

ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC, HÌNH THÁI, TÍNH CHẤT HẠT NANO TỪ TÍNH Fe_3O_4 TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN HỦY NHIỆT

Nguyễn Quốc Thắng⁽¹⁾, Hồ Đình Quang⁽²⁾, Tống Cẩm Lệ⁽¹⁾, Lê Thị Thu Hiền⁽²⁾,
Đậu Thị Kim Quyên⁽¹⁾, Hoàng Yến Nhi⁽²⁾, Lê Thị Thu Hiệp⁽²⁾, Lê Thế Tâm⁽²⁾

¹ Trường Đại học Hà Tĩnh

² Trường Đại học Vinh

Ngày nhận bài 11/01/2019, ngày nhận đăng 21/02/2019

Tóm tắt: Hạt nano từ tính Fe_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt sắt (III) acetylacetonate ($Fe(acac)_3$) trong dung môi hữu cơ, sau đó chuyển pha và bọc bằng poly acrylic acid (PAA). Các đặc trưng của mẫu bột và mẫu chất lỏng được khảo sát bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ hồng ngoại (FTIR), kỹ thuật từ kế mẫu rung (VSM) và phân tích nhiệt (TGA). Kích thước trung bình của hạt nano $Fe_3O_4@OA$, OLA tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt và hạt $Fe_3O_4@PAA$ tương ứng là 6,5 nm và 10 nm. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy các hạt nano từ thu được có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều và phân tán tốt. Giá trị từ độ bão hòa (Ms) của mẫu $Fe_3O_4@OA$, OLA và $Fe_3O_4@PAA$ lần lượt là 61,50 emu/g và 64,01 emu/g, chuyển pha làm tăng từ độ của mẫu khoảng 4%. Kết quả phân tích phổ phân tích nhiệt của mẫu $Fe_3O_4@OA$, OLA cho thấy hạt nano từ chiếm 84,27%. Ngoài ra, $Fe_3O_4@PAA$ phân tán tốt trong nước, độ bền cao, phù hợp với các ứng dụng y sinh.

1. Mở đầu

Trong những năm qua, hạt nano từ tính (Fe_3O_4) ngày càng được chú ý vì những hứa hẹn ứng dụng trong sinh học như nhiệt từ trị, cộng hưởng từ (MRI), tách chiết tế bào, dẫn truyền thuốc hướng đích, công nghệ mô, liệu pháp chelation, công nghệ gen hướng đích [1]. Hạt nano từ có những ưu điểm vượt trội so với các vật liệu khác khi ứng dụng trong y sinh, ví dụ như chi phí rẻ, tính chất vật lý và hóa học ổn định, tương thích sinh học cao, ít gây độc với cơ thể và an toàn với môi trường. Mặt khác, bề mặt hoạt động của hạt nano từ có thể thay đổi khi kết hợp với các vật liệu hữu cơ hoặc vô cơ, chẳng hạn như polyme, phân tử sinh học và các kim loại [2].

Để tổng hợp các hạt nano từ, nhiều phương pháp đã được sử dụng bao gồm đồng kết tủa hóa học, phân hủy nhiệt, vi nhũ tương, dung môi nhiệt, sol-gel, thủy nhiệt, điện hóa, pha khí... Trong các phương pháp trên, mỗi phương pháp đều có ưu điểm và nhược điểm riêng. Tùy vào mục đích nghiên cứu và ứng dụng, người ta sử dụng các phương pháp phù hợp để tổng hợp được các hạt nano từ có kích thước và tính chất mong muốn. Đặc biệt, đối với các ứng dụng trong y sinh, hạt nano từ phải có kích thước đồng nhất, từ độ bão hòa lớn và có tính tương hợp sinh học cao. Phương pháp phân hủy nhiệt là một lựa chọn thích hợp để tạo ra các hạt nano đồng nhất với từ độ bão hòa từ cao, đồng thời dễ dàng kiểm soát kích thước và hình dạng của hạt. Do năng lượng bề mặt cao, các hạt nano Fe_3O_4 thường không bền, kết dính với nhau nên khó phân tán trong môi trường nước hoặc bị chuyển hóa thành $\gamma-Fe_2O_3$ khi có mặt oxy không khí. Để khắc phục những hạn

chế này, các hạt nano từ được xử lý bề mặt nhờ các vật liệu hóa học hoặc sinh học nhằm tăng đặc tính phân tán, ổn định, tương thích sinh học và phân hủy sinh học. Trong các nghiên cứu trước đây, các chất được sử dụng để thay đổi bề mặt Fe_3O_4 bao gồm các chất hoạt động bề mặt như axit oleic (OA), axit lauric (LA); các polyme như polyethylene glycol (PEG), polylactic-co-glycolic acid (PLGA); hoặc các hợp chất tự nhiên như chitosan, tinh bột, dextran, gelatin [3]. Bằng phương pháp sol-gel, Yin-Yin Xu và cộng sự đã tổng hợp thành công các hạt $Fe_3O_4@PAA$ có kích thước khoảng 50 nm với độ từ bão hòa $M_s = 81.6$ emu/g [4]. Vương Thị Kim Oanh và cộng sự đã chế tạo được chất lỏng từ bằng phương pháp phân hủy nhiệt được chuyển pha bằng sodium dodecyl sulphate (SDS) và poly (acrylic acid) (PAA) cho độ bão hòa từ cao và rất ổn định [5].

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp phân hủy nhiệt để tổng hợp các hạt nano từ Fe_3O_4 , trong đó poly (acrylic acid) (PAA) được sử dụng làm tác nhân để chuyển pha và bọc. Các đặc trưng cấu trúc, hình thái học và tính chất từ của vật liệu đã được khảo sát và thảo luận.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất dùng để tổng hợp mẫu nano Fe_3O_4 là các sản phẩm thương mại của hãng Merck, Sigma-Aldrich và Energy Chemical hạng tinh khiết phân tích bao gồm: sắt (III) acetylacetonate $Fe(acac)_3$, oleylamine (OLA), acid oleic (OA), dibenzyl ether, ethanol, n-hexan, hydrochloric acid (HCl), acrylic acid (PAA), triethylene glycol (TEG) và octadecene. Môi trường trơ được tạo bởi khí nitơ sạch 99,99%, nước cất đề ion.

2.2. Tổng hợp chất lỏng từ tính nano chứa hạt $Fe_3O_4@PAA$

2.2.1. Tổng hợp hạt nano Fe_3O_4

Cân 1,8075 gam $Fe(acac)_3$ (tương đương 5,1 mmol) cùng với 4,8 ml OA và 4,8 ml OLA nạp vào bình phản ứng dung tích 100 ml có chứa 20 ml dibenzyl ether và 20 ml octadecene. Hỗn hợp được khuấy từ 500 vòng/phút trong khoảng 30 phút ở nhiệt độ phòng, kết hợp sục khí nitơ tạo môi trường phản ứng. Tiến hành các quá trình gia nhiệt, từ 25-100°C (tốc độ 7°C/phút), khi đạt 100°C duy trì trong khoảng 30 phút. Gia nhiệt đến 200°C (tốc độ 10°C/phút), khi đạt 200°C duy trì 60 phút. Tiếp tục gia nhiệt đến 300°C (tốc độ 7°C/phút), đạt 300°C duy trì trong 60 phút. Sau đó, dung dịch được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng và rửa bằng ethanol kết hợp ly tâm trước khi phân tán trong dung môi n-hexan. Các mẫu được sấy khô trước khi khảo sát các đặc trưng cấu trúc, kích thước hạt và tính chất từ.

2.2.2. Quá trình chuyển pha và bọc hạt nano Fe_3O_4 bằng PAA

Trước khi sử dụng cho các nghiên cứu khác, các hạt nano từ này sẽ được chuyển từ dung môi hữu cơ sang dung môi nước thông qua quá trình chuyển pha và bọc bằng polymer poly acrylic acid (PAA). Đầu tiên, 2 gam PAA được hòa tan vào 40 ml dung dịch triethylene glycol (TEG) trong bình phản ứng dung tích 100 ml. Hỗn hợp được khuấy từ và gia nhiệt đến 110°C (hỗn hợp PAA-TEG). Tiếp theo, cân 100 mg mẫu Fe_3O_4 hòa tan trong 5ml n-hexan rồi bơm nhanh vào hỗn hợp PAA-TEG. Bình phản ứng được

gia nhiệt đến 280°C , duy trì trong 6 giờ, rồi làm nguội đến nhiệt độ phòng khi kết thúc phản ứng. Chất lỏng thu được được loại bỏ TEG bằng dung dịch axit clohydric HCl 1M và quay ly tâm trong 10 phút với tốc độ 12000 vòng/phút. Hạt nano từ thu được phân tán trong nước cất bằng máy siêu âm với thời gian 30 phút. Chất lỏng từ thu được chứa các hạt nano từ Fe_3O_4 bọc PAA.

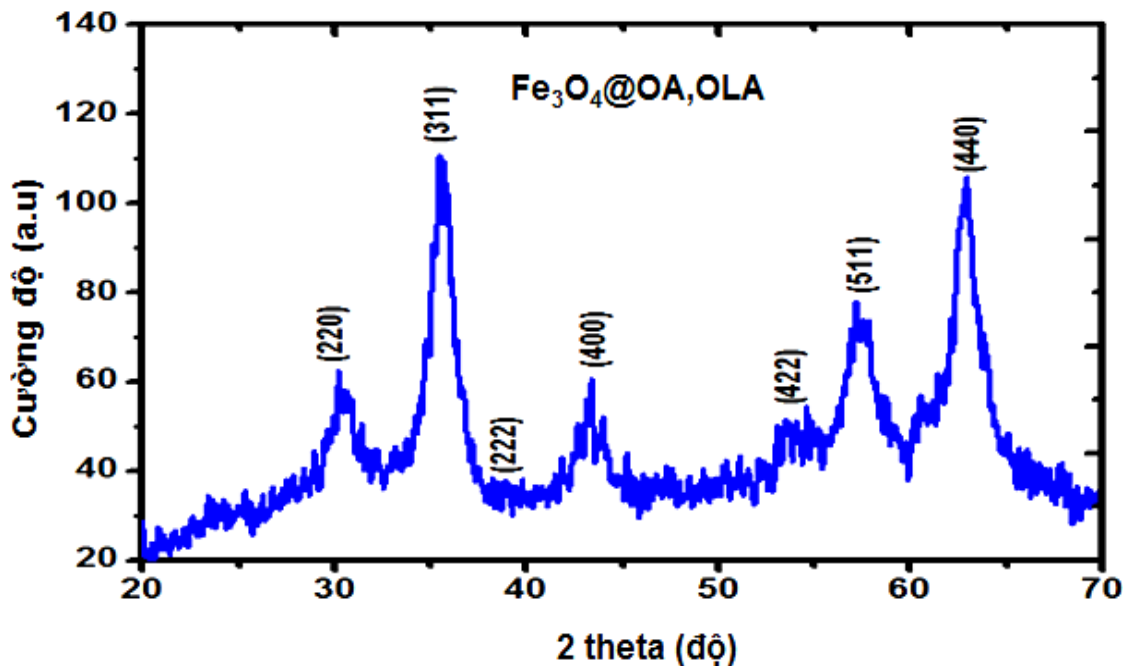
2.3. Đặc trưng vật liệu

Mẫu được khảo sát cấu trúc tinh thể bằng phổ nhiễu xạ trên thiết bị nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Bruker (Đức) sử dụng bức xạ Cu- α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Hình thái và kích thước hạt được khảo sát trên kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEM 1010. Phương pháp phân tích nhiệt được đo trên hệ máy Labsys 18TG/DSC Stetaram (Pháp) với tốc độ nâng nhiệt là $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường không khí từ 30°C đến 800°C . Từ độ bão hòa ở nhiệt độ phòng được đo với từ trường ngoài lớn nhất là 11 kOe trên hệ đo từ kế mẫu rung (VSM).

3. Kết quả và thảo luận

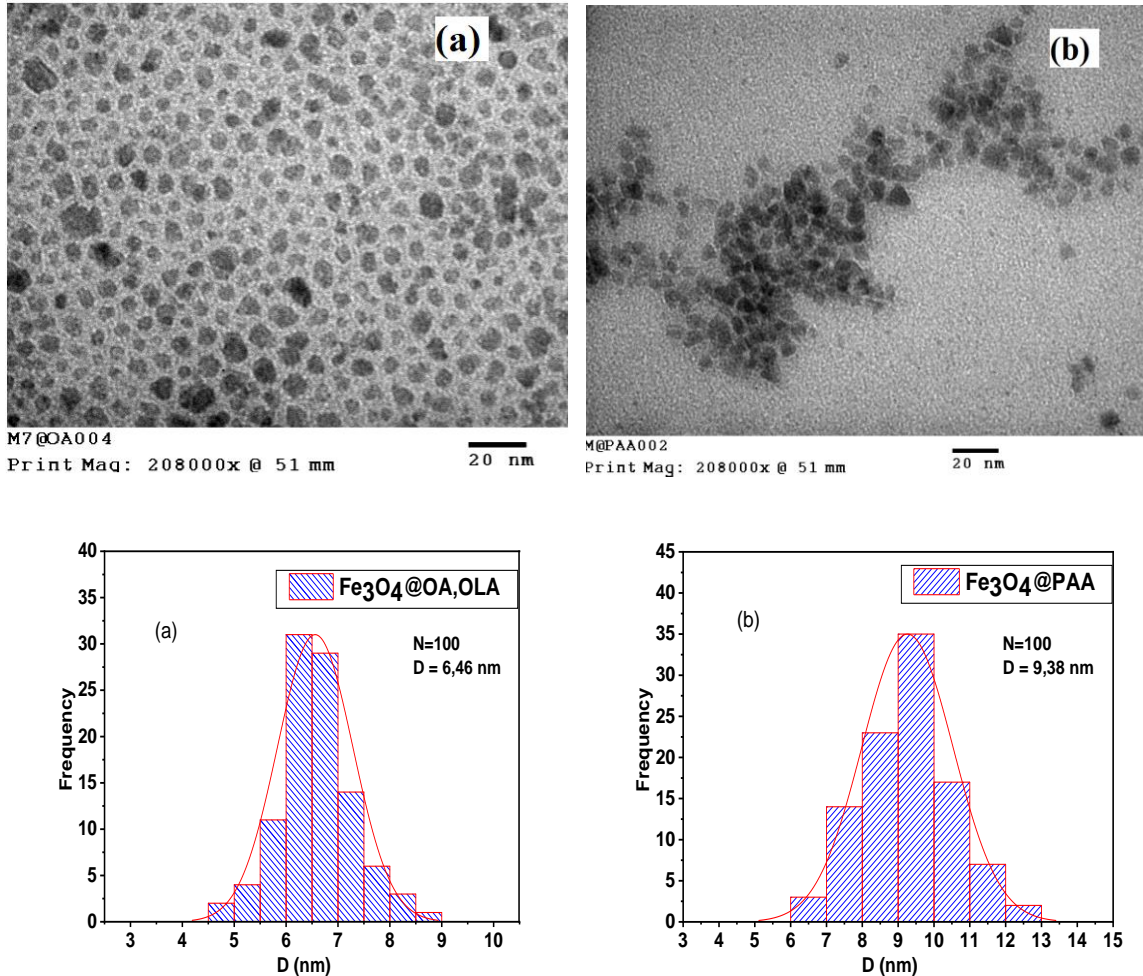
3.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái học của vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu hạt nano Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt ở hình 1. Kết quả cho thấy giản đồ nhiễu xạ của các mẫu đều chứa các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc ferrit spinel: 30,208; 35,448; 37,128; 43,368; 53,808; 57,048 và 62,438, tương ứng phù hợp với giá trị d_{hkl} của Fe_3O_4 tại (220), (311), (222), (400), (422), (511) và (440). Các đỉnh nhiễu xạ còn cho thấy độ mở rộng vạch phổ của mẫu lớn chứng tỏ mẫu có kích thước nhỏ.



Hình 1: Giản đồ XRD của hạt nano Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt

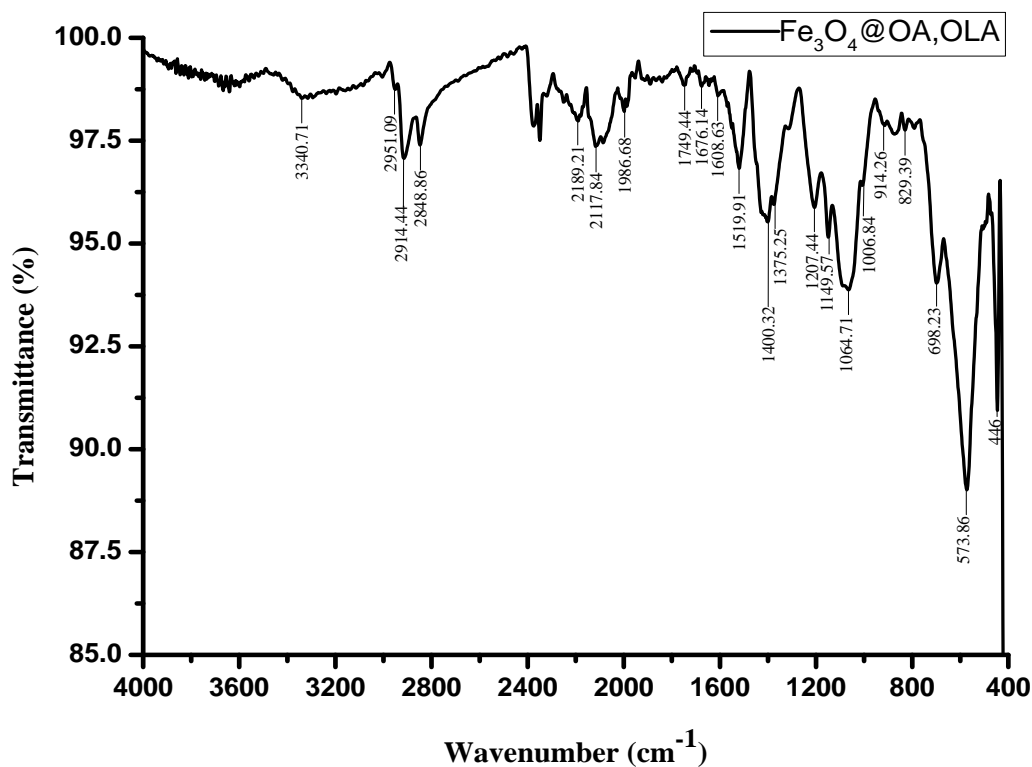
Hình thái và sự phân bố của các mẫu hạt Fe_3O_4 chưa chuyển pha và sau khi chuyển pha và bọc bằng poly (acrylic acid) (PAA) được nghiên cứu bằng kỹ thuật kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), thể hiện trong hình 2. Kết quả cho thấy, các hạt nano từ phân tán tốt với kích thước hạt khá đồng đều. Giá trị kích thước hạt trung bình (D_{TEM}) được xác định từ ảnh hiển vi điện tử là 6,5 nm đối với mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA,OLA$ và 10 nm đối với mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAA$.



Hình 2: Ảnh TEM và phân phối kích thước hạt của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA,OLA$ (a) và $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAA$ sau khi chuyển pha và bọc bằng PAA (b)

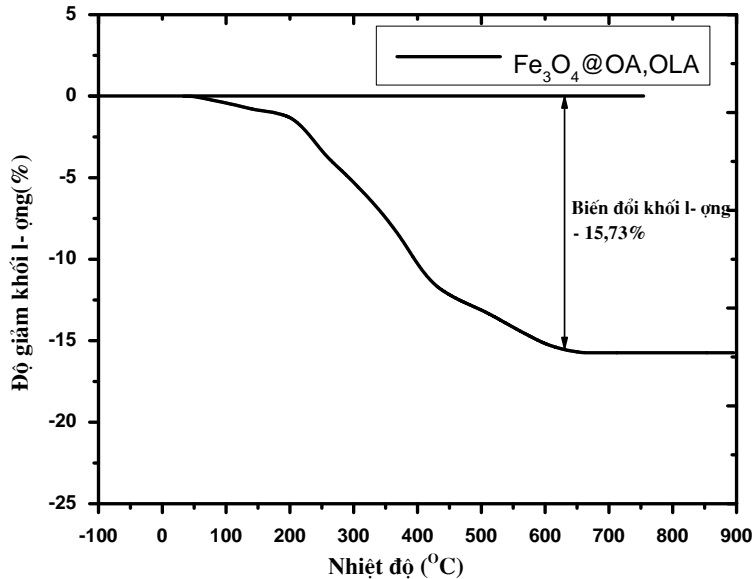
3.2. Đặc trưng cấu trúc lõi vỏ, độ bền và độ phân tán

Trong phương pháp phân hủy nhiệt, muốn thu được các hạt nano từ Fe_3O_4 có kích thước nhỏ và đồng đều thì trong quá trình chế tạo mẫu phải sử dụng hỗn hợp chất hoạt động bề mặt là axit oleic (OA) và olaylamine (OLA). Để biết được các hạt tạo thành có được bọc bởi các chất hoạt động bề mặt hay không, mẫu chứa hạt nano từ sau khi chế tạo được đo trên phổ phân tích hồng ngoại FT-IR. Kết quả phổ phân tích hồng ngoại FT-IR của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA,OLA$ được thể hiện trong hình 3.



Hình 3: Phổ FT-IR Fe₃O₄@OA,OLA chế tạo bằng phương pháp phân hủy nhiệt

Để biết rõ sự liên kết giữa lớp chất bề mặt OA, OLA và hạt từ, chúng tôi tiến hành đo phổ phân tích hồng ngoại FT-IR. Kết quả cho thấy, phổ hồng ngoại có sự xuất hiện của các dao động đặc trưng liên quan đến các nhóm chức của OA, OLA và Fe₃O₄. Theo các tác giả [6], [7], các đỉnh hấp thụ nhỏ hơn 800 cm⁻¹ là của hạt Fe₃O₄ trong khi các đỉnh hấp thụ lớn hơn 800 cm⁻¹ là của lớp vỏ bọc OA và OLA. Các đỉnh tại vị trí 2915 cm⁻¹ và 2848 cm⁻¹ là dao động của nhóm C-H. Hai đỉnh tại các vị trí 1520 cm⁻¹ và 1400 cm⁻¹ là do đóng góp của dao động hóa trị bất đối xứng và dao động hóa trị đối xứng của nhóm chức (COO-) trên bề mặt hạt. Các đỉnh này xuất hiện là do trên bề mặt xuất hiện lớp vỏ bọc của OA và OLA. Ngoài ra, có thể thấy rằng khoảng cách giữa 2 đỉnh Δ (1520 cm⁻¹ - 1400 cm⁻¹ = 120 cm⁻¹) nằm trong khoảng 120 - 190 cm⁻¹ đã quan sát được chứng tỏ liên kết giữa các phân tử OA với bề mặt hạt Fe₃O₄ là liên kết dạng cầu nối (bridging bidentate) [8]. Hơn nữa, dải hấp thụ mạnh tại vị trí 573 cm⁻¹ là của nhóm Fe-O, dao động này xuất hiện do sự có mặt của hạt nano từ Fe₃O₄. Các nhóm dao động này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả [9]. Hạt Fe₃O₄ có kích thước hạt nhỏ và phân bố đồng đều trong dung môi hữu cơ là do lớp vỏ bọc bao gồm OA và OLA. Để khẳng định thêm về tỉ phần đóng góp của lớp vỏ đến sự suy giảm về giá trị từ độ bão hòa, sự suy giảm khối lượng của mẫu chứa hạt nano từ sau khi chế tạo đã được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt TGA. Kết quả phân tích nhiệt mẫu Fe₃O₄@OA, OLA được thể hiện trong hình 4.

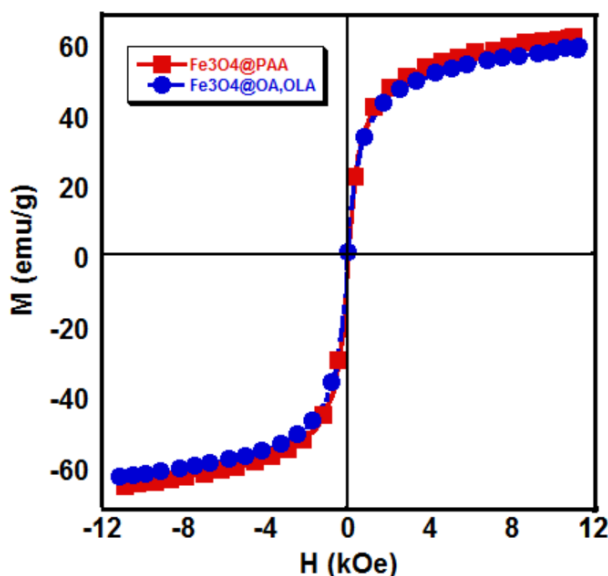


Hình 4: *Giản đồ TGA của Fe₃O₄ với lớp vỏ bọc OA, OLA chế tạo bằng phương pháp phân hủy nhiệt*

Giản đồ hình 4 cho thấy, mẫu Fe₃O₄@OA, OLA mất khối ở 3 giai đoạn. Giai đoạn 1, mất khối từ 25°C đến 200°C với khoảng 0,96%. Nguyên nhân là do một lượng nước rất nhỏ bị bay hơi. Giai đoạn 2 từ nhiệt độ 200°C đến 450°C với sự mất khối khoảng 3,52 % và 8,44%. Có thể giải thích điều này là do dung môi hữu cơ hấp thụ trên bề mặt hạt nano từ Fe₃O₄ thể hiện thông qua đỉnh thu nhiệt ở 236°C và sự phân hủy một phần của các hợp chất hữu cơ (OA và OLA) để loại bỏ nhóm chức (như NH₂) thể hiện trên đỉnh thu nhiệt ở 389°C. Giai đoạn 3 từ 500 - 800°C, mẫu mất khối khoảng 2,81%, có thể là do mẫu được đo trong khí quyển không khí nên khí CO sinh ra do sự phân hủy chất hoạt động bề mặt đã khử một phần nhỏ các hạt nano Fe₃O₄. Như vậy, dựa vào quá trình mất khối trên đường TGA ta có thể trừ được lớp vỏ (OLA và OA) đã bị đốt cháy ở giai đoạn (25 - 450°C) để xác định được giá trị từ độ thực của lớp lõi Fe₃O₄. Lượng hạt từ trong mẫu chế tạo bằng phương pháp phân hủy nhiệt chiếm 84,27%.

3.3. Khảo sát tính chất từ

Quá trình thay đổi bề mặt hạt nano từ Fe₃O₄ có thể làm thay đổi tính chất từ của hạt. Độ bão hòa từ (M_s) của mẫu Fe₃O₄ trước và sau khi chuyển pha Fe₃O₄@PAA có thể giảm đi hay tăng lên phụ thuộc vào độ dày lớp PAA và sự tương tác bề mặt các hạt nano với PAA. Hình 5 cho thấy mẫu Fe₃O₄ sau khi chuyển pha bởi PAA (Fe₃O₄@PAA) làm tăng giá trị từ độ từ 61,50 emu/g lên 64,01 emu/g. Quá trình chuyển pha bằng PAA đã làm tăng từ độ của mẫu lên khoảng 4%. Điều này có thể được giải thích do nhóm chức COOH, OH... đã làm thay đổi định hướng các spin trên bề mặt hạt theo hướng của lõi hạt tương tự như ảnh hưởng của nhóm chức dopamin (DPA) trong công bố của Sridhar và cộng sự [10].



Hình 5: Đường cong từ hóa của các mẫu M_1 (Fe_3O_4 lớp vỏ bọc OA, OLA) và M_2 (Fe_3O_4 sau khi chuyển pha và bọc bằng PAA)

4. Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công hạt nano từ Fe_3O_4 bọc PAA bằng phương pháp phân hủy nhiệt. Vật liệu $Fe_3O_4@PAA$ thu được có kích thước trung bình 10 nm, từ độ bão hòa 64,01 emu/g. Tỷ lệ hạt từ Fe_3O_4 trong mẫu $Fe_3O_4@PAA$ chế tạo bằng phương pháp phân hủy nhiệt chiếm 84,27% khối lượng. Vật liệu có kích thước đồng đều, phân tán tốt trong pha nước và có triển vọng ứng dụng trong y sinh.

Lời cảm ơn: Công trình này được hỗ trợ kinh phí bởi đề tài cấp Bộ, mã số: B2018-HHT-05 (NQT).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Karrina, A. M. T. Syed, *Nanoparticles in biomedical applications*, Advances in Physics: X, 2(1), 2017, pp. 55-88.
- [2] W. Wei, H. Quanguo, J. Changzhong, *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies*, Nanoscale Res Lett 3, 2008, pp. 397-415.
- [3] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schuth, *Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 46, 2007, p. 1222.
- [4] X. Yin-Yin, Z. Min, G. Hui-Juan, H. A. Jun-Jie, O. Qian-Qian, Q. Sheng-Da, C. Hong-Li, C. Xing-Guo, *A simplified method for synthesis of $Fe_3O_4@PAA$ nanoparticles and its application for the removal of basic dyes*, Applied Surface Science 258, 2012, pp. 3897-3902.
- [5] V. T. K. Oanh, T. D. Lam, L. T. Lu, D. H. Manh, N. X. Phuc, *Synthesis of high magnetization and monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles via thermal decomposition*, Materials Chemistry and Physics, 163, 2015, pp. 537-544.

- [6] D. Maity, D. C. Agrawal, *Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 308, 2007, pp. 46-55.
- [7] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [8] N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong, V. P. Dravid, *Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles*, Nano Letters 4, 2004, pp. 383-386.
- [9] M. Dipak, C. Shi-Guang, Y. Jiabao, D. Jun, X. J. Min, *Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321, 2009, pp. 1256-1259.
- [10] K. N. Dattatri, D. P. Brian, P. Minh, H. L. Laura, S. Srinivas, K. M. Shashi, *Functionalization-induced improvement in magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications*, Journal of Applied Physics, 105, 2009, 07B317.

SUMMARY

STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF Fe₃O₄ NANOPARTICLES SYNTHESIZED VIA THERMAL DECOMPOSITION

Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles were synthesized by thermal decomposition method of iron (III) acetylacetonate (Fe(acac)₃) in organic solvent, then, was performed phase transfer and coated with poly acrylic acid (PAA). The crystalline structure, morphology and magnetic properties of samples were characterized by X-ray diffraction patterns (XRD), transmission electron microscope (TEM), fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and vibrating sample magnetometer (VSM). The PAA-capped Fe₃O₄ nanoparticles has spinel single phase structure with average size of 10 nm and high saturation magnetization (up to 64 emu/g). The amounts of Fe₃O₄ magnetic particles in the samples were 84.27% weight for the sample Fe₃O₄@PAA. The magnetic Fe₃O₄ nano material was formed in liquid phase with high homogeneity, mono-dispersion, as well as good stability promised a potential application in biomedical.