

CHỖ T¹O VẾT LIÖU NANO Tæ HÎP Cã CÊU TRÓC LÂI@Vã α -Fe₂O₃@C

PREPARATION OF CORE@SHELL NANOSTRUCTURED α - Fe₂O₃@C

Vũ Thị Trang¹, Lê Thị Tâm¹, Lê Anh Tuấn¹, Vũ Ngọc Phan^{1*}

¹Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn ngày 10/02/2017, chấp nhận đăng ngày 07/3/2017

Tóm tắt: Vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi@vỏ trên cơ sở ôxít sắt α -Fe₂O₃ và cacbon đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt hai bước với vật liệu nguồn cacbon là glucozơ. Hình thái học, cấu trúc và tính chất từ của vật liệu tổ hợp α -Fe₂O₃@C được khảo sát lần lượt bằng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và máy từ kế mẫu rung (VSM). Kết quả ảnh hiển vi điện tử truyền qua cho thấy các hạt nano α -Fe₂O₃ có cấu trúc lập phương và kích thước khoảng 18-25 nm đã được bọc bởi lớp vỏ cacbon.

Từ khóa: Cấu trúc lõi@vỏ, Fe₂O₃@C, vật liệu nano

Abstract: The core@shell structured Fe₂O₃@C nanocomposites have been prepared by a simple two-step hydrothermal method. The prepared products were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), và vibrating sample magnetometer (VSM). TEM images show that cubic α -Fe₂O₃ nanoparticles were coated by the carbon shell.

Keywords: Core@shell, Fe₂O₃@C, nanomaterials

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Gần đây, việc nghiên cứu và tổng hợp các vật liệu từ có cấu trúc nano đã và đang thu hút sự quan tâm ngày càng tăng của các nhà khoa học vì các ứng dụng tiềm năng của các vật liệu khi làm vật liệu từ tính cao cấp, chất xúc tác, chất ghi từ và chẩn đoán y tế... [1]

Sắt ôxít tồn tại trong tự nhiên ở nhiều dạng, trong đó magnetit (Fe₃O₄), maghemit (γ -Fe₂O₃), và hematit (α -Fe₂O₃) là phổ biến nhất. Ở điều kiện thường, α -Fe₂O₃ là ôxít sắt ổn định nhất và là chất bán dẫn loại n với độ rộng vùng cấm là 2,3 eV. α -Fe₂O₃ được sử dụng rộng rãi để làm chất xúc tác, chất màu hay cảm biến khí bởi chúng có giá thành rẻ

và có độ bền ăn mòn tốt. Ngoài ra, α -Fe₂O₃ cũng cho thấy tiềm năng trong ứng dụng tiêu diệt các tế bào ung thư [2].

Các nghiên cứu gần đây cho thấy, việc kết hợp các hạt ôxít sắt và cacbon (cacbon, ống nano cacbon, graphen) đã tạo ra các hệ vật liệu tổ hợp, kết hợp được cả tính bền môi trường của cacbon và cả tính chất từ của ôxít sắt [3]. Do đó, các hệ vật liệu tổ hợp cacbon-ôxít sắt này có tiềm năng ứng dụng lớn trong một số lĩnh vực như lưu trữ dữ liệu, chụp ảnh cộng hưởng từ, pin lithium, và xử lý môi trường [4]. Cho tới nay, ở trên thế giới nói chung và ở Việt Nam nói riêng, các nghiên cứu về vật liệu tổ hợp cacbon-ôxít sắt mới tập trung vào ôxít sắt Fe₃O₄ và γ -Fe₂O₃ mà hầu

như chưa có nghiên cứu nào với $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày quy trình chế tạo vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi@vỏ trên cơ sở ôxít sắt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và cacbon bằng phương pháp thủy nhiệt hai bước. Các khảo sát về hình thái, cấu trúc và tính chất từ của vật liệu tổ hợp $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @cacbon này cũng được trình bày chi tiết.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Sắt (III) clorua ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%), glucôzơ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\geq 99,5\%$) và axit oleic ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, 90%) được mua từ Sigma Aldrich (Hoa Kỳ). Natri oleate ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$, $>97\%$) được mua từ Tokyo Chemical Industry (Nhật Bản). Các hoá chất khác gồm etanol, hexan, axêton và nước khử ion được mua từ Trung Quốc và Việt Nam. Các hóa chất này được sử dụng mà không cần bất kỳ quá trình tinh chế nào.

2.2. Chế tạo hạt nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

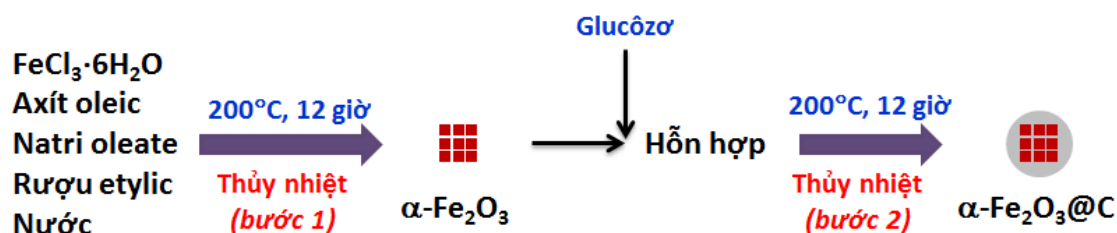
Hạt nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ được chế tạo theo quy trình đã công bố với một số thay đổi nhỏ [5]. 4 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 12,6 mmol natri oleate và 10 mL axit oleic lần lượt được cho vào bình teflon đã có 40 mL etanol và 10 mL nước. Hỗn hợp trong bình teflon được khuấy mạnh trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng trước khi đưa vào thiết bị thí nghiệm thủy nhiệt rồi đặt vào lò gia nhiệt. Tiến hành nâng nhiệt của lò

từ nhiệt độ phòng đến 200°C với tốc độ nâng nhiệt là $5^\circ/\text{phút}$. Duy trì phản ứng ở nhiệt độ 200°C trong 12 giờ trước khi để nguội từ từ về nhiệt độ phòng. Kết tủa màu đỏ sẫm được thu bằng cách gạn bỏ dung dịch trong bình teflon. Kết tủa thu được tiếp tục được làm sạch vài lần bằng hexan và etanol kết hợp với quá trình ly tâm trong 4 phút ở tốc độ 3500 vòng/phút.

2.3. Chế tạo vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi@vỏ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C

Các hạt nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ đã chế tạo ở trên được sử dụng như là vật liệu mầm cho sự phát triển của lớp vỏ bọc cacbon để tạo hạt nano lõi-vỏ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C. 0,4 mmol $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ được hòa tan trong 20 mL nước khử ion, sau đó được trộn với các dung dịch 10 mL glucôzơ có nồng độ khác nhau sao cho tỷ lệ về khối lượng của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và glucôzơ 1:1, 1:2 và 1:3. Sau đó, hỗn hợp $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và glucôzơ được khuấy mạnh trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ phòng. Tiếp theo, hỗn hợp này được cho vào bình teflon có thể tích 70 mL trong thiết bị thủy nhiệt. Đặt thiết bị thủy nhiệt vào lò gia nhiệt rồi tiến hành phản ứng ở 200°C trong 12 giờ để tạo thành vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi vỏ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C. Cuối cùng, kết tủa được thu rửa nhiều lần bằng etanol, axêton và nước cất sau đó được sấy khô ở 65°C và bảo quản kín để dùng cho các nghiên cứu tiếp theo.

Quy trình chế tạo vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi vỏ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C được mô tả như trên Hình 1.



Hình 1: Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi vỏ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

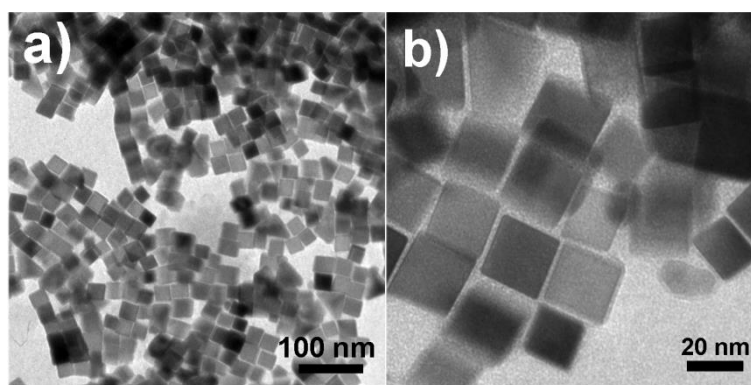
Cấu trúc hình thái học của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEOL-JEM 1010, 80 kV,

Hitachi, Nhật Bản) tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương Hà Nội. Thành phần pha của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD, Siemens Bruker

D5000) với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội. Tính chất từ của vật liệu được khảo sát bằng máy từ kế mẫu rung (VSM, EZ9, MicroSense) với từ trường tối đa là 20.000 Oe tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

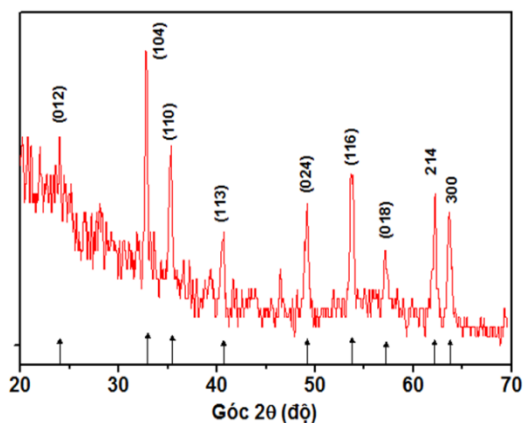
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hạt nano lập phương $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Hình 2: Ảnh TEM hạt nano ôxit sắt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Để xác định thành phần hóa học cũng như thành phần pha của vật liệu thu được, chúng tôi tiến hành phân tích cấu trúc vật liệu trên máy nhiễu xạ tia X. Hình 3 là kết quả đo giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu vật liệu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt bước 1.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của hạt nano nano ôxit sắt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

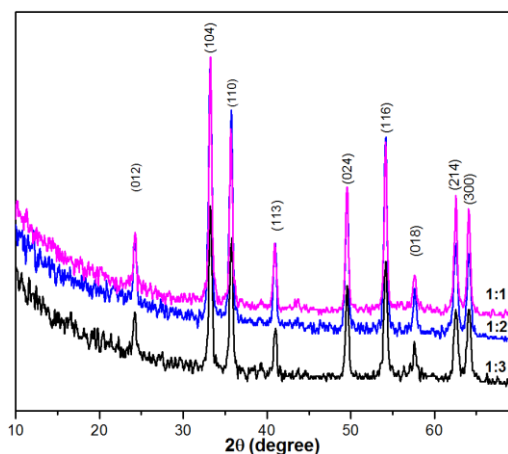
Có thể thấy trên giản đồ nhiễu xạ tia X có chín đỉnh nhiễu xạ ở các góc 2θ là $24,2^\circ$,

Hình 2a là ảnh hiển vi điện tử truyền qua của mẫu vật liệu thu được sau phản ứng thủy nhiệt bước 1. Ảnh TEM này cho thấy các hạt nano có cấu trúc hình lập phương khá đồng đều với kích thước từ 18 nm đến 25 nm. Với hình ảnh có độ phóng đại lớn hơn (Hình 2b), có thể thấy rõ cấu trúc lập phương với các cạnh sắc nét. Mặc dù các hạt nano không bị kết đám vào nhau nhưng hình ảnh cho thấy quá trình phân tán mẫu để đo TEM chưa hoàn toàn tốt.

$33,2^\circ$, $35,6^\circ$, $40,9^\circ$, $49,5^\circ$, $54,1^\circ$, $57,6^\circ$, $62,5^\circ$, và 64° tương ứng với các mặt tinh thể (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), và (300). So sánh kết quả thu được với dữ liệu phổ nhiễu xạ chuẩn (JCPDS PDF 33-0644), có thể khẳng định mẫu vật liệu thu được là ôxit sắt (III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) với cấu trúc mạng trực thoi. Và trên Hình 3 không thấy bất kỳ đỉnh nhiễu xạ nào của các ôxit sắt khác như Fe_3O_4 hay $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.2. Vật liệu nano tổ hợp $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$

Các hạt nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lập phương đã chế tạo ở trên được phản ứng với vật liệu nguồn cacbon là glucôzơ trong bình thủy nhiệt ở 200°C trong 12 giờ.



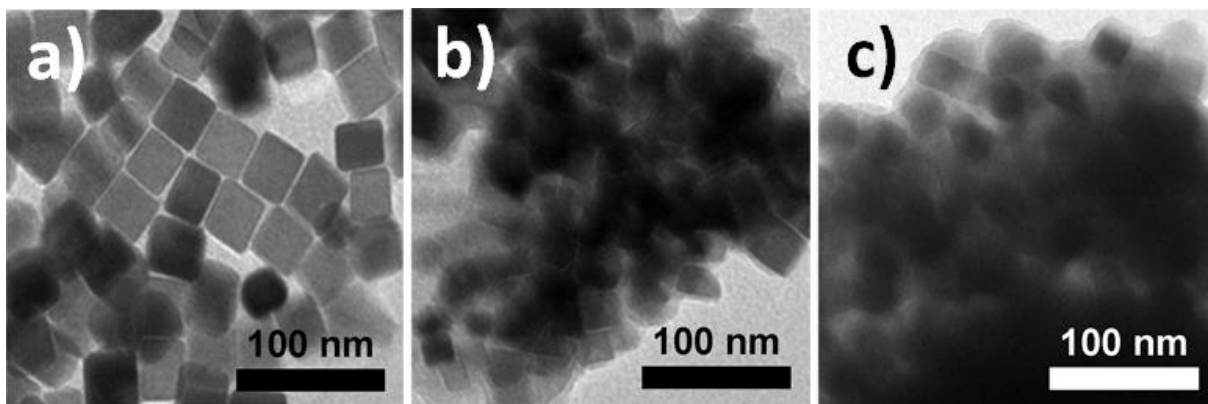
Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi@vỏ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ với tỷ lệ về khối lượng của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và glucôzơ khác nhau (1:1, 1:2 và 1:3).

Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu nano tổ hợp thu được. Kết quả khảo sát cho thấy, ở cả ba mẫu vật liệu nano tổ hợp có tỷ lệ về khối lượng giữa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và

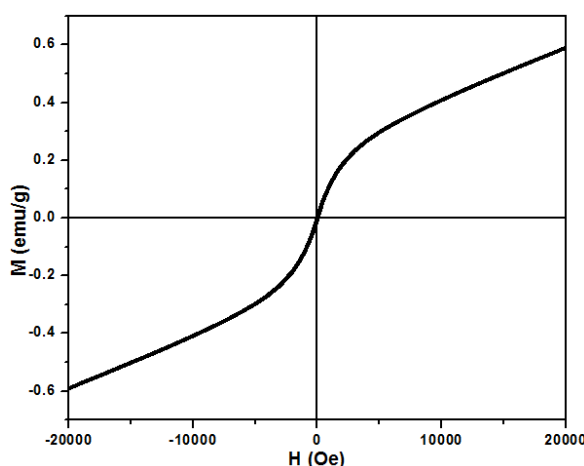
glucôzơ khác nhau, pha tinh thể ứng với vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vẫn tồn tại, giống như kết quả trên Hình 3. Có thể nhận ra rằng, khi tăng lượng glucôzơ tham gia phản ứng, cường độ các đỉnh nhiễu xạ của hematit giảm đi. Điều này có thể giải thích là do hiệu ứng che chắn của lớp vỏ cacbon [3].

Hình 5 là kết quả khảo sát cấu trúc hình thái học của vật liệu nano tổ hợp $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ chế tạo được sau phản ứng thủy nhiệt lần thứ hai và kính hiển vi điện tử truyền qua.

Kết quả ảnh TEM trên Hình 5 cho thấy các hạt nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ vẫn giữ được cấu trúc lập phương như ban đầu và đã xuất hiện lớp vỏ cacbon khá đồng đều bên ngoài tất cả các hạt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Trong phần nghiên cứu này, chúng tôi thay đổi tỷ lệ về mặt khối lượng của các chất tham gia phản ứng gồm hạt nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và glucôzơ là 1:1, 1:2 và 1:3. Có thể thấy rằng, lớp vỏ cacbon có độ dày tăng dần khi tăng lượng glucôzơ đưa vào phản ứng.



Hình 5: Ảnh TEM các mẫu vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi@vỏ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ với tỷ lệ về khối lượng của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và glucôzơ khác nhau: (a) 1:1, (b) 1:2 và (c) 1:3.



Hình 6: Tính chất từ của các mẫu vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi@vỏ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ với tỷ lệ về khối lượng của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và glucôzơ là 1:3.

Hình 6 là kết quả đo tính chất từ bằng máy đo từ kế mẫu rung (VSM) ở nhiệt độ phòng của mẫu vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi@vỏ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ với tỷ lệ về khối lượng của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và glucôzơ là 1:3. Có thể nhận thấy đường cong từ hóa gần như tuyến tính trong khoảng trên 5.000 Oe. Khảo sát này không cho chúng ta biết giá trị từ độ bão hòa của mẫu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ngay cả ở từ trường cao nhất (20.000 Oe). Kết quả khảo sát cho thấy

mẫu vật liệu nano tổ hợp $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ có tính sắt từ yếu với từ dư (M_r) là 2,71 emu/g và lực kháng từ (H_C) là 6,949 Oe.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi@vỏ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ bằng phương pháp thủy nhiệt hai bước. Các phép phân tích hình thái học và cấu trúc đã cho thấy sự tồn tại của các hạt nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có cấu trúc lập phương trong lớp vỏ cacbon. Vật liệu nano tổ hợp có cấu trúc lõi@vỏ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ chế tạo được có thể được ứng dụng làm chất hấp phụ trong xử lý ion kim loại nặng hay chất màu hữu cơ ở trong nước.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Đề tài cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số **B2014-01-73**. Các tác giả cũng cảm ơn Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã cho phép sử dụng máy từ kế mẫu rung.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung Yu, Changzhong Jiang, và Woo-Sik Kim, Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, *Science and Technology of Advanced Materials*, 16, 2, tr. 023501 (2015).
- [2] Md Shariful Islam, Yoshihumi Kusumoto, Md Abdulla-Al-Mamun, và Yuji Horie, Synergistic Cell Killing by Magnetic and Photoirradiation Effects of Neck-structured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ against Cancer (HeLa) Cells, *Chemistry Letters*, 40, 7, tr. 773-775 (2011).
- [3] Ming Chen, Leng-Leng Shao, Jia-Jia Li, Wei-Jie Pei, Meng-Ke Chen, và Xia-Hui Xie, One-step hydrothermal synthesis of hydrophilic Fe_3O_4 /carbon composites and their application in removing toxic chemicals, *RSC Advances*, 6, 42, tr. 35228-35238 (2016).
- [4] Maiyong Zhu và Guowang Diao, Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbon nanocomposites, *Nanoscale*, 3, 7, tr. 2748-2767 (2011).
- [5] Lili Wang và Lian Gao, Morphology-controlled synthesis and magnetic property of pseudocubic iron oxide nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 36, tr. 15914-15920 (2009).

Thông tin liên hệ: **Vũ Ngọc Phan**

Điện thoại: 0902713838

Email: phan.vungoc@hust.edu.vn

Đơn vị công tác: Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội.