

CHẾ TẠO HẠT NANO FERRITE BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA SIÊU ÂM

Nguyễn Hoàng Hải¹, Nguyễn Hoàng Lương¹, Nguyễn Ngọc Long¹, Nguyễn Châu¹, Nguyễn Đăng Phú¹,
Sriharsha Theerdhala², Aharon Gedanken²

¹ Trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội; E-mail: nhhai@vnu.edu.vn

² Department of Chemistry, Kanbar Laboratory for Nanomaterials, Institute of Nanotechnology and Advanced
Materials, Bar-Ilan University, Ramat-Gan 52900, Israel

TÓM TẮT

Hóa siêu âm là một trong những phương pháp đơn giản để chế tạo hạt nano. Chúng tôi trình bày kết quả của việc dùng phương pháp hóa siêu âm để chế tạo hạt nano ferrite $Fe_{1-x}M_xO.Fe_2O_3$, với M là Mn, Co, Ni, Zn và $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5$. Hạt nano từ tính có kích thước khoảng 20 nm, đơn pha và có thể có tính từ cứng hoặc siêu thuận từ tại nhiệt độ phòng. Từ độ bão hòa đạt đến 90 emu/g, đây là giá trị lớn nhất của hạt nano ferrite từ tính được chế tạo bằng phương pháp hóa siêu âm đã từng công bố.

Từ khóa: Hóa siêu âm, Ferrite, Hạt nano từ tính, Fe_3O_4

VẬT LIỆU NANO TỪ TÍNH

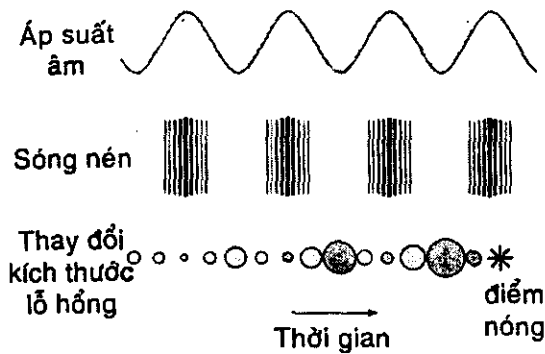
Hạt nano từ tính có các tính chất rất đặc biệt khác hẳn với vật liệu ở dạng khối thông thường nhờ vào kích thước của chúng nhỏ hơn các độ dài đặc trưng cho một số tính chất điện từ có liên quan như: quãng đường tán xạ spin trung bình, độ dài liên kết trao đổi, giới hạn siêu thuận từ [1]. Hệ quả của việc kích thước nhỏ hơn quãng đường tán xạ spin trung bình là hiệu ứng từ điện trở khổng lồ đã được ứng dụng trong hầu hết các ổ cứng của máy tính hiện nay. Giải Nobel về vật lý năm 2007 đã được trao cho các nhà khoa học có công khám phá ra hiệu ứng quan trọng nói trên. Việc kích thước nhỏ hơn độ dài tương tác trao đổi dẫn đến sự ra đời của nam châm đàn hồi-trao đổi (exchange-spring), là loại nam châm mạnh nhất hiện nay. Nam châm composite này kết hợp các đặc tính từ học ưu việt của hai loại vật liệu là vật liệu từ mềm (từ độ bão hòa M_s lớn) và vật liệu từ cứng (độ hướng từ tính thể lớn) [2]. Khi kích thước nhỏ hơn giới hạn siêu thuận từ thì vật liệu sắt từ không còn tính từ nữa và trở thành vật liệu siêu thuận từ. Trạng thái siêu thuận từ là trạng thái chuyển động nhiệt phá vỡ trạng thái trật tự từ làm cho các hạt từ, thường ở kích thước nano, với các mô men từ sắp xếp hỗn loạn giống như trạng thái thuận từ. Nhưng ở đây, không giống như trạng thái thuận từ gồm các mô men từ nhỏ bé của nguyên tử (vài μ_B), trạng thái siêu thuận từ gồm các "siêu" mô men ($> 10^3 \mu_B$) từ rất lớn của hạt nano. Tuy độ cảm từ của vật liệu siêu thuận từ không cao như vật liệu sắt từ hoặc ferri từ nhưng tính chất không trễ của chúng lại rất quan trọng trong các ứng dụng y sinh học [3]. Độ cảm từ tương đối lớn và

không có từ dư giúp cho quá trình ứng dụng của các hạt siêu thuận từ không bị kết tụ trong cơ thể sống. Giới hạn siêu thuận từ là kích thước của vật liệu mà ở đó trạng thái trật tự từ bị chuyển động nhiệt thắng thế được xác định từ sự cạnh tranh giữa năng lượng dị hướng từ tinh thể và năng lượng nhiệt theo công thức [4]: $r_0 = (15k_B T / K_u)^{1/3}$, trong đó, k_B là hằng số Boltzman, T là nhiệt độ, K_u là hằng số dị hướng từ tinh thể. Với dị hướng từ tinh thể khoảng 10^5 J/m^3 , thì giá trị đường kính của hạt nano là 28 nm.

Ferrite là vật liệu siêu thuận từ được dùng phổ biến nhất, đặc biệt là magnetite, maghemite vì độ ổn định trong môi trường làm việc và tính tương hợp sinh học với cơ thể. Có rất nhiều phương pháp để chế tạo hạt nano siêu thuận từ ferrite như đồng kết tủa và vi nhũ tương [5]. Việc ứng dụng hóa siêu âm để tạo Fe_3O_4 đã được chế tạo nhưng từ độ bão hòa rất nhỏ (1 emu/g) [6].

HÓA SIÊU ÂM

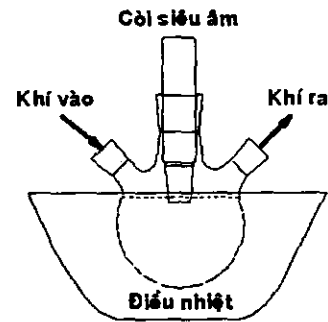
Hóa siêu âm là một chuyên ngành của hóa học, trong đó, các phản ứng hóa học xảy ra dưới tác dụng của sóng siêu âm như một dạng xúc tác [7]. Sóng siêu âm là sóng dọc, nó là quá trình truyền sự co lại và giãn nở của chất lỏng. Tần số thường sử dụng trong các máy siêu âm là 20 kHz cao hơn ngưỡng nhận biết của tai người (từ vài Hz đến 16 kHz). Khi sóng siêu âm đi qua một chất lỏng, sự giãn nở do siêu âm gây ra áp suất âm trong chất lỏng kéo các phân tử chất lỏng ra xa nhau. Nếu cường độ siêu âm đủ mạnh thì sự giãn nở này sẽ tạo ra những lỗ hổng trong chất lỏng. Điều này xảy ra khi áp suất âm đó lớn hơn sức căng địa phương của chất lỏng. Sức căng cực đại này lại phụ thuộc vào từng chất lỏng và tạp chất ở trong đó. Thông thường, đây là một quá trình phát triển mầm; tức là, nó xuất hiện tại các điểm yếu tồn tại sẵn ở trong chất lỏng, như là những bọt khí hoặc những tiểu bọt khí tức thời có trong chất lỏng sinh ra từ những quá trình tạo lỗ hổng trước đó. Phần lớn các chất lỏng bị nhiễm bẩn bởi các hạt nhỏ mà lỗ hổng có thể xuất phát từ đó khi có mặt của áp suất âm. Một khi được hình thành, các bọt khí nhỏ bị chiếu siêu âm sẽ hấp thụ năng lượng từ sóng siêu âm và phát triển lên. Sự phát triển của các lỗ hổng phụ thuộc vào cường độ siêu âm. Khi cường độ siêu âm cao, các lỗ hổng nhỏ có thể phát triển rất nhanh. Sự



Hình 1. Sự hình thành và phát triển của lỗ hổng trong lòng chất lỏng dưới tác dụng của sóng siêu âm. Sau nhiều chu kỳ phát triển lỗ hổng không thể hấp thụ năng lượng sóng siêu âm được nữa nên bị suy sụp rất nhanh tạo thành các điểm nóng.

giãn nở của các lỗ hổng đủ nhanh trong nửa đầu chu kỳ của một chu kỳ sóng siêu âm, nên đến nửa sau chu kỳ thì nó không có đủ thời gian để co lại nữa. Khi cường độ siêu âm thấp hơn, các lỗ hổng xuất hiện theo một quá trình chậm hơn gọi là khuếch tán chính lưu (hình 1). Dưới các điều kiện này, kích thước của một lỗ hổng sẽ dao động theo các chu kỳ giãn nở và co lại. Trong khi dao động như thế lượng khí hoặc hơi khuếch tán vào hoặc ra khỏi lỗ hổng phụ thuộc vào diện tích bề mặt. Diện tích bề mặt sẽ lớn hơn trong quá trình giãn nở và nhỏ hơn trong quá trình co lại. Do đó, sự phát triển của lỗ hổng trong quá trình giãn nở sẽ lớn hơn trong quá trình co lại. Sau nhiều chu kỳ siêu âm, lỗ hổng sẽ phát triển. Lỗ hổng có thể phát triển đến một kích thước tới hạn mà tại kích thước đó lỗ hổng có thể hấp thụ hiệu quả năng lượng của sóng siêu âm. Kích thước này gọi là kích thước cộng hưởng, nó phụ thuộc vào tần số của sóng âm. Ví dụ, với tần số 20 kHz, kích thước này khoảng 170 μm . Lúc này, lỗ hổng có thể phát triển rất nhanh trong một chu kỳ duy nhất của sóng siêu âm. Một khi lỗ hổng đã phát triển quá mức, ngay cả trong trường hợp cường độ siêu âm thấp hay cao, nó sẽ không thể hấp thụ năng lượng siêu âm một cách có hiệu quả được nữa. Và khi không có năng lượng tiếp ứng, lỗ hổng không thể tồn tại lâu được. Chất lỏng ở xung quanh sẽ đổ vào và lỗ hổng bị suy sụp. Sự suy sụp của lỗ hổng tạo ra một môi trường đặc biệt cho các phản ứng hoá học - các điểm nóng (hot spot). Điểm nóng này là nguồn gốc của hoá siêu âm đồng thể; nó có nhiệt độ khoảng 5000°C, áp suất khoảng 1000 at, thời gian sống nhỏ hơn một μs và tốc độ tăng giảm nhiệt trên 10^{10} (mười tỉ) K/s [7].

Hóa siêu âm được ứng dụng để chế tạo rất nhiều loại vật liệu nano như vật liệu nano xốp [8], nano dạng lỏng, hạt nano, ống nano [9]. Trong báo cáo này chúng tôi trình bày quá trình chế tạo và tính chất của vật liệu $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O.Fe}_2\text{O}_3$, với M là Mn, Co, Ni, Zn và $x = 0$;

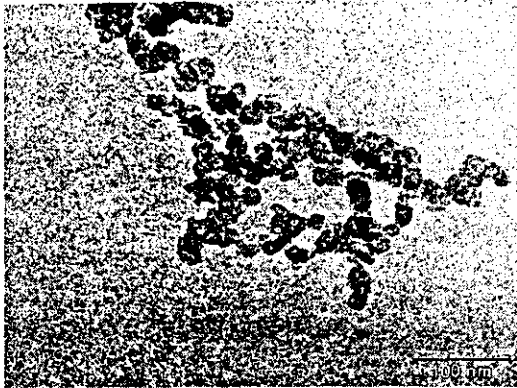


Hình 2. Hệ hóa siêu âm được dùng để tạo hạt nano siêu thuận từ.

0,05; 0,1; 0,2; 0,5 bằng phương pháp hóa siêu âm. Từ độ bão hòa của các mẫu chế tạo ngang bằng với giá trị của các mẫu tạo từ phương pháp khác.

DÙNG HÓA SIÊU ÂM ĐỂ TẠO HẠT NANO

Dung dịch để phản ứng xảy ra dưới tác dụng của hóa siêu âm được chuẩn bị như sau. Để tạo hạt nano Fe_3O_4 , lấy 0,8 g muối iron (II) acetate (98%, Aldrich) cho vào trong 80 ml nước cất hai lần để trong một bình 3 cổ 100 ml. Nước cất được khử không khí bằng cách sục khí N_2 trong 20 phút. Chiếu xạ siêu âm bằng một còi Ti thông qua một cổ bình. Hai cổ còn lại được dùng như đường dẫn khí N_2 , một đường vào, một đường ra. Như vậy phản ứng sẽ xảy ra dưới khí quyển N_2 (hình 2). Công suất siêu âm được điều chỉnh là 200 W trong thời gian 2 giờ, nhiệt độ được ổn định ở 70°C. Sóng siêu âm được tác dụng dưới dạng xung (bật: 5 s, tắt: 5 s) để tránh hiện tượng quá nhiệt do siêu âm tạo ra. Khi tác dụng siêu âm, trong dung dịch sẽ xuất hiện các chất có tính khử và tính oxy hóa như H_2 , hydrogen peroxide (H_2O_2). Các sản phẩm trung gian năng lượng cao có thể là HO_2 (superoxide), hydro nguyên tử, hydroxyl và điện tử. Các chất này sẽ oxy hóa muối sắt và biến chúng thành magnetite Fe_3O_4 . Sau khi chiếu xạ khoảng 5 phút, dung dịch bắt đầu chuyển màu đen do hình thành của các hạt nano magnetite. Đối với $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O.Fe}_2\text{O}_3$ trong đó, M là Mn, Co, Ni, Zn, chúng tôi bổ sung muối acetate của các kim loại tương ứng với tỉ phần $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5$ và chiếu xạ siêu âm giống như đã làm với trường hợp Fe_3O_4 . Sau khi phản ứng xảy ra, đợi dung dịch trở lại nhiệt độ phòng rồi rửa bằng nước cất kết hợp với li tâm 5 lần để loại bỏ các hóa chất còn dư. Sấy khô mẫu tại nhiệt độ 120°C trong 2 giờ. Nhiễu xạ tia X (XRD) được đo bằng máy Bruker D5005. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) có được nhờ kính hiển vi JEM-1200EX (80 kV). Trước đó, hạt nano được khuấy đều nhờ máy siêu âm, nhỏ một giọt chất lỏng có chứa hạt lên lưới đồng, sấy khô tại 120°C trong 2 h trước khi đo TEM. Tính chất từ được đo bằng từ kế mẫu rung DMS-880 tại nhiệt độ phòng.



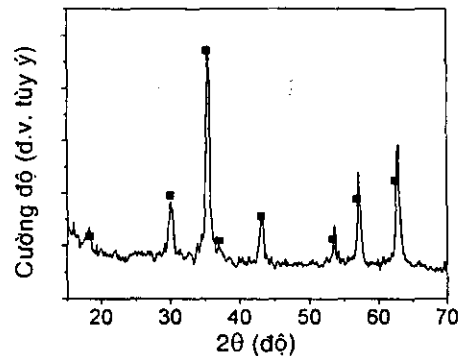
Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua của mẫu Fe_3O_4 tạo bằng phương pháp hóa siêu âm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử của mẫu Fe_3O_4 . Kích thước của hạt tương đối đồng nhất, dao động từ 20 nm đến 30 nm. Các mẫu khác cũng cho kết quả tương tự. Hình dáng của hạt không đồng nhất, có hạt hình cầu, hình tam giác, tứ giác. Sự kết tụ của các hạt có thể xảy ra trong quá trình chuẩn bị mẫu để chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua. Cũng giống như phương pháp đồng kết tủa, hình dạng của các hạt không phải là hình cầu hoàn hảo là do trong quá trình ôxi hóa để tạo ôxit sắt, hai quá trình phát triển hạt có thể xảy ra: i) sự khuếch tán của các nguyên tử lên một hạt đã được hình thành và ii) sự sát nhập của các hạt nhỏ để tạo nên các hạt lớn. Hai quá trình này diễn ra đồng thời. Giả sử có hai hạt nhỏ tức thời tiếp xúc với nhau thì một số nguyên tử khác sẽ khuếch tán lên hai hạt nhỏ đó và có vai trò như chất gắn kết các hạt nhỏ thành các hạt lớn và làm cho các hạt này tiếp tục phát triển dẫn đến sự bất đồng nhất về hình dáng của hạt nano. Cùng với thời gian, sự phát triển của hạt theo cả hai quá trình trên đều gia tăng. Nồng độ càng cao, thời gian càng dài thì xác suất để nguyên tử liên kết với các hạt nano, hoặc các hạt nano kết hợp với nhau thành các hạt lớn càng cao.

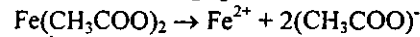
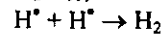
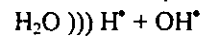
Phản ứng hóa học, dưới tác dụng của siêu âm đủ mạnh để tạo ra các lỗ hổng, là các phản ứng ôxi hóa, khử, phân rã, phân hủy. Có ba vùng được hình thành trong quá trình chiếu xạ siêu âm một chất lỏng. Vùng (a) là vùng chất khí nằm bên trong lỗ hổng. Vùng này có nhiệt độ cao và áp suất lớn làm cho hơi nước bị nhiệt phân thành các gốc tự do H và OH. Vùng (b) là vùng biên giữa chất khí và chất lỏng. Mặc dù nhiệt độ ở đây thấp hơn ở vùng (a) nhưng cũng đủ lớn để phản ứng phân hủy nhiệt xảy ra. Người ta đã quan sát được các gốc hydroxyl tự do ở vùng này. Vùng (c) là vùng chất lỏng. Ở đây nhiệt độ gần bằng nhiệt độ phòng nên xảy ra quá trình tái hợp H và OH. Trong ba vùng kể trên thì

vùng (b) là vùng mà ở đó phản ứng hóa siêu âm diễn ra. Khi chiếu xạ siêu âm dung dịch chứa muối iron (II)

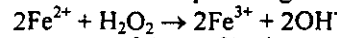


Hình 4. Nhiễu xạ tia X của mẫu Fe_3O_4 tạo bằng phương pháp hóa siêu âm.

acetate thì xuất hiện các phản ứng sau:



Chất ôxi hóa mạnh hydrogen peroxide sẽ ô xi hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} theo phản ứng sau:

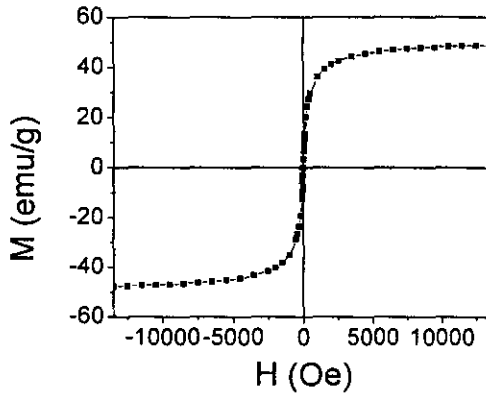


Các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} kết hợp với nhau để tạo thành magnetite. Tốc độ hình thành các gốc hydroxyl được ước lượng là 25 μM /phút dưới khí Ar [10].

Hình 4 là kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu Fe_3O_4 . Các đỉnh nhiễu xạ đều trùng khớp với đỉnh nhiễu xạ của mẫu chuẩn thể hiện tính đơn pha của mẫu tạo thành. Các mẫu khác cũng cho kết quả tương tự.

Kết quả đo tính chất từ của các mẫu cho thấy mẫu magnetite có tính siêu thuận từ với giá trị từ độ bão hòa rất lớn, 90 emu/g, và lực kháng từ không đáng kể, 1 Oe. Giá trị từ độ bão hòa lớn xấp xỉ bằng giá trị của vật liệu khối cho thấy vật liệu có thành phần hầu hết là magnetite. Trong một công bố trước đây về vật liệu magnetite bằng phương pháp hóa siêu âm, giá trị từ độ bão hòa chỉ đạt khoảng 1 emu/g được giải thích là do kích thước hạt nano trong nghiên cứu đó rất nhỏ [6]. Hạt nano có kích thước nhỏ thì số lượng nguyên tử trên bề mặt lớn. Các nguyên tử trên bề mặt có cấu hình mô men từ mất trật tự hơn trong lòng vật liệu dẫn đến sự suy giảm của từ độ bão hòa. Giá trị của chúng tôi cao hơn rất nhiều giá trị đã từng công bố cho hạt magnetite chế tạo bằng phương pháp hóa siêu âm nói trên có thể được giải thích bằng kích thước hạt lớn hơn. Tuy nhiên theo chúng tôi kích thước hạt chỉ ảnh hưởng một phần đến từ tính của vật liệu. Điều quan trọng nữa quyết định đến tính chất từ là quá trình ôxi hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} , nếu tỉ phần giữa hai loại ion sắt này không đạt $\frac{1}{2}$ thì sẽ không được trạng thái trật tự từ như mong muốn. Quá trình ôxi

hóa nói trên phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ. Trong quá trình tạo mẫu, chúng tôi ổn định nhiệt độ ở 70°C trong khi mẫu ở bài báo [6] được tiến hành ở nhiệt



Hình 5. Đường cong từ hóa của mẫu $Fe_{0.9}Ni_{0.1}O.Fe_2O_3$.

độ phòng. Điều này cho gợi ý rằng tốc độ hoặc tỉ phần ôxi hóa có thể được điều khiển bằng nhiệt độ phản ứng.

Hình 5 là đường cong từ hóa của một mẫu điển hình cho thấy tính siêu thuận từ của mẫu được chế tạo bằng phương pháp hóa siêu âm. Bảng 1 là giá trị từ độ bão hòa và lực kháng từ của tất cả các mẫu được chế tạo trong nghiên cứu của chúng tôi. Không phải tất cả các mẫu đều có tính siêu thuận từ. Các mẫu với sự có mặt của Co, Mn thể hiện tính sắt từ trong khi các mẫu chứa Ni, Zn thể hiện tính siêu thuận từ. Ngoài từ ferrite Zn, các ferrite còn lại đều có cấu trúc spinel đảo, trong đó, một nửa số Fe^{3+} định xứ ở phân mạng A, một nửa còn lại cùng với các ion Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , và Mn^{2+} sẽ định xứ ở phân mạng B. Các ion Fe^{3+} ở hai phân mạng sẽ triệt tiêu với nhau nên từ độ của vật liệu do các ion trong phân mạng B tạo ra. Fe^{2+} có mô men từ là $5 \mu_B$ /nguyên tử nên sẽ có mô men từ lớn hơn các ion kim loại khác. Việc thay thế Fe^{2+} bằng các ion kim loại M^{2+} làm cho từ độ giảm đi (xem bảng 1) một cách tuyến tính theo nồng độ M. Tuy nhiên với nồng độ cao, các ion M^{2+} có thể chiếm các vị trí ở phân mạng A của Fe^{3+} gây ra sự suy giảm phi tuyến của từ độ theo nồng độ kim loại thay thế.

KẾT LUẬN

Hạt nano $Fe_{1-x}M_xO.Fe_2O_3$ từ tính đã được chế tạo thành công bằng phương pháp hóa siêu âm. Mẫu tạo thành có tính chất từ ưu việt hơn tính chất từ của các mẫu đã từng chế tạo bằng phương pháp đó trước đây. Tốc độ quá trình ôxi hóa dưới tác dụng chiếu xạ siêu âm có thể được điều khiển bằng nhiệt độ môi trường nên có thể ứng dụng để tạo ra các vật liệu composite gồm hạt nano từ tính trên nền vật liệu xốp.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ tài chính từ đề tài QT-07-10 của Đại học Quốc gia Hà Nội và dự án Selectnano-TTC của Cộng đồng Châu Âu.

Bảng 1. Từ độ bão hòa (M_s , emu/g) và lực kháng từ (H_c , Oe) của $Fe_{1-x}M_xO.Fe_2O_3$.

x	Co		Mn		Ni		Zn	
	M_s	H_c	M_s	H_c	M_s	H_c	M_s	H_c
0	90	0						
0,05	80	350	85	100	45	50	11	0
0,10	71	385	75	127	47	0	6	0
0,20					18	0		
0,50	54	120	65	60	1	0	5	45

Tài liệu tham khảo

- [1] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, Wiley: New York (2000) tr. 295.
- [2] E. F. Kneller, R. Hawig, *The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets*, IEEE Trans. Magn., 27 (1991) 3588-3600.
- [3] Nguyễn Hoàng Hải, Nguyễn Châu, Nguyễn Hoàng Lương, Nguyễn Thị Vân Anh, Phan Tuấn Nghĩa, Mai Anh Tuấn, *Ứng dụng hạt nano ôxit sắt từ để phân tách DNA, đệm tế bào bạch cầu và cải tiến quá trình xử lí nước nhiễm bẩn*, trong kỉ yếu này.
- [4] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, Wiley: New York (2000) tr. 718.
- [5] N. H. Hai, C. V. Thach, N. T. Ha, N. Chau, N. T. V. Anh, P. T. Nghĩa, H. D. Chinh, *Preparation of Fe_3O_4 magnetic fluids and their applications in biology and environment*, Proc. Intl. Conf. Engineer. Phys., Hanoi (2006) 95-100.
- [6] R. Vijayakumar, Y. Koltypin, I. Felner, A. Gedanken, *Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe_3O_4 particles*, Mater. Sci. Engineer. A 286 (2000) 101-105.
- [7] K. S. Suslick, *The Chemistry of ultrasound* trong *Encyclopaedia Britannica*, Chicago (1994) 138-155.
- [8] N. Arul Dhas, C. Paul Raj, A. Gedanken, *Preparation of luminescent silicon nanoparticles: a novel sonochemical approach*, Chem. Mater. 10 (1998) 3278-3281.
- [9] M. Sivakumar, A. Towata, K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, *A new ultrasonic cavitation approach for the synthesis of zinc ferrite nanocrystals*, Current Appl. Phys. 6 (2006) 591-593.
- [10] M. Gutierrez, A. Henglein, J. K. Dohrmann, *Hydrogen atom reactions in the sonolysis of aqueous solutions*, J. Phys. Chem. 91 (1987) 6687-6690.