

TỔNG HỢP NHANH VÀ ĐƠN GIẢN CÁC HẠT NANO OXIT SẮT TỪ BẰNG PHƯƠNG PHÁP TƯƠNG TÁC PLASMA-DUNG DỊCH

Nguyễn Văn Hảo¹, Trịnh Thị Linh¹, Phạm Văn Hảo²,
Đặng Văn Thành³, Đỗ Hoàng Tùng^{4*}

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên,

²Trường Đại học Công nghệ Thông tin và Truyền thông - ĐH Thái Nguyên,

³Trường Đại học Y Dược - ĐH Thái Nguyên,

⁴Viện Vật lý - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày một phương pháp đơn giản, nhanh chóng và thân thiện môi trường trong chế tạo các hạt nano oxit sắt từ (Fe_3O_4). Các hạt nano Fe_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp tương tác plasma-dung dịch ở áp suất khí quyển sử dụng dung dịch muối sắt (III) clorua và sắt (II) clorua. Các đặc trưng của các hạt nano Fe_3O_4 được khảo sát bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kỹ thuật từ kế mẫu rung (VSM). Các hạt nano từ Fe_3O_4 thu được có dạng hình tựa cầu với kích thước trung bình cỡ 11,5 nm và giá trị từ độ bão hòa (Ms) của mẫu Fe_3O_4 ở nhiệt độ phòng là 52,04 emu/g. Do đó, các hạt nano Fe_3O_4 thích hợp để loại bỏ chất màu Reactive Red 21 (RR21) trong nước bởi quá trình tách ra khỏi môi trường nhờ từ tính. Hiệu suất hấp phụ RR21 của các hạt nano Fe_3O_4 đạt được lên tới 75,28 %.

Từ khóa: Hạt nano oxit sắt từ; Fe_3O_4 ; tương tác plasma-dung dịch; tổng hợp các hạt nano; microplasma ở áp suất khí quyển

Ngày nhận bài: 10/7/2020; Ngày hoàn thiện: 30/8/2020; Ngày đăng: 31/8/2020

FAST AND SIMPLE SYNTHESIS OF FERROMAGNETIC IRON OXIDE NANOPARTICLES BY A PLASMA-SOLUTION INTERACTION METHOD

Nguyen Van Hao¹, Trinh Thi Linh¹, Pham Van Hao²,
Dang Van Thanh³, Do Hoang Tung^{4*}

¹TNU - University of Science,

²TNU - University of Information and Communication Technology,

³TNU - University of Medicine and Pharmacy,

⁴Institute of Physics - Vietnam Academy of Science and Technology

ABSTRACT

This paper presents a simple, fast and environmentally friendly method for preparing Fe_3O_4 nanoparticles. Fe_3O_4 nanoparticles are synthesized by plasma-solution interaction at atmospheric pressure using ferrous and ferric solution. The characteristics of Fe_3O_4 nanoparticles were investigated by X-ray diffraction methods (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and vibration sample magnetometer (VSM). Magnetite nanoparticles obtained were spherical in shape with an average size of 11.5 nm and saturation magnetic (Ms) of Fe_3O_4 sample at room temperature was 52.04 emu/g. Therefore, Fe_3O_4 nanoparticles are suitable to remove Reactive Red 21 (RR21) pigment in water by a simple magnetic separation process. The RR21 adsorption efficiency of Fe_3O_4 nanoparticles was achieved up to 75.28%.

Keywords: Iron oxide nanoparticles; Fe_3O_4 ; plasma-solution interaction; nanoparticle synthesis; atmospheric microplasma

Received: 10/7/2020; Revised: 30/8/2020; Published: 31/8/2020

* Corresponding author. Email: dhtung@gmail.com

1. Mở đầu

Các hạt nano từ tính đã thu hút được nhiều quan tâm nghiên cứu bởi các ứng dụng tiềm năng của chúng trong nhiều lĩnh vực như y - sinh, cảm biến và xử lý môi trường [1]-[6]. Đặc biệt, các hạt nano từ tính Fe_3O_4 nhận được sự quan tâm đáng kể bởi vì chúng có các tính chất hấp dẫn như kích thước rất nhỏ, tính chất từ độc đáo, diện tích bề mặt lớn, dễ dàng biến tính bề mặt và khả năng tương thích sinh học cao. Do đó, việc ứng dụng các hạt nano này sẽ giúp giải quyết được các vấn đề về môi trường và y sinh học.

Có nhiều cách để tổng hợp các hạt nano từ Fe_3O_4 như phương pháp sol-gel, nhiệt phân phun, phân hủy nhiệt, kết tủa hóa học, đồng kết tủa, thủy nhiệt,... [7]-[12]. Tuy nhiên, tất cả các phương pháp tổng hợp này đều sử dụng các hóa chất, khá phức tạp và đắt tiền, chẳng hạn như cần duy trì ở nhiệt độ và áp suất cao, hệ chân không và thời gian dài để thực hiện, bên cạnh đó các hạt nano được tạo ra thường bị lẫn các tạp chất bởi các sản phẩm của phản ứng hóa học. Phương pháp tương tác plasma-dung dịch có thể được coi là phương pháp đơn giản, nhanh chóng, ít độc hại, rẻ tiền và thân thiện môi trường trong việc chế tạo các vật liệu nano [13]-[17].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào việc tổng hợp các hạt nano từ tính Fe_3O_4 bằng phương pháp tương tác plasma - dung dịch ở áp suất khí quyển nhờ sử dụng một nguồn cao áp một chiều. Các đặc trưng cấu trúc, hình thái và tính chất từ được khảo sát bằng thực nghiệm. Ngoài ra, chúng tôi cũng sử dụng chất màu hoạt tính Reactive Red 21 (RR21) [18] để thử khả năng hấp phụ của vật liệu chế tạo được.

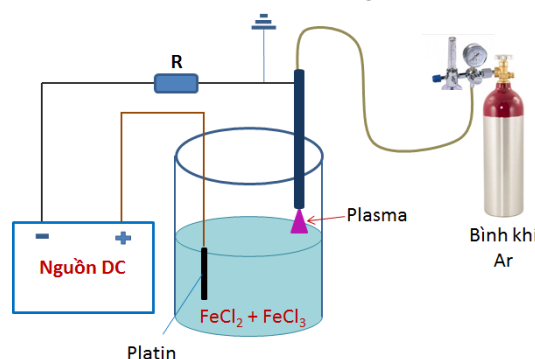
2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu

Tất cả các hóa chất bao gồm $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH được cung cấp bởi từ Merck, Đức. RR21 (có công thức phân tử $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_4$) được cung cấp bởi Sisco, Ấn Độ.

2.2. Phương pháp

Hệ thí nghiệm tổng hợp các hạt nano từ tính Fe_3O_4 bằng phương pháp tương tác plasma-dung dịch được trình bày như trong hình 1. Bình phản ứng là một cốc thủy tinh có dung tích 30 ml chứa hai điện cực bao gồm điện cực dương được làm từ thanh platin với đường kính 1 mm dài 80 mm, trong khi điện cực âm là một ống thép không gỉ với đường kính trong là 1 mm dài 60 mm. Điện cực âm được nối vào nguồn cao áp một chiều thông qua một điện trở $R = 100 \text{ k}\Omega$. Điện cực dương được nhúng ngập trong dung dịch, còn điện cực âm (điện cực plasma) được đặt cách mặt chất lỏng khoảng 2 mm và được nối với bình khí Ar (với độ sạch 99,999%) qua một ống dẫn khí có đồng hồ đo tốc độ dòng khí. Hai điện cực của bình phản ứng được nối với một nguồn điện cao áp một chiều DC (3,9 kV). Dung dịch điện phân 20 ml là hỗn hợp của các muối $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Hình 1. *Giản đồ hệ chế tạo các hạt nano từ tính Fe_3O_4 bằng phương pháp tương tác plasma-dung dịch*

2.3. Chế tạo Fe_3O_4 bằng kỹ thuật plasma

Tổng hợp các hạt nano từ tính Fe_3O_4 được thực hiện bằng phương pháp tương tác plasma-dung dịch sử dụng hỗn hợp muối $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nhờ dòng khí Ar ở áp suất khí quyển. Hỗn hợp gồm 5 mM $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 10 mM $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được phân tán trong 20 ml của nước cất hai lần. Sau khi khuấy từ trong 30 phút, dung dịch được điều chỉnh độ pH tới giá trị 5,5 nhờ cho thêm dung dịch NaOH 2M. Plasma được phóng ra và duy trì ở điện thế quanh 3,9 kV và dòng điện 19 mA. Dung dịch màu đen thu được dưới tác dụng của plasma sau thời gian

phản ứng là 10 phút được rửa và sấy khô ở 60°C trong 12h.

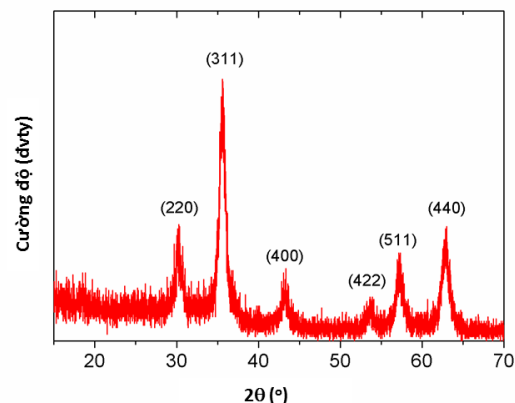
2.4. Đặc trưng của vật liệu

Đặc trưng cấu trúc tinh thể của các hạt nano Fe_3O_4 được khảo sát bởi máy nhiễu xạ tia X D8 Advanced, Bruker AXS với nguồn bức xạ Cu-K_α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Hình thái học và phân bố kích thước của vật liệu nano Fe_3O_4 được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL 2100. Đặc trưng từ trễ của vật liệu nano Fe_3O_4 được xác định bằng máy từ kế mẫu rung (VMS) Lake-Shore 7400 ở nhiệt độ phòng. Nồng độ chất màu RR21 sau quá trình hấp phụ bởi các hạt nano Fe_3O_4 được đo bởi máy quang phổ hấp thụ UV-Vis Jasco-V770.

3. Kết quả và thảo luận

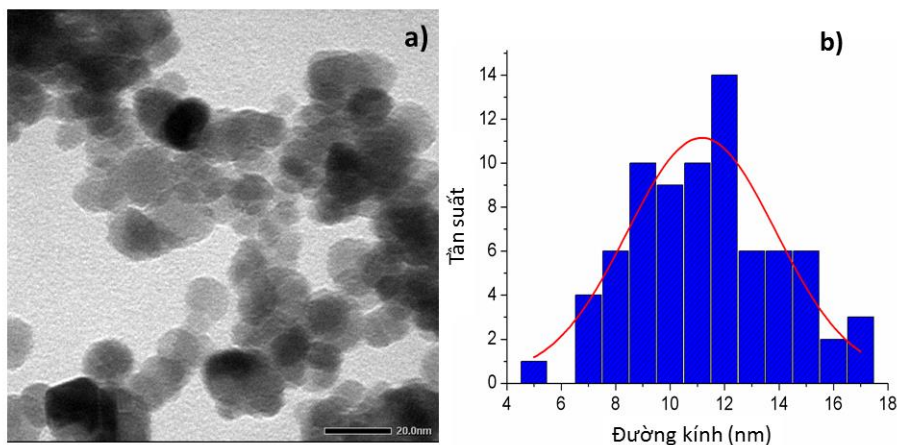
Hình 2 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia (XRD) của các hạt nano Fe_3O_4 được chế tạo bằng phương pháp tương tác plasma-dung dịch trong nước. Kết quả cho thấy, giản đồ nhiễu xạ của Fe_3O_4 đều chứa các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc ferrit spinel: 30,25;

35,62; 43,22; 53,67; 57,21 và 62,95, tương ứng phù hợp với giá trị d_{hkl} của Fe_3O_4 tại (220), (311), (222), (400), (422), (511) và (440).



Hình 2. Giản đồ XRD của các hạt nano Fe_3O_4

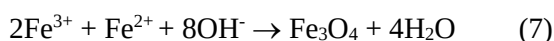
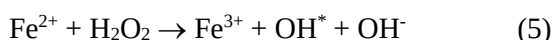
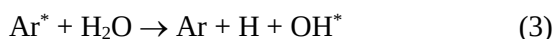
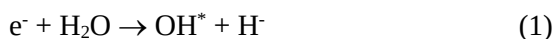
Hình 3 trình bày ảnh TEM và phân bố kích thước hạt của vật liệu nano Fe_3O_4 được chế tạo bằng phương pháp plasma-dung dịch. Kết quả cho thấy, các hạt nano Fe_3O_4 có hình tựa cầu, phân bố khá đồng đều (Hình 3a) và có kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng 10 - 12 nm (Hình 3b).



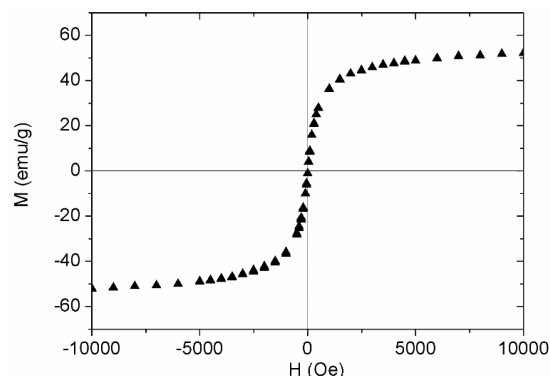
Hình 3. Ảnh TEM (a) và phân bố kích thước hạt (b) của Fe_3O_4 chế tạo bằng phương pháp plasma-dung dịch

Kết quả khảo sát nhiễu xạ tia X và chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua chứng tỏ rằng chúng tôi đã chế tạo thành công các hạt nano Fe_3O_4 . Sự hình thành các hạt nano Fe_3O_4 nhờ sự tương tác của plasma với dung dịch tiền chất có thể được giải thích như sau: Khi chiếu chùm plasma Ar vào chất lỏng chứa hỗn hợp tiền chất Fe^{2+} và Fe^{3+} , dưới tác động trực tiếp bởi các điện tử năng lượng cao từ plasma, gốc hydroxyl (OH^*) được hình thành do sự phân ly của H_2O . Mặt khác, các nguyên tử khí Ar cũng tương tác với các điện tử năng lượng cao này để tạo thành các nguyên tử ở trạng thái kích thích Ar^* , sau đó chính những nguyên tử Ar^* tương tác với phân tử H_2O để tạo ra các gốc OH^* . Phản ứng giữa các gốc OH^* sẽ tạo ra hydroxyl peroxit (H_2O_2), nhờ đó Fe^{2+} thành Fe^{3+} và OH^- nhờ phản ứng Fenton trong dung dịch. Hơn nữa, các ion Fe^{3+} dưới tác dụng của các

điện tử năng lượng cao cũng tạo thành các ion Fe^{2+} . Từ đó, khi các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} tương tác với các ion OH^- sẽ tạo ra các hạt nano Fe_3O_4 . Các phản ứng trong sự tương tác của plasma với dung dịch tiền chất chứa muối Fe^{2+} và Fe^{3+} có thể được trình bày như các phương trình ở dưới [19]:

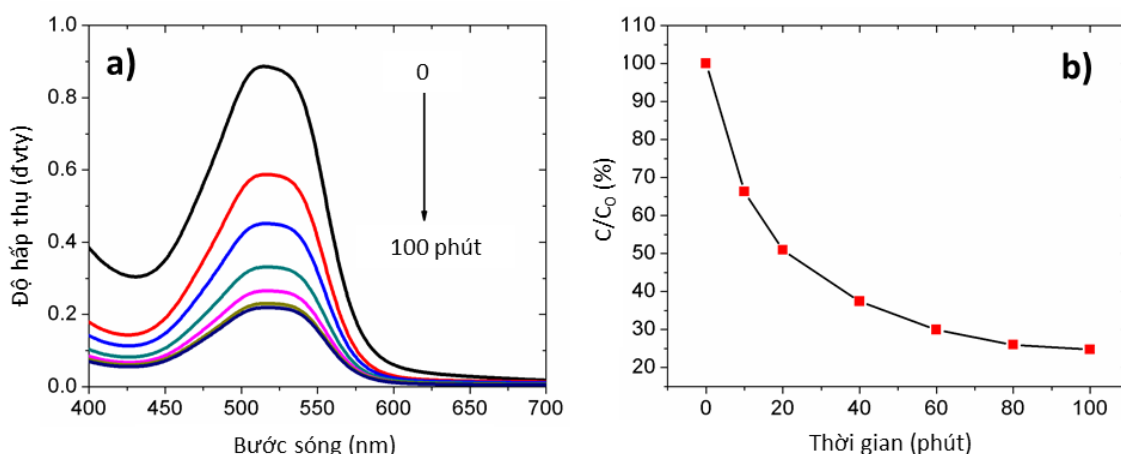


Hình 4 biểu diễn kết quả khảo sát đường cong từ trễ của mẫu chế tạo. Độ bão hòa từ M_s của các hạt nano Fe_3O_4 đạt được 52,04 emu/g ở nhiệt độ phòng. Từ tính cần thiết để thu hồi vật liệu hấp phụ trong các ứng dụng xử lý môi trường hoặc dẫn thuốc trong y - sinh học. Do tính chất siêu từ của chúng và diện tích bề mặt riêng lớn, các hạt nano Fe_3O_4 có thể ứng dụng cho sự hấp phụ của thuốc nhuộm, như chất màu RR21.



Hình 4. Đường cong từ hóa của vật liệu Fe_3O_4 ở nhiệt độ phòng

Để đánh giá tiềm năng ứng dụng các hạt nano Fe_3O_4 trong xử lý môi trường, chúng tôi đã sử dụng các hạt nano Fe_3O_4 (với nồng độ 5 mg/ml) trong thử nghiệm hấp phụ chất màu RR21 ở nồng độ ban đầu 50 mg/L. Hình 5a trình bày phổ hấp thụ UV-Vis của chất màu RR21 trong sự có mặt của các hạt nano Fe_3O_4 theo thời gian xử lý. Kết quả cho thấy, khi tăng thời gian xử lý từ 0 đến 100 phút thì độ hấp thụ cũng giảm dần. Hình 5b chỉ ra tốc độ hấp phụ chất màu RR21 bởi các hạt nano Fe_3O_4 theo thời gian. Kết quả cho thấy các hạt nano Fe_3O_4 có khả năng hấp phụ chất màu RR21 với hiệu suất lớn nhất đạt được cỡ 75,28% sau thời gian xử lý từ 80 – 100 phút.



Hình 5. Kết quả hấp phụ RR21 bởi các hạt nano Fe_3O_4 a) phổ hấp thụ UV-Vis của RR21 theo thời gian xử lý từ 0 đến 100 phút; b) Tốc độ hấp phụ của RR21 trong sự có mặt của các hạt nano Fe_3O_4 (nồng độ 5 mg/ml)

4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công các hạt nano Fe_3O_4 bằng phương pháp tương tác plasma-dung dịch ở áp suất khí quyển - một phương pháp đơn giản, nhanh chóng và thân thiện với môi trường. Các hạt nano Fe_3O_4 thu được với kích thước trung bình cỡ 11,5 nm, có hình tựa cầu, phân tán khá

đồng đều trong nước và từ độ bão hòa 52,04 emu/g. Các hạt nano Fe_3O_4 cho khả năng hấp phụ chất màu RR21 với hiệu suất lên tới 75,28% trong dung dịch. Điều này cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn của các hạt nano Fe_3O_4 trong xử lý môi trường.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ đề tài KHCN cấp Bộ, mã số B2019-TNA-15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. T. Neuberger, et al., "Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 293, no. 1, pp. 483-496, 2005.
- [2]. K. Onar, and M. E. Yakinci, "Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles for biomedical applications," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 667, p. 012005, 2016.
- [3]. S. A. M. K. Ansari, "Eleonora Ficiara et al., Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Functionalization for Biomedical Applications in the Central Nervous System," *Materials*, vol. 12, p. 465, 2019.
- [4]. A. Zaibudeen, and J. Philip, "Magnetic nanofluid based nonenzymatic sensor for urea detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 255, pp. 720-728, 2018.
- [5]. H. Rashid, M. A. Mansoor, B. Haider, R. Nasir, S. B. A. Hamid, and A. Abdulrahman, "Synthesis and characterization of magnetite nano particles with high selectivity using in-situ precipitation method," *Separation Science and Technology*, vol. 55, no. 6, pp. 1207-1215, 2020.
- [6]. W. Wu, C. Jiang, and V. A. Roy, "Recent progress in magnetic iron oxide-semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts," *Nanoscale*, vol. 7, no. 1, pp. 38-58, 2015.
- [7]. L. C. Gonçalves, A. B. Seabra, M. T. Pelegrino, D. R. de Araujo, J. S. Bernardes, and P. S. Haddad, "Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Dispersed in Pluronic F127 Hydrogel: Potential Uses in Topical Applications," *RSC Advances*, vol. 7, pp. 14496-14503, 2017.
- [8]. I. Jönkkäri, M. Sorvali, H. Huhtinen, E. Sarlin, T. Salminen, J. Haapanen, J. M. Mäkelä, and J. Vuorinen, "Characterization of Bidisperse Magnetorheological Fluids Utilizing Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanoparticles Synthesized by Flame Spray Pyrolysis," *Smart Materials and Structures*, vol. 26, no. 9, p. 095004, 2017.
- [9]. M. Unni, A. M. Uhl, S. Savliwala, B. H. Savitzky, R. Dhavalikar, N. Garraud, D. P. Arnold, L. F. Kourkoutis, J. S. Andrew, and C. Rinaldi, "Thermal Decomposition Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Diminished Magnetic Dead Layer by Controlled Addition of Oxygen," *ACS Nano*, vol. 11, no. 2, pp. 2284-2303, 2017.
- [10]. N. Pérez, C. Moya, P. Tartaj, A. Labarta, and X. Batlle, "Aggregation State and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Controlled by an Optimized Silica Coating," *Journal of Applied Physics*, vol. 121, p. 044304, 2017.
- [11]. D. Vivekanand, and K. Vivekanand, "Synthesis and Characterization of Magnetite by Coprecipitation and Sintering and its Characterization," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 33, no. 8, pp. 1-5, 2017.
- [12]. A. D. Jawwad, Z. Jingyi, M. M. Neel, and W. Xiaole, "Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions," *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 17, pp. 11125-11238, 2017.
- [13]. E. M. Koushika, G. Shanmugavelayutham, P. Saravanan, and C. Balasubramanian, "Rapid synthesis of nano-magnetite by thermal plasma route and its magnetic properties," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 33, pp. 1701-1707, 2018.
- [14]. H. T. Do, T. T. Tran, and D. C. Nguyen, "Facile synthesis of carbon quantum dots by plasma-liquid interaction method," *Communications in Physics*, vol. 27, no. 4, pp. 311-316, 2017.
- [15]. L. Sarma, T. Sarmah, N. Aomoa, S. Sarma, U. Deshpande, H. Bhuyan, S. Ojha, U. Bora, and M. Kakati, "Size-controlled synthesis of superparamagnetic iron-oxide and iron-oxide/iron/carbon nanotube nanocomposites by supersonic plasma expansion technique," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, no. 19, p. 195003, 2018.
- [16]. F. Yu, M. Liu, C. Ma, L. Di, B. Dai, and L. Zhang, "A Review on the Promising Plasma-Assisted Preparation of Electrocatalysts," *Nanomaterials*, vol. 9, p. 1436, 2019.

-
- [17]. K. S. Kim, and T. H. Kim, "Nanofabrication by thermal plasma jets: From nanoparticles to low-dimensional nanomaterials," *Journal of Applied Physics*, vol. 125, p. 070901, 2019.
- [18]. V. Hao Nguyen, H. T. Huu, V. Q. Nguyen, X. V. Dam, L. P. Hoang, and L. T. Ha, "Magnetic Fe_3O_4 Nanoparticle Biochar Derived from Pomelo Peel for Reactive Red 21 Adsorption from Aqueous Solution," *Journal of chemistry*, vol. 2020, pp. 1-14, 2020, ID 3080612.
- [19]. R. Wang, S. Zuo, W. Zhu, J. Zhang, and J. Fang, "Rapid Synthesis of Aqueous-Phase Magnetite Nanoparticles by Atmospheric Pressure Non-Thermal Microplasma and their Application in Magnetic Resonance Imaging," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 11, pp. 448-454, 2014.