

BÀI 3: TỔNG HỢP HẠT NANO TỪ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA

A. Lý thuyết:

1. Sơ lược về từ học

1.1. Các khái niệm cơ bản:

Khi một vật liệu được đặt vào trong một từ trường, thì cảm ứng từ hoặc từ thông xuyên qua tiết diện của vật liệu được xác định bởi biểu thức:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (\text{Hệ SI}) \quad (1.1)$$

Trong đó:

- \mathbf{B} là cảm ứng từ
- \mathbf{H} là từ trường ngoài
- \mathbf{M} là độ từ hóa hưởng ứng với từ trường ngoài
- μ_0 là độ từ thẩm của chân không

Trong hệ Gauss :

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M} \quad (\text{Hệ CGS}) \quad (1.2)$$

Cảm ứng từ và hệ số từ thẩm là một nhân tố quan trọng cho ta biết các thông tin liên quan đến các loại vật liệu từ (thuận từ, nghịch từ...) và độ mạnh, yếu của các vật liệu từ riêng biệt.

Về bản chất, độ cảm từ χ là tỉ số giữa độ từ hóa và từ trường ngoài:

$$\chi = \mathbf{M} / \mathbf{H} \quad (1.3)$$

Độ từ thẩm của vật liệu μ cho bởi công thức:

$$\mu = \mathbf{B} / \mathbf{H} \quad (1.4)$$

Độ cảm từ và độ từ thẩm liên hệ nhau qua biểu thức:

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (\text{Hệ SI}) \quad (1.5)$$

$$\mu = 1 + 4\pi \chi \quad (\text{Hệ CGS}) \quad (1.6)$$

Trong nghiên cứu về tính chất từ, độ từ thẩm là thông số chính đặc trưng để mô tả các vật liệu từ tương ứng khi có từ trường ngoài. Do từ học liên quan đến hóa học, vật lý và khoa học vật liệu nên có hai hệ thống đơn vị được thừa nhận hiện nay .

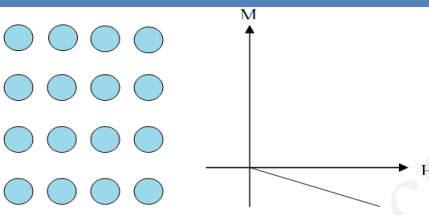
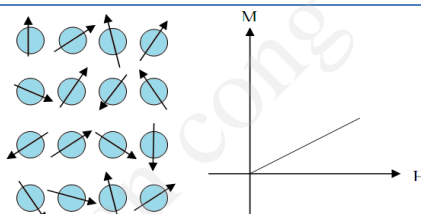
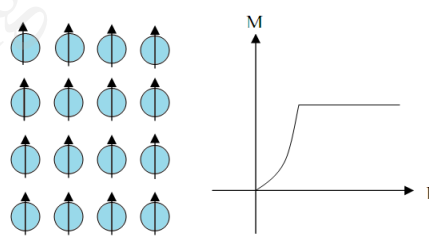
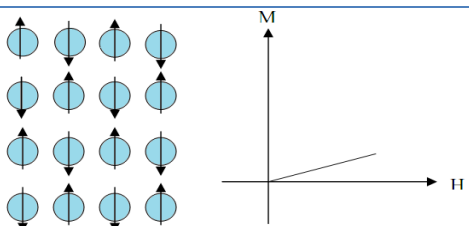
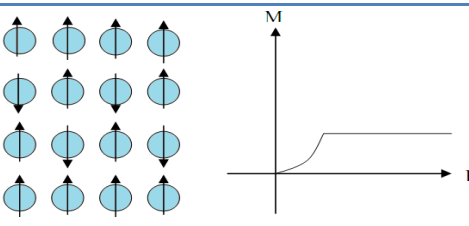
Bảng 1. Các đại lượng và đơn vị từ trong hệ đơn vị SI và CGS.

Đại lượng	Kí hiệu	Hệ đơn vị Gauss (CGS)	Hệ đơn vị SI	Các hệ số chuyển từ hệ CGS sang hệ SI
Cảm ứng từ	B	G	Tesla (T) Wb/m ²	10^{-4}
Từ trường	H	Oe	A/m	$10^3/4\pi$
Độ từ hoá	M	emu/g	A/m	10^3
Độ từ thẩm	M	Không thứ nguyên	H/m	$4\pi \times 10^7$
Độ cảm từ	X	emu/g.Oe	Không thứ nguyên	4π

1.2. Các loại vật liệu từ

Các loại vật liệu bị từ hóa nhiều hay ít trong từ trường ngoài được gọi là các vật liệu từ. Từ tính của chúng khác nhau tùy thuộc vào cấu trúc từ của chúng, được biểu hiện bởi đại lượng χ (độ cảm từ) nên ta phân loại chúng thành các vật liệu từ chính sau: nghịch từ, thuận từ, sắt từ, phản sắt từ, feri từ [1, 2, 3].

Bảng 2. Phân loại các loại vật liệu từ.

Loại vật liệu từ	Độ cảm từ (χ)	Sự sắp xếp các mômen từ nguyên tử	Ví dụ
Nghịch từ	Nhỏ và âm (cỡ 10^{-5})	 <p>Các nguyên tử không có mômen từ.</p>	Au ($\chi \sim 2,74.10^{-6}$) Cu ($\chi \sim 0,77.10^{-6}$)
Thuận từ	Nhỏ và dương (cỡ $10^{-3} \div 10^{-5}$)	 <p>Các nguyên tử có mômen từ định hướng tùy ý.</p>	β-Sn ($\chi \sim 0,19.10^{-6}$) Pt ($\chi \sim 21,04.10^{-6}$) Mn ($\chi \sim 66,10.10^{-6}$)
Sắt từ	Lớn và dương, là hàm theo từ trường ngoài, phụ thuộc vì cấu trúc (cỡ $10^2 \div 10^4$)	 <p>Các nguyên tử có mômen từ sắp xếp song song</p>	Fe ($\chi \sim 100000$)
Phản sắt từ	Nhỏ và dương (cỡ $10^{-3} \div 10^{-5}$)	 <p>Các nguyên tử có các mômen từ song song và đối song xen lẫn với nhau.</p>	Cr ($\chi \sim 3,6.10^{-6}$)
Feri từ	Lớn và dương, là hàm theo từ trường ngoài, phụ thuộc vì cấu trúc (cỡ $10^2 \div 10^4$)		Ba ($\chi \sim 3$)

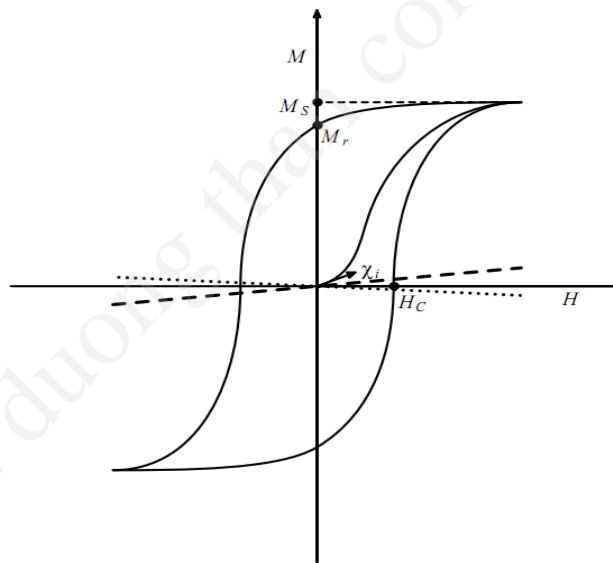
		Các nguyên tử có các mômen từ sắp xếp đối song.

1.3. Chu trình từ trễ và đường cong từ trễ

Ở trạng thái ban đầu, khi chưa có từ trường ngoài tác dụng, các mômen từ trong vật liệu được phân bố đều theo phương từ hóa dễ, năng lượng của mẫu ở trạng thái cực tiểu và tổng mômen từ của vật liệu bằng không.

Nếu ta áp một từ trường ngoài H tăng dần vào một khối vật liệu sắt từ, hoặc feri từ, vật liệu từ sẽ bị từ hóa, momen từ của mẫu từ tính phụ thuộc phi tuyến tính vào từ trường ngoài tác dụng. Khi từ hóa mẫu từ tính ở từ trường ngoài với cường độ H có độ lớn nhất định thì giá trị từ độ M được duy trì không đổi dù H tiếp tục tăng. Ta nói giá trị này là độ từ hóa bão hòa M_s . Sau đó giảm từ trường về không, ta có giá trị độ từ dư M_r . Tiếp tục ta áp một từ trường theo hướng ngược lại, M bằng không tại $H=H_C$. Đó là độ kháng từ H_C . Tiếp tục tăng từ trường (theo hướng ngược lại) và tăng theo chiều ban đầu. Ta thu được đường từ trễ khép kín. Hiện tượng mômen từ thay đổi không đồng bộ với từ trường ngoài tác dụng gọi là hiện tượng từ trễ.

Hiện tượng từ trễ của vật liệu sắt từ và feri từ có liên quan tới quá trình từ hóa không thuận nghịch. Một trong những nguyên nhân gây nên hiện tượng này là do việc ngăn cản sự dịch chuyển các vách đômen của cấu trúc đômen [1].



Hình 1. Đồ thị $M(H)$ của chất sắt từ (đường cong liền nét), chất phản sắt từ (đường chấm), chất thuận từ (đường nét đứt).

1.4. Bản chất đơn đômen và tính chất siêu thuận từ

Dưới nhiệt độ Curie, các chất sắt từ, feri từ có trật tự từ tự phát. Nghĩa là, các mômen từ định hướng song song (đối với chất sắt từ) và đối song song nhưng không bù trừ nhau (đối với chất feri từ). Thực tế cho thấy, các mômen từ tự phát chỉ tồn tại ở một vùng nhỏ nhất định của vật liệu từ. Ở trạng thái khử từ, moment từ ở các vùng nhỏ định hướng khác nhau (tùy theo vật liệu), tổng mômen từ của mẫu bằng không. Vùng nhỏ ấy được gọi là đômen từ (magnetic domain). Khái niệm này được Weiss đề xuất cách đây năm 1905.

Việc phân chia thành các đômen là để năng lượng của vật liệu (bao gồm năng lượng dị hướng từ, năng lượng tương tác trao đổi, năng lượng đàn hồi từ và đặc biệt là năng lượng trường khử từ) có giá trị cực tiểu. Tuy nhiên, sự phân chia đômen không thể tiếp tục vì lại xuất hiện một dạng năng lượng mới. Đó là vách ngăn cách các đômen với hướng các mômen từ ngược nhau. Vách ngăn cách dự trữ một năng

lượng gọi là năng lượng vách. Việc phân chia thành các đômen tiếp tục diễn ra cho đến khi năng lượng tạo nên các vách đômen không lớn hơn việc giảm năng lượng của mẫu.

Trong những hạt có kích thước đủ nhỏ thì sự phân chia thành đômen lại làm tăng năng lượng tự do của hệ. Vì vậy, khi kích thước hạt được thu nhỏ dần thì số lượng các đômen từ cũng giảm theo. Đến một giới hạn nào đó thì không còn thích hợp để tồn tại nhiều vách đômen nữa. Mỗi hạt là một đômen duy nhất, gọi là hạt đơn đômen. Lúc này, sự sắp xếp của các mômen từ khi có từ trường ngoài không còn bị cản trở bởi các vách đômen, nên thực hiện dễ dàng hơn.

Đường kính tới hạn của hạt (để không còn tồn tại nhiều vách đômen) được cho bởi công thức :

$$D_c = \frac{35(KA)^{1/2}}{\mu_0 M_s^2} \quad (1.7)$$

Với:

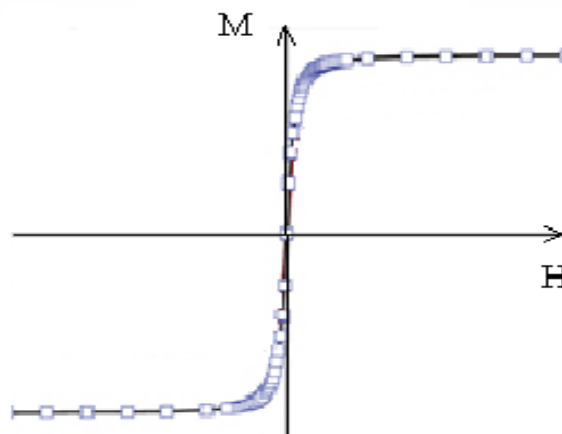
- D_c là đường kính tới hạn của hạt (m).
- K là mật độ năng lượng dị hướng từ ($J.m^{-3}$).
- A là mật độ năng lượng trao đổi ($J.m^{-3}$).
- μ_0 là độ từ thẩm chân không.
- M_s là độ từ hoá bão hoà ($A.m^{-1}$).

Một vật liệu sắt từ được cấu tạo bởi một hệ các hạt, các hạt này tương tác và liên kết với nhau. Giả sử nếu ta giảm dần kích thước các hạt thì năng lượng dị hướng (có xu hướng hướng véc tơ từ độ theo trục từ hóa dễ) KV (K là hằng số dị hướng, V là thể tích của mẫu) giảm dần, thì đến một lúc nào đó $KV \ll kT$, năng lượng nhiệt sẽ thắng năng lượng dị hướng và vật sẽ mang đặc trưng của một chất thuận từ.

Thông thường, lực liên kết bên trong vật liệu sắt từ làm cho các mômen từ trong nguyên tử sắp xếp song song với nhau, tạo nên một từ trường bên trong rất lớn. Đó cũng là điểm khác biệt giữa vật liệu sắt từ và vật liệu thuận từ. Khi nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ Curie (hay nhiệt độ Néel đối với vật liệu phản sắt từ), dao động nhiệt đủ lớn để thắng lại các lực liên kết bên trong, làm cho các mômen từ nguyên tử dao động tự do. Do đó không còn từ trường bên trong nữa, và vật liệu thể hiện tính thuận từ. Trong một vật liệu không đồng nhất, người ta có thể quan sát được cả tính sắt từ và thuận từ của các phân tử ở cùng một nhiệt độ, tức là xảy ra hiện tượng siêu thuận từ.

Vật siêu thuận từ là hiện tượng các vật liệu từ có biểu hiện tính thuận từ khi nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ Curie (hay nhiệt độ Néel). Hiện tượng này xảy ra ở các hạt có kích thước rất nhỏ, khi mà năng lượng cần để thay đổi hướng của các mômen từ nhỏ hơn năng lượng dao động nhiệt. Năng lượng cần để thay đổi hướng của các mômen từ trong tinh thể gọi là năng lượng dị hướng của tinh thể và phụ thuộc vào tính chất của vật liệu cũng như kích thước của tinh thể. Kích thước của tinh thể giảm thì năng lượng đó cũng giảm. Hai đặc trưng cơ bản của các chất siêu thuận từ là:

- Đường cong từ hóa không bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ.
- Không có hiện tượng từ trễ, có nghĩa là lực kháng từ H_C bằng 0.



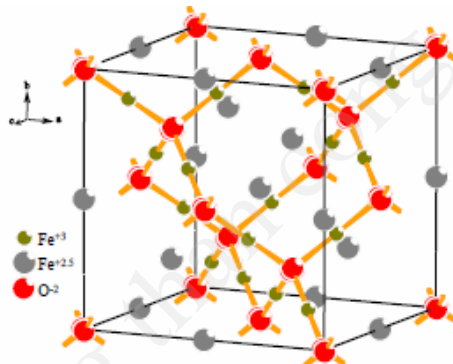
Hình 2. Đường cong từ hóa của vật liệu siêu thuận từ.

Đối với vật liệu siêu thuận từ, từ dư và lực kháng từ bằng không, và có tính chất như vật liệu thuận từ, nhưng chúng lại nhạy với từ trường hơn, có từ độ lớn như của chất sắt từ. Điều đó có nghĩa là, vật liệu sẽ hưởng ứng dưới tác động của từ trường ngoài nhưng khi ngừng tác động của từ trường ngoài, vật liệu sẽ không còn từ tính nữa, đây là một đặc điểm rất quan trọng khi dùng vật liệu này cho các ứng dụng y sinh học [2,5,7].

2. Ôxit Sắt

2.1. Các dạng tinh thể của sắt ôxit

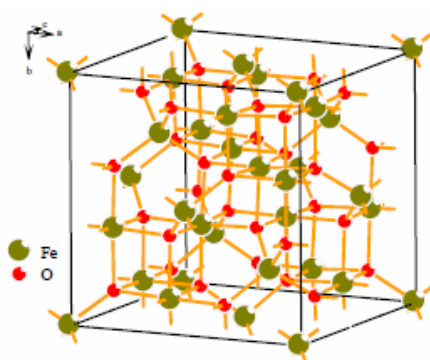
Ở nhiệt độ phòng các tinh thể khối magnetite Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) có cấu trúc spinen đảo, trong đó các nguyên tử ôxi tạo thành mạng tinh thể lập phương tâm mặt bó chặt với các nguyên tử sắt, chiếm lĩnh các vị trí nút ngoài. Mỗi spinen lập phương chứa tám phân tử ôxi, được gọi là một vị trí A, đặc trưng bởi khối tứ diện và vị trí B là khối bát diện đều có sự kết hợp của các ôxi xung quanh các ion Fe. Các vị trí A là Fe^{3+} và các vị trí B là số lượng bằng nhau của Fe^{2+} và Fe^{3+} . Dưới nhiệt độ 851K Fe_3O_4 là chất feri từ. Ở nhiệt độ phòng Fe_3O_4 rất dễ bị ôxi hóa chuyển pha thành maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) hoặc khi được nung ở nhiệt độ khoảng 270°C thì hầu như Fe_3O_4 đã chuyển thành $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hoàn toàn.



Hình 1. Cấu trúc tinh thể của Fe_3O_4 .

Fe_2O_3 có 4 pha chính: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, trong đó, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ là hai pha tồn tại trong tự nhiên, còn hai pha $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chỉ mới được tìm thấy trong phòng thí nghiệm.

Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) là chất feri từ, cấu trúc spinen tương tự như Fe_3O_4 nhưng không có các ion hóa trị 2, là một pha không bền nên khi nung ở $400\div 800^\circ\text{C}$ sẽ dễ dàng chuyển thành biến thể $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (biến đổi này không thuận nghịch vì $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ là pha bền vững). Moment từ bão hòa của $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dạng hạt nhỏ thì cỡ 350 gauss.

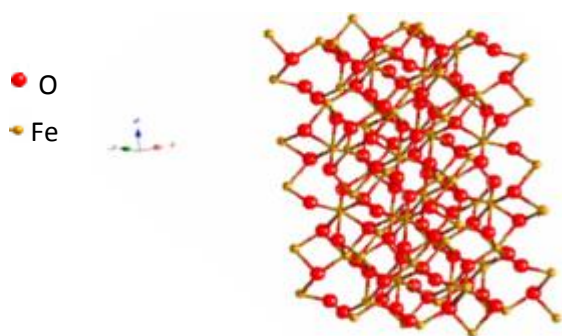


Hình 2. Cấu trúc tinh thể của $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Pha $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và Fe_3O_4 tuy có cấu trúc tinh thể giống nhau nhưng giữa chúng vẫn có khác biệt. Sự khác biệt cơ bản giữa $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và Fe_3O_4 ở sự không xuất hiện của Fe (II) trong $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và sự xuất

hiện của các chỗ trống tại vị trí cation trong $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ làm giảm đi tính đối xứng. Bán kính ion của Fe (II) lớn hơn của Fe (III) dẫn đến liên kết Fe (II) — O dài và yếu hơn liên kết Fe(III) — O.

Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) có tính phản sắt từ ở nhiệt độ dưới nhiệt độ Néel (955K) (từ tính rất yếu M_s cỡ vài gauss), có cấu trúc tinh thể giống khoáng côrundum là cấu trúc trục thoi, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ là ôxít sắt ổn định nhất.

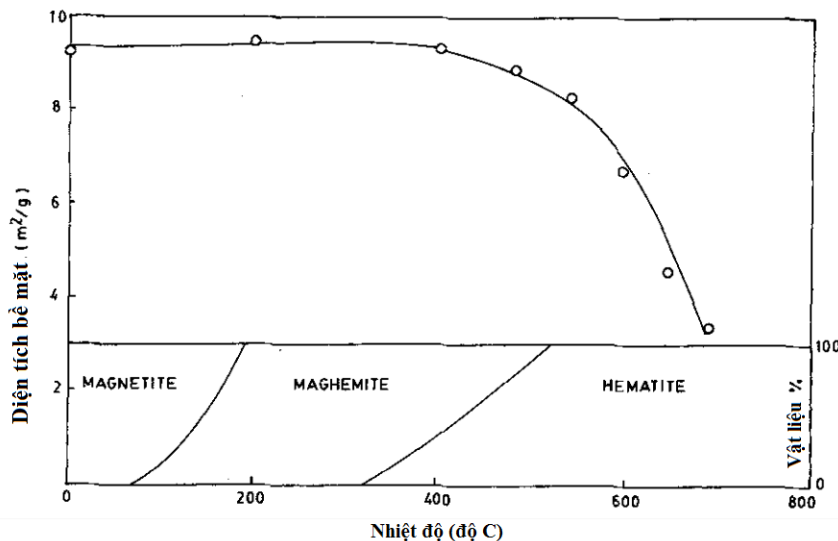


Hình 3. Cấu trúc tinh thể của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.2. Khảo sát pha maghemite biến đổi thành pha hematite

Pha maghemite có thể biến đổi thành hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pha bền vững) khi thiêu kết ở điều kiện môi trường nhiệt độ thích hợp. Cụ thể, quá trình này được khảo sát bởi S.P Sidhu và các cộng sự và tóm tắt lại như sau:

- Chuẩn bị hạt nano magnetite tinh khiết bằng phương pháp kết tủa sau đó nung theo nhiệt độ tăng dần và khảo sát sự biến đổi pha sang maghemite và hematite (hình 4).
- Nếu thiêu kết maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tinh khiết trong khoảng $250\text{-}300^\circ\text{C}$ (trong năm ngày) thì không có biến đổi pha xảy ra.
- Nếu thiêu kết maghemite trong khoảng từ 320°C đến 450°C thì chuyển đổi pha rất chậm (10% mẫu bột biến thành $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ khi thiêu kết trong một tuần).
- Nếu thiêu kết ở 500°C phản ứng chuyển pha xảy ra nhanh (70-90% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thành $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chỉ trong một tiếng), để phản ứng chuyển pha xảy ra hoàn toàn cần lâu hơn ba tiếng (nhưng ta cần thời gian lâu hơn đối với maghemite không tinh khiết). Trong quá trình biến đổi từ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thành $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thì không có sản phẩm trung gian.



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên diện tích bề mặt và sự biến đổi pha của oxit sắt. Mỗi mẫu được chuẩn bị từ magnetite tinh khiết và mỗi khi nung thì được ủ trong 3 giờ.

2.3. Sơ lược về sự ứng dụng của nanô từ tính trong y-sinh học

Ứng dụng của nanô từ tính trong y-sinh học có thể phân làm hai nhóm tùy thuộc vào ứng dụng của chúng bên trong (in-vivo) hay bên ngoài (in-vitro) cơ thể.

Ứng dụng bên trong cơ thể có thể phân loại thành:

- Ứng dụng để chữa bệnh: tăng thân nhiệt cục bộ, dẫn truyền thuốc.
- Ứng dụng để chẩn đoán bệnh: ảnh cộng hưởng từ hạt nhân.

Ứng dụng bên ngoài cơ thể chủ yếu là chẩn đoán bệnh: phân tách và chọn lọc tế bào...

Các hạt nanô được ứng dụng trong y sinh học thường có kích thước 1-100 nm, vì ở kích thước đó chúng có thể so sánh được với kích thước của tế bào (10-100 nm), virus (20-450 nm), protein (5-50 nm), gen (2 nm rộng và 10-100 nm chiều dài). Với kích thước nhỏ bé, cộng với việc “ngụy trang” giống như các thực thể sinh học khác và có thể thâm nhập vào các tế bào hoặc virus. Bên cạnh đó, chúng có ưu điểm quan trọng là có diện tích bề mặt hiệu dụng lớn (để gắn các chất liên kết), tốc độ lắng đọng thấp (độ ổn định cao) và cải thiện sự khuếch tán vào các mô, phù hợp với thực thể sinh học mà chúng ta quan tâm. Và các hạt nano phải có tính siêu thuận từ để đảo từ nhanh, có từ độ lớn để dễ thao tác bằng từ trường ngoài, có sự cộng hưởng tương ứng với từ trường ngoài xoay chiều đủ để gia nhiệt.

Tùy vào những ứng dụng cụ thể của hạt nanô trong y sinh học mà chúng có thêm những yêu cầu khác nhau, như ứng dụng trong in-vivo, các hạt nanô phải không độc, không bị hệ miễn dịch đào thải ra ngoài, có kích thước đủ nhỏ để tham gia vào chuyển động tuần hoàn sau khi tiêu qua các hệ mao dẫn của cơ thể và mô, tránh tắc nghẽn mạch... Đối với ứng dụng in-vitro, kích thước hạt không đòi hỏi khắt khe như ứng dụng in-vivo, do đó, các hạt tổ hợp chứa các hạt nanô siêu thuận từ phân bố trên nền nghịch từ có thời gian lắng đọng lớn đều có thể sử dụng được. Dù là lĩnh vực ứng dụng nào thì phương pháp chế tạo hạt nanô sắt từ đóng một vai trò quan trọng, trong đó xác định kích thước, hình dạng hạt, phân bố kích thước hạt, hoá học bề mặt và cả tính chất từ của hạt là các yếu tố được quan tâm [2].

Ứng dụng hạt nanô ôxit sắt từ đang được nghiên cứu sôi nổi và có triển vọng phát triển đó là phân tách tế bào (magnetic cell separation), dẫn truyền thuốc (drug delivery), thân nhiệt cao cục bộ (hyperthermia), tăng độ sắc nét hình ảnh trong cộng hưởng từ hạt nhân (MRI contrast enhancement). Ứng dụng trong dẫn truyền thuốc cụ thể như sau:

Hạt nanô từ tính thường được sử dụng là ôxit sắt (Fe_3O_4 , magnetite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) được bao phủ bởi hợp chất cao phân tử có tính tương thích sinh học như polyvinyl acetate (PVA), dextran, chitosan, silica, polylactic-co-glycolic acid (PLGA). Khi đó, hạt nanô có tác dụng như một hạt mang, và lớp phủ là chất mang. Chất mang ngoài đặc tính là chất tương thích sinh học còn có tính hoạt hoá bề mặt để dễ dàng gắn kết với các phân tử như nhóm chức carboxyl, biotin, avidin, carbodiimide...

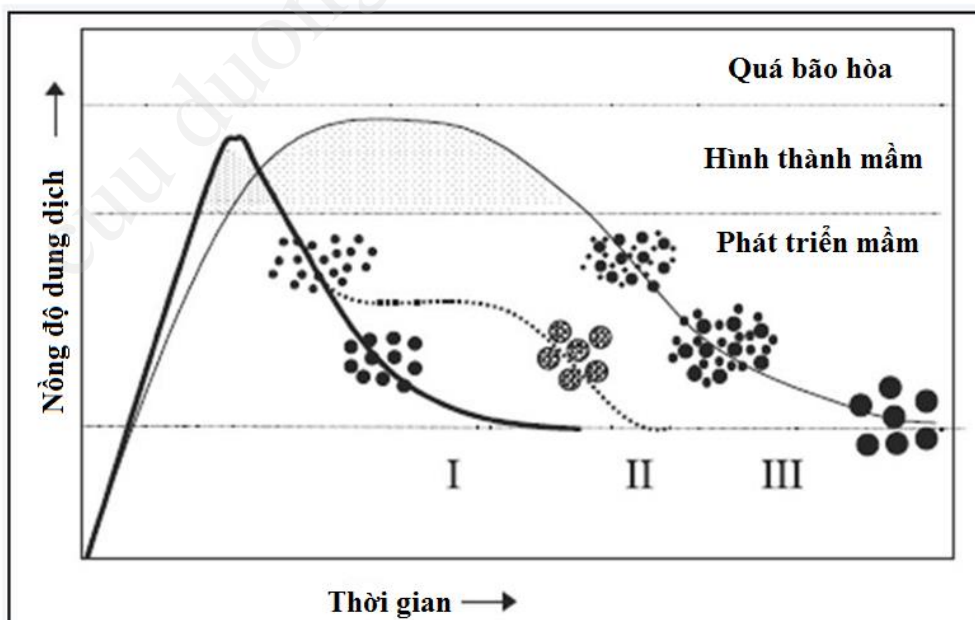
Về kích thước, các hạt phải đủ nhỏ để tránh tắc nghẽn ở các mao mạch nhỏ, nơi mà chỉ rộng vài micromet. Cho nên những hạt có kích thước micromet hoạt động hiệu quả hơn trong hệ tuần hoàn đặc biệt là ở mạch máu lớn và các động mạch. Nhưng để dẫn truyền đến các vị trí khác như não, vì mạch cần hạt nano có kích thước 10-20 nm. Hơn nữa, để di chuyển sâu vào trong hệ tuần hoàn cần các hạt phải nhỏ hơn 100 nm để thoát khỏi sự bảo vệ của màng lưới nội mô.

Tổ hợp thuốc/hạt khi đến vị trí cần thiết thì quá trình nhả thuốc diễn ra nhờ tính chất sinh lý học của các tế bào ung thư gây ra như độ pH... Tuy nhiên, ta có thể chủ động điều khiển quá trình nhả thuốc từ xa theo hai cách :

- Gói tổ hợp thuốc/hạt trong một lớp mỡ lipid. Dưới tác dụng của từ trường xoay chiều, hạt nóng lên, mở lớp vỏ bọc, giải phóng thuốc.
- Các hạt nano từ có hiệu ứng từ giảo. Khi đặt trong từ trường xoay chiều, vật liệu bị ứng suất, vỏ bọc thuốc bị vỡ ra .

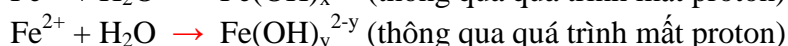
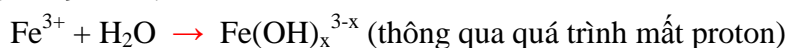
3. Phương pháp đồng kết tủa

Phương pháp đồng kết tủa là phương pháp đã lâu đời và đơn giản bởi vì nó không yêu cầu phương tiện chuyên biệt nào. Chất tạo phản ứng là các muối vô cơ như FeCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , ... được hòa tan trong môi trường nước, sau đó được cho phản ứng với dung dịch bazơ hydroxit như KOH, NaOH, NH_4OH , ... để tạo kết tủa. Hạt nano hình thành có kích thước khoảng 2-30nm. Ta có thể điều khiển kích thước hạt bằng việc thay đổi độ pH, thay đổi lượng nước, nồng độ dung dịch muối ban đầu, nhiệt độ trong lúc chế tạo [12]. Để thu được hạt có độ đồng nhất cao, ta cần phân tách thành hai giai đoạn hình thành mầm và phát triển mầm. Quá trình tạo mầm được đặc trưng bởi sự tăng nồng độ của chất đến gần nồng độ bão hòa tới hạn. Trong quá trình phát triển mầm, nồng độ của dung dịch giảm. Có ba cơ chế phát triển mầm (hình 2.1) đó là: hạt đồng nhất phát triển nhờ sự khuếch tán (đường cong I), hạt đồng nhất phát triển do sự kết hợp các phần tử nhỏ lại với nhau (đường cong II), hạt đồng nhất nhận được do sự kết hợp của nhiều mầm (đường cong III).



Hình 2.1. Cơ chế hình thành các hạt nano. Ba cơ chế phát triển mầm.

Cơ chế tổng hợp hạt nano $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ như sau: với tỉ phần mol $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$ trong môi trường kiềm có pH = 9 – 14 .



$\text{Fe(OH)}_x^{3-x} + \text{Fe(OH)}_y^{2-y} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (thông qua quá trình oxi hóa và dehydride hóa)

Tổng hợp các phản ứng trên chúng ta có phương trình sau:



Magnetite dễ bị oxi hoá trong không khí thành maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) theo phương trình:



Ở nhiệt độ cao, maghemite bị oxi hoá thành hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Mặc dù đồng kết tủa là phương pháp đơn giản nhưng khi các hạt hình thành chúng kết tụ rất mạnh.

B. Thực hành:

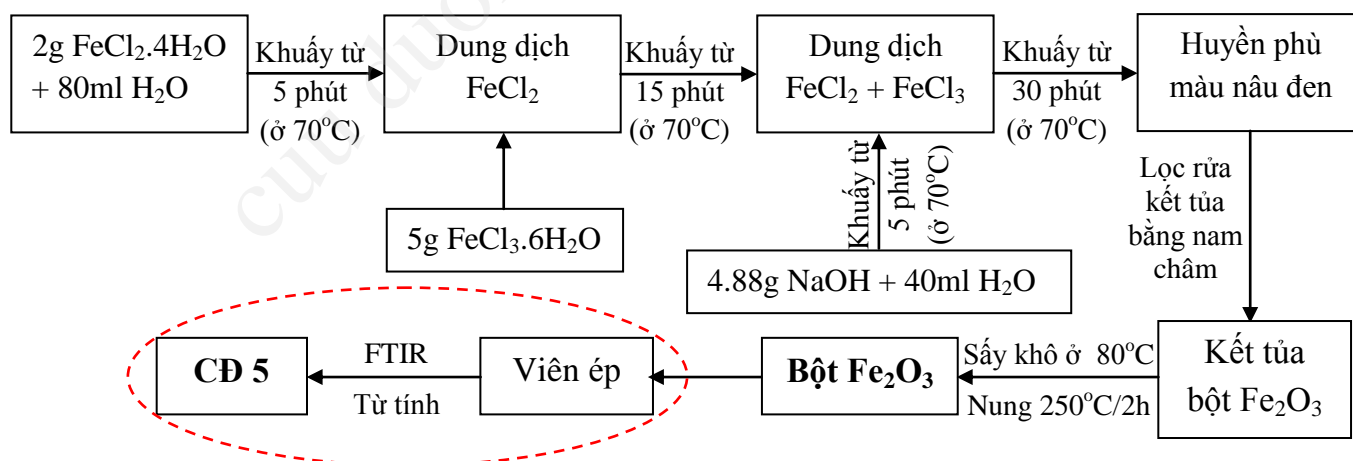
1. Thiết bị và dụng cụ thí nghiệm:

STT	Tên	Số lượng	Ghi chú
1	Cân điện tử 5 số lẻ	1	2 nhóm dùng chung
2	Máy khuấy từ	2	1 cái dùng chung
3	Máy khuấy cơ	1	2 nhóm dùng chung
4	Tủ sấy 200°C	1	2 nhóm dùng chung
5	Nam châm	1	2 nhóm dùng chung
6	Cốc thủy tinh 250ml	1	
7	Cốc thủy tinh 50ml	3	
8	Ống nhỏ giọt	1	
9	Thìa 2 đầu	2	
10	Cá từ 3.5 cm	2	
11	Giấy cân		
12	Giấy quỳ		
13			

2. Hóa chất:

STT	Tên	Số lượng lí thuyết	Số lượng thực tế
1	Muối sắt II: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2g	
2	Muối sắt III: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5g	
3	NaOH	4.88g	
4	Nước cất	80ml+40ml	

3. Quy trình:



4. Các bước thực hiện:

Vào Phòng thí nghiệm trước giờ quy định 15 phút để chuẩn bị thiết bị và dụng cụ thí nghiệm.

1. Khởi động cân điện tử: cắm điện trước khi cân 15 phút.
2. Nhận dụng cụ, rửa và sấy khô dụng cụ thí nghiệm.
3. Sử dụng giấy cân để cân 2 muối sắt II và sắt III theo tỉ lệ mol 1:2 với khối lượng tương ứng đã cho trong quy trình.
4. Cho muối sắt II vào nước cất (lượng nước cất được cho theo quy trình) → dung dịch muối sắt II.
5. Khuấy từ dung dịch muối sắt II có gia nhiệt (70°C). Sau 5 phút, cho muối sắt III vào và tiếp tục khuấy từ ở 70°C . Sau 15 phút, nhỏ từ từ dung dịch NaOH (*dd NaOH được chuẩn bị trước đó: cân 4.88g NaOH + 40ml H_2O , khuấy từ 5 phút*) vào dung dịch hai muối. Tiếp tục khuấy từ ở 70°C trong 30 phút để tạo kết tủa.
6. Lọc rửa kết tủa với nước cất và thu hạt bằng nam châm (*thực hiện 3 lần*).
7. Kết thúc thí nghiệm, rửa dụng cụ thí nghiệm và dọn vệ sinh khu vực làm thí nghiệm.

Lưu ý: Kết tủa sau khi lọc rửa được sấy khô và nung 300°C trong 2 giờ để thu được bột $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sau đó, mẫu hạt sẽ được tiến hành chụp phổ FTIR, đo từ tính.

C. Báo cáo kết quả:

1. Lý do lựa chọn phương pháp đồng kết tủa? Cơ chế tạo hạt như thế nào (viết phương trình phản ứng)?
2. Nêu các phương pháp phân tích kích thước hạt nano, bao gồm: tên phương pháp, cơ sở của phương pháp và ứng dụng (dạng tóm tắt) của phương pháp trong vật liệu nano, màng mỏng?
3. Trình bày kết quả FTIR thu được.