất lợi cho quá trình tạo mẫu nano oxít sắt từ Fe_3O_4 , nhưng thực tế lại giúp chúng tôi loại bỏ được rất nhiều các hạt $\text{Fe}(\text{OH})_3$, từ đó các mẫu trở nên tinh khiết hơn. Đây là một kinh nghiệm quan trọng trong quá trình điều chế các hạt nano oxít sắt từ Fe_3O_4 .

Ngoài ra, trong các mẫu mà chúng tôi thu được luôn có một lượng các hạt nano oxít sắt từ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Do nguồn nguyên liệu không tinh khiết, nên tỉ lệ FeCl_3 trong mẫu luôn lớn hơn so với tỉ lệ cần thiết cho phản ứng đồng kết tủa xảy ra. Chính điều này đã tạo ra một số các hạt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ trong mẫu. Sau đó sản phẩm thô được đem sấy thì chính số hạt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ đã chuyển một phần hay hoàn toàn về thành các hạt nano oxít sắt từ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Lượng $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trong mẫu cũng tăng khi nồng độ chất tham gia phản ứng giảm, lúc này quãng đường tự do trung bình giữa các mầm tinh thể tạo thành trong hỗn hợp chất phản ứng tăng lên, nên làm tăng va chạm giữa mầm tinh thể với các phân tử dung môi và oxy, từ đó cũng tạo thành $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (đó chính là các phản ứng riêng rẽ giữa Fe^{2+} với OH^- và Fe^{3+} với OH^- để tạo thành $\text{Fe}(\text{OH})_2$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3$, các chất kết tủa này khi đem sấy sẽ tạo thành $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ một phần hay hoàn toàn). Khi có các hạt nano oxít sắt từ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trong mẫu thì từ độ bão hòa của mẫu giảm, do từ độ bão hòa của $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cao nhất cũng chỉ vào khoảng 60 (emu/g).

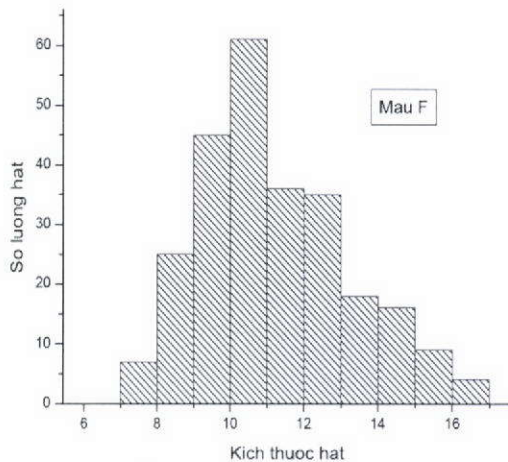
Để xác định kích thước hạt nano oxít sắt từ tạo thành, chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh bề mặt của ba mẫu B, C và F bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM - JMS 5410 của hãng JOE Nhật Bản) tại phòng thí nghiệm Trung tâm Khoa học Vật liệu, Hà Nội. Sau đó tiến hành đo đạc kích thước các hạt thu được dựa vào các ảnh SEM. Cuối cùng, chúng tôi thu được đồ thị phân bố kích thước hạt mang tính chất thống kê như sau:



Hình 7: Đồ thị phân bố kích thước hạt của mẫu B



Hình 8: Đồ thị phân bố kích thước hạt của mẫu C

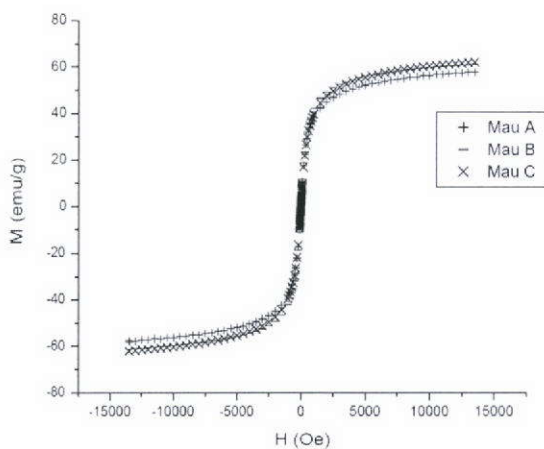


Hình 9: Đồ thị phân bố kích thước hạt của mẫu F

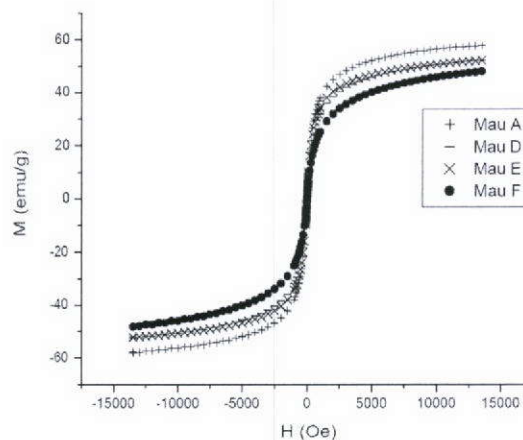
Theo hình 7, hạt có kích thước trong khoảng 9nm đến 10nm. Theo hình 8, kích thước hạt vào khoảng 15nm đến 17nm. Theo hình 9, kích thước hạt phân bố ở khoảng từ 10nm đến 11nm. So sánh đồ thị của hình 7 và hình 9, đây là hai hình tương ứng với hai mẫu có cùng tỉ lệ nồng độ mol của các chất tham gia phản ứng, nhưng nồng độ mol của các chất tham gia phản ứng trong mẫu F là ít hơn. Kết quả phổ nhiễu xạ X ray trên cho thấy, mặc dù

cấu trúc tinh thể của các hạt trong mẫu B là lớn hơn các hạt trong mẫu F, nhưng theo đồ thị phân bố kích thước hạt thì kích thước hạt của hai mẫu gần như tương đương nhau. Có thể giải thích điều này như sau: Ở mẫu F, vì kích thước tinh thể của các hạt nhỏ nên năng lượng mặt ngoài của từng tinh thể lớn và như thế chúng đã kết dính với nhau để tạo thành hạt lớn hơn, từ đó làm cho kích thước các hạt trong hai mẫu B và F gần như tương đương nhau.

Qua các đồ thị phân bố hạt, chúng tôi thấy rằng kích thước hạt trong mỗi mẫu đều nhỏ hơn giới hạn đơn domain của Fe_3O_4 và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (giới hạn đơn domain của Fe_3O_4 là 128nm, của $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ là 166nm [9]), nên các mẫu mà chúng tôi tạo thành chắc chắn mang tính chất siêu thuận từ, điều này được thể hiện trên các đường cong từ trễ sau:



Hình 10: Đường cong từ trễ của các mẫu A, mẫu B và mẫu C



Hình 11: Đường cong từ trễ của các mẫu A, mẫu D, mẫu E và mẫu F

Hình 10 là đồ thị gồm các mẫu A, mẫu B và mẫu C. Các mẫu được tạo thành từ Fe^{2+} và Fe^{3+} có cùng nồng độ, nhưng lượng NaOH tăng lên trong từng mẫu theo thứ tự mẫu A, mẫu B và mẫu C. Khi lượng NaOH càng tăng thì số lượng hạt nano oxit sắt từ Fe_3O_4 trong mẫu cũng tăng theo và số lượng các hạt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ giảm xuống, nên từ tính của các mẫu lần lượt tăng và từ độ bão hòa cũng tăng theo. Từ độ bão hòa trong các mẫu A, mẫu B và mẫu C lần lượt là: 58,19 (emu/g), 60,99 (emu/g), 62,13 (emu/g).

Hình 11, gồm các mẫu A, mẫu D, mẫu E và mẫu F. Khi nồng độ các chất tham gia phản ứng giảm thì kích thước hạt giảm, từ đó dẫn đến từ độ bão hòa của mẫu cũng giảm. Từ độ bão hòa của các mẫu A, mẫu D, mẫu E và mẫu F lần lượt là: 58,19 (emu/g), 52,28 (emu/g), 52,10 (emu/g) và 47,88 (emu/g).

Tóm lại, tất cả sáu mẫu đều có tính chất siêu thuận từ, do đường cong từ trễ của chúng không có lực kháng từ và từ độ bão hòa của chúng nằm trong khoảng từ 47,88 (emu/g) đến 62,13 (emu/g), phù hợp với kết quả nghiên cứu của các bài báo quốc tế và trong nước [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11]

5 THẢO LUẬN

Ở bài báo này, chúng tôi đã dùng phương pháp đồng kết tủa đối với các muối FeCl_2 và FeCl_3 trong điều kiện NaOH làm chất xúc tác để tạo hạt nano từ. Chúng tôi đã khảo sát kích thước và từ tính của mẫu tạo thành theo hai hướng: 1- khảo sát theo sự thay đổi của tỉ lệ nồng độ NaOH khi cố định nồng độ của Fe^{2+} và Fe^{3+} và 2- khảo sát theo sự giảm của nồng độ các chất tham gia phản ứng, nhưng lại cố định tỉ lệ nồng độ của chúng. Chúng tôi nhận thấy lượng NaOH cho vào phản ứng phải có tỉ lệ nồng độ lớn hơn nhiều so với tỉ lệ nồng độ chuẩn của phương trình phản ứng từ 4 lần trở lên. Theo tỉ lệ này, lượng Fe_3O_4 trong mẫu nhiều hơn so với lượng $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nên mẫu trở nên tinh khiết hơn và từ độ bão hòa của mẫu tăng. Bên cạnh đó, ta thấy rằng khi cố định tỉ lệ nồng độ các chất tham gia phản ứng, nhưng lại giảm dần nồng độ thì kích thước hạt tạo thành nhỏ, đồng thời từ độ bão hòa của các mẫu cũng giảm theo. Khi các hạt tạo thành có kích thước quá nhỏ thì chúng có xu hướng kết dính nhau do năng lượng liên kết mặt ngoài tăng, từ đó trong sản phẩm thu được lại có các hạt có kích thước tương đối lớn.

Tóm lại, quá trình thực hiện đề tài chúng tôi thấy rằng phương pháp đồng kết tủa là một phương pháp dễ thực hiện, cho kết quả nhanh chóng, chế tạo được số lượng mẫu lớn trong một thời gian ngắn và chi phí thấp. Tuy nhiên, kích thước hạt khó kiểm soát được chính xác và lượng $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chưa được khử hoàn toàn trong mẫu. Mặt khác, chúng tôi còn gặp một số khó khăn về đo đạc mẫu nên chúng tôi vẫn chưa xác định được chính xác tỉ lệ mol cần thiết của các chất tham gia phản ứng để tối ưu mẫu. Tuy nhiên, sản phẩm mà chúng tôi tạo ra cũng đã thỏa mãn yêu cầu là các hạt nano oxit sắt từ có tính siêu thuận từ, vì chúng có kích thước nhỏ hơn giới hạn một domain đối với hạt Fe_3O_4 và cả đối với các hạt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và đường cong từ trễ của các mẫu không có lực kháng từ, còn giá trị từ độ bão hòa thì phù hợp với các kết quả được công bố trong nước và quốc tế.

6 LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi gửi lời cảm ơn đến Đại học Cần Thơ đã tài trợ kinh phí để chúng tôi thực hiện đề tài này. Chúng tôi cũng xin chân thành cảm ơn khoa Khoa Học Tự Nhiên, khoa Sư Phạm, cùng Bộ môn Vật lý khoa Khoa Học Tự Nhiên đã tạo môi trường làm việc thuận lợi để chúng tôi hoàn thành đề tài.

7 DANH MỤC 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, Cấn 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] 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: Jourhnal of Magnetism and Magnetic Material 283 (2004) 210 - 214