

TỔNG HỢP VẬT LIỆU CẤU TRÚC TRẬT TỰ Fe_3O_4 HÌNH BÔNG HOA BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Hồ Văn Minh Hải*, Nguyễn Thị Thảo Uyên, Đặng Xuân Tín,
Lê Thị Hòa, Nguyễn Đức Vũ Quyền

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

* Email: hvmhai@hueuni.edu.vn

Ngày nhận bài: 9/5/2023; ngày hoàn thành phản biện: 29/5/2023; ngày duyệt đăng: 4/12/2023

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu cấu trúc trật tự Fe_3O_4 hình bông hoa được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với sự hỗ trợ của hệ dung môi glycerol/nước (tỉ lệ thể tích 1:7) đóng vai trò làm chất tạo khuôn định hướng cho sự phát triển cấu trúc của vật liệu. Cơ chế hình thành vật liệu Fe_3O_4 đã được chứng minh, thông qua việc điều khiển thông số thời gian phản ứng thủy nhiệt. Các tính chất lý hóa của vật liệu nghiên cứu được đặc trưng bằng các phương pháp hiện đại như nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại Fourier (FT-IR), hiển vi điện tử quét (SEM), phương pháp hấp phụ và khử hấp phụ N_2 (BET). Kết quả cho thấy, vật liệu Fe_3O_4 hình bông hoa có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt cao.

Từ khóa: Phương pháp thủy nhiệt, Fe_3O_4 , cấu trúc trật tự, hình thái bông hoa.

1. MỞ ĐẦU

Trong những thập kỷ vừa qua, việc nghiên cứu, phát triển và ứng dụng vật liệu nano đã nhận được nhiều sự chú ý của các nhà khoa học trong nước và trên thế giới, xuất phát từ những tính chất đặc biệt của chúng so với vật liệu dạng khối [1]. Những nỗ lực gần đây đang tập trung nghiên cứu các dạng cấu trúc nano của các oxit kim loại bán dẫn nhằm khai thác các đặc tính lý hóa của chúng [2][3]. Vật liệu Fe_3O_4 , một dạng oxit kim loại bán dẫn điển hình, đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu đặc biệt trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ, xúc tác, cảm biến điện hóa, y sinh, do tính tương thích sinh học cao, sự ổn định tốt và độc tính thấp. Sự đa dạng hình thái của vật liệu Fe_3O_4 đã được thiết kế và tổng hợp bằng nhiều phương pháp. Saha và Viswanatha [4] đã tổng hợp vật liệu Fe_3O_4 bằng cách phân hủy tiền chất sắt axetat. Ren và các cộng sự [5] đã tổng hợp Fe_3O_4 dạng thanh bằng phương pháp thủy phân. Zhang và cộng sự [6] đã thu được Fe_3O_4 dạng sợi sử dụng phương pháp oxy hóa kết hợp với phương pháp kết tủa. Các tấm nano Fe_3O_4 cũng được tổng hợp thành công bằng phương pháp dung

nhật [7]. Trong số các hình thái khác nhau của Fe_3O_4 , dạng vật liệu có cấu trúc trật tự được xây dựng từ các nano cơ sở thấp chiều sở hữu diện tích bề mặt lớn, độ xốp cao có thể cung cấp nhiều tâm hoạt động giúp tăng cường khả năng hấp phụ và xúc tác. Vì vậy, chúng đã nhận được nhiều sự quan tâm chú ý trong các lĩnh vực như hấp phụ, xúc tác và cảm biến điện hóa [8][9][10].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu cấu trúc trật tự Fe_3O_4 dạng bông hoa. Vật liệu Fe_3O_4 đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Ảnh hưởng thời gian phản ứng thủy nhiệt đến hình thái của vật liệu Fe_3O_4 đã được nghiên cứu. Các đặc trưng của vật liệu Fe_3O_4 như hình thái học, thành phần pha, tính chất xốp được nghiên cứu chi tiết bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phương pháp hấp phụ và khử hấp phụ N_2 (BET).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Ferrous (II) sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) và glycerol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) được mua từ Công ty Merck (Đức).

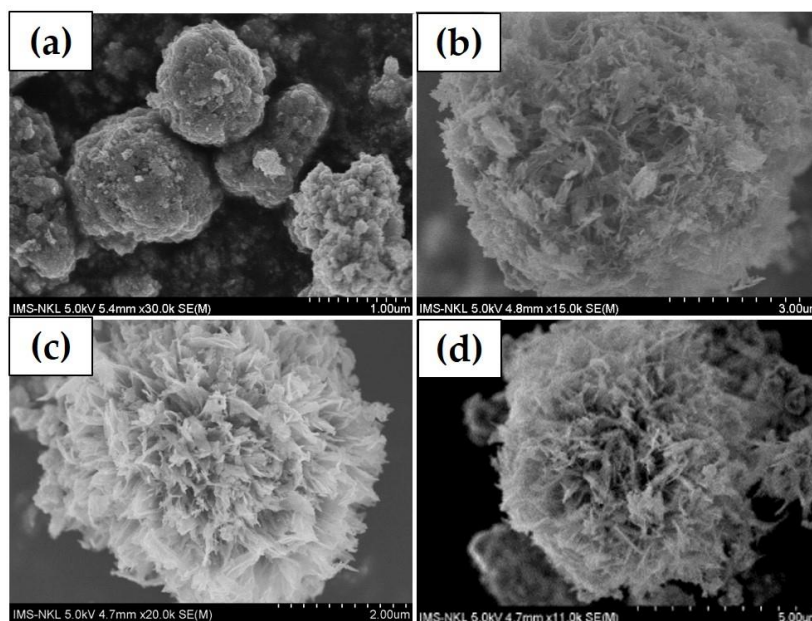
2.2. Thiết bị

Nghiên cứu hình thái vật liệu Fe_3O_4 được thực hiện bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) với thiết bị SEM JMS-5300LV (Nhật Bản) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) với thiết bị JEOL-2100F. Phổ hồng ngoại Fourier (FT-IR) được ghi với thiết bị Shimadzu IR Prestige-21 (Nhật Bản). Ghi lại nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị D8 Advance – Bruker (Đức) với nhiễu xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1514 \text{ nm}$). Tính chất xốp được đặc trưng bằng phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ (BET), thực hiện ở thiết bị Micromeritics 2020.

2.3. Tổng hợp vật liệu Fe_3O_4

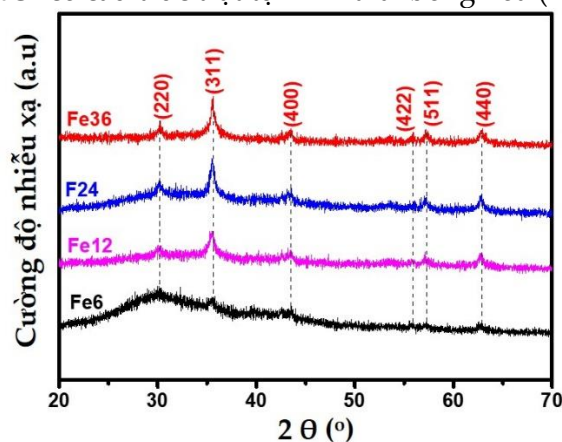
Vật liệu cấu trúc trật tự Fe_3O_4 dạng bông hoa được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [11]. Đầu tiên, phân tán 0,12 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ trong hỗn hợp dung môi gồm 5 mL glycerol và 35 mL nước cất 1 lần. Sau đó, hỗn hợp được khuấy từ trong khoảng 2 giờ ở nhiệt độ thường để tạo thành dung dịch đồng nhất. Dung dịch tạo thành được đưa vào bình Teflon, đặt trong autoclave và tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ 120 °C với các thời gian phản ứng thủy nhiệt lần lượt là 6, 12, 36, 48 giờ. Sau khi thủy nhiệt, lấy bình Teflon ra để nguội đến nhiệt độ phòng, chất rắn màu nâu được lọc, rửa bằng nước cất 3 lần và rượu ethanol 3 lần. Cuối cùng, tiến hành sấy các sản phẩm ở 80 °C trong 24 giờ ta thu được các vật liệu Fe_3O_4 . Các vật liệu Fe_3O_4 được thủy nhiệt ở các thời gian phản ứng khác nhau được ký hiệu lần lượt là F6, F24, F36, F48.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



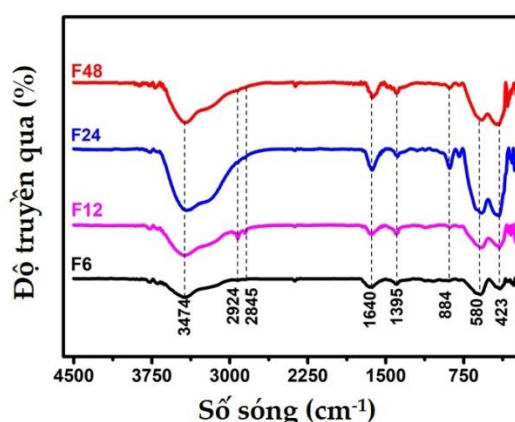
Hình 1. Ảnh SEM của Fe_3O_4 dạng bông hoa tại các thời gian thủy nhiệt: 6 giờ (a), 12 giờ (b), 36 giờ (c) và 48 giờ (d).

Quá trình phát triển hình thái của vật liệu Fe_3O_4 tổng hợp ở các điều kiện thủy nhiệt khác nhau được quan sát bằng SEM (hình 1). Kết quả hình thái vật liệu Fe_3O_4 thủy nhiệt ở 6 giờ thu được cho thấy chúng được tạo thành từ các hạt nano sơ cấp dạng cầu và các hạt này kết nối với nhau tạo thành cấu trúc trật tự dạng vi cầu với kích thước 1–2 μm , (hình 1a). Khi thời gian thủy nhiệt đạt 12 giờ, bề mặt của Fe_3O_4 trở nên thô ráp hơn, đồng thời các hạt nano sơ cấp hình cầu phát triển thành dạng thanh (hình 1b). Sau đó, tiếp tục phát triển thành dạng tấm khi thời gian thủy nhiệt tăng đến 36 và 48 giờ, kết quả kích thước vật liệu Fe_3O_4 tăng đến 5–7 μm . Đồng thời, các hạt nano dạng tấm đan xen với nhau tạo thành Fe_3O_4 có cấu trúc trật tự hình thái bông hoa (Hình 1c và d).



Hình 2. Giản đồ XRD của Fe_3O_4 dạng bông hoa được tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt: 6 giờ, 12 giờ, 36 giờ và 48 giờ tương ứng với mẫu Fe6, F12, F24 và F36..

Sự phát triển cấu trúc tinh thể của Fe_3O_4 dạng bông hoa được xác định bằng phổ XRD và kết quả được trình bày ở hình 2. Trong giai đoạn đầu của quá trình tổng hợp (6 giờ), các peak nhiễu xạ của Fe_3O_4 được thủy nhiệt ở các thời gian tương ứng đã xuất hiện với cường độ tương đối thấp. Điều này cho thấy các tiền chất $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ban đầu được thủy phân và phát triển thành các nano cơ sở oxit sắt trong thời gian đầu của phản ứng. Khi tiếp tục kéo dài thời gian thủy nhiệt từ 24 đến 48 giờ, những peak nhiễu xạ với cường độ cao đã được quan sát ở $2\theta = 30.2, 35.5, 43.5, 55.8, 57.1$ và 62.3° tương ứng với các chỉ số Miller của mặt phẳng tinh thể của Fe_3O_4 là (220), (331), (400), (422), (511) và (440) (JCPDS số 85-1436) [12][13]. Kết quả này chứng minh rằng cấu trúc vật liệu của Fe_3O_4 phát triển liên tục trong quá trình thủy nhiệt.

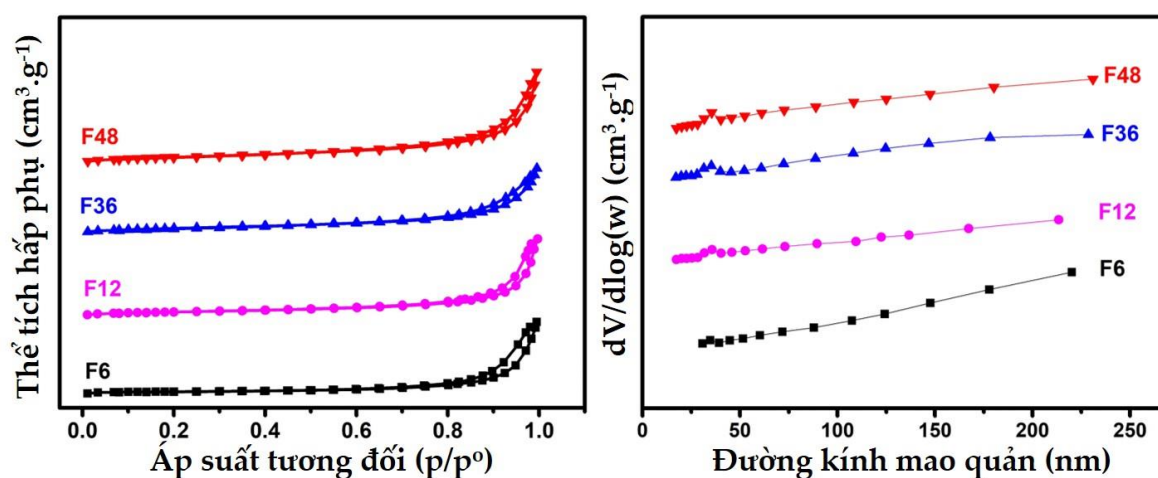


Hình 3. Phổ FT-IR của Fe_3O_4 dạng bông hoa được tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt: 6 giờ, 12 giờ, 36 giờ và 48 giờ tương ứng với mẫu Fe6, F12, F24 và F36.

Hình 3 trình bày phổ FT-IR của Fe_3O_4 dạng bông hoa được tổng hợp ở các thời gian khác nhau. Kết quả cho thấy hình dạng quang phổ của các vật liệu Fe_x ($x=6, 12, 36, 48$) đồng nhất cao, chứng tỏ cấu trúc Fe_3O_4 đã được hình thành trong thời gian đầu của quá trình thủy nhiệt. Vân phổ rộng ở 3474 cm^{-1} được quy cho dao động thẳng của nhóm O-H. Những peak hấp thụ trong dãy sóng từ $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ đại diện cho dao động thẳng của liên kết C-H trong nhóm CH_2 [14]. Peak hấp thụ ở 1640 cm^{-1} được gán cho dao động uốn cong của các phân tử H_2O hấp phụ. Đáng chú ý, quan sát các phổ của vật liệu Fe_3O_4 cho thấy những peak hấp thụ ở các số sóng 1395 và 884 cm^{-1} đại diện cho dao động của những liên kết C-C và C-O của các thành phần hữu cơ. Điều này được giải thích bởi sự tồn tại của phức Fe-glycerol trong cấu trúc của Fe_3O_4 [15]. Hợp chất phức này vẫn duy trì sau quá trình rửa bằng nước loại ion và rượu ethanol. Quan sát phổ FT-IR cho thấy những peak ở số sóng 600 và 423 cm^{-1} đại diện cho dao động thẳng của liên kết Fe-O ở các tâm bát diện và tứ diện [16].

Bảng 1. Thông số cấu trúc xốp của vật Fe_3O_4 dạng bông hoa được tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt khác nhau.

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Kích thước trung bình của mao quản (nm)	Thể tích riêng của mao quản ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
F6	69,9	21,0	0,47
F12	93,5	17,8	0,50
F36	142,3	13,3	0,55
F48	148,1	12,9	0,56

**Hình 4.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của vật liệu Fe_3O_4

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 được ứng dụng để khảo sát cấu trúc xốp của vật liệu Fe_3O_4 dạng bông hoa ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau (Bảng 1 và Hình 4). Dựa trên phân loại của IUPAC, hình dáng các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ của Fe_3O_4 thuộc loại IV, kích thước mao quản trung bình [17]. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của Fe_3O_4 tăng mạnh từ 69,9 đến 142,3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ khi tăng thời gian thủy nhiệt từ 6 giờ đến 36 giờ. Tuy nhiên, khi thời gian thủy nhiệt tăng từ 36 giờ đến 48 giờ thì S_{BET} tăng không đáng kể, đạt 148,1 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ở thời gian thủy nhiệt là 48 giờ. Ngoài ra, đường kính mao quản tăng nhẹ khi quan sát vật liệu F_x ($x=6, 12, 36, 48$). Hiện tượng này được giải thích bởi sự phát triển hình thái của các hạt nano cơ sở từ dạng cầu đến dạng thanh và cuối cùng dạng tấm. Trong quá trình thủy nhiệt, sự phát triển tinh thể của các hạt nano cơ sở làm giảm quá trình kết tụ và giúp tăng diện tích bề mặt của vật liệu. Kết quả cho thấy diện tích bề mặt của vật liệu Fe_3O_4 có sự sai khác không đáng kể ở thời gian thủy nhiệt là 36 đến 48 giờ.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu cấu trúc trật tự Fe_3O_4 bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả cho thấy, thời gian phản ứng thủy nhiệt đóng vai trò quan trọng trong quá trình hình thành cấu trúc, hình thái của vật liệu. Phân tích đặc trưng cho thấy, vật liệu thu được có hình thái bông hoa, cấu trúc thứ bậc và sắp xếp có trật tự, kích thước hạt đồng đều với diện tích bề mặt khá lớn, đạt $148,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ở thời gian thủy nhiệt là 48 giờ

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được hỗ trợ bởi Đại học Huế, Mã số: DHH2022-01-199. Tác giả chính được tài trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số [VINIF.2022.TS034].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Spanhel, H. Weller, and A. Henglein (1987). Photochemistry of Semiconductor Colloids. 22. Electron Injection from Illuminated CdS into Attached TiO_2 and ZnO Particles. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109 (22), pp. 66.
- [2] H. C. Youn, S. Baral, and J. H. Fendler, (1988). Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed CdS and ZnS semiconductor particles. Preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation. *J. Phys. Chem.*, vol. 92 (22), pp. 6320–6327.
- [3] S. Kuriakose, V. Choudhary, B. Satpati, and S. Mohapatra, (2014). Facile synthesis of Ag-ZnO hybrid nanospindles for highly efficient photocatalytic degradation of methyl orange. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16 (33), pp. 17560–17568.
- [4] A. Saha and R. Viswanatha, (2016). Magnetism at the interface of magnetic Oxide and Nonmagnetic Semiconductor Quantum Dots. *ACS Nano*, vol. 11 (3), pp. 3347–3354.
- [5] X. Ren *et al.*, (2016). An effective way to increase the high-frequency permeability of Fe_3O_4 nanorods. *Nanoscale*, vol. 8 (26), pp. 12910–12916.
- [6] H. Zhang, J. Zhao, and X. Ou (2017). Facile synthesis of Fe_3O_4 nanowires at low temperature (80°C) without autoclaves and their electromagnetic performance. *Mater. Lett.*, vol. 209, pp. 48–51.
- [7] Q. Zhang, R. Chen, J. Gong, M. Yuan, and L. Chen, (2013). Single-crystalline Fe_3O_4 nanosheets: Facile sonochemical synthesis, evaluation and magnetic properties. *J. Alloys Compd.*, vol. 577, pp. 528–532.
- [8] Y. Bhattacharjee and S. Bose, (2021). Core-Shell Nanomaterials for Microwave Absorption and Electromagnetic Interference Shielding: A Review. *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 4 (2), pp. 949–972.

- [9] R. Karthik *et al.*, (2016). Green synthesized gold nanoparticles decorated graphene oxide for sensitive determination of chloramphenicol in milk, powdered milk, honey and eye drops. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 475, pp. 46–56.
- [10] Y. Zhao *et al.*, (2016). Controlled synthesis and photocatalysis of sea urchin-like $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanocomposites, " *Nanoscale*, vol. 8 (9), pp. 5313–5326.
- [11] B. Wang, J. S. Chen, H. Bin Wu, Z. Wang, and X. W. Lou, (2011). Quasiemulsion-templated formation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hollow spheres with enhanced lithium storage properties, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133 (43), pp. 17146–17148.
- [12] Y. Liu *et al.*, (2018). $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ binary nanocrystals: Facile synthesis with diverse structure evolution and highly efficient catalytic reduction with cyclability characteristics in 4-nitrophenol. *Powder Technol.*, vol. 338, pp. 26–35.
- [13] M. Abboud, S. Youssef, J. Podlecki, R. Habchi, G. Germanos, and A. Foucaran, (2015). Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles, synthesis and surface modification. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 39, pp. 641–648.
- [14] B. Wang, H. Bin Wu, L. Zhang, and X. W. Lou, (2013). Self-supported construction of uniform Fe_3O_4 hollow microspheres from nanoplate building blocks. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52 (15), pp. 4165–4168.
- [15] J. Lee, H. Lee, and B. Lim, (2018). Chemical transformation of iron alkoxide nanosheets to FeOOH nanoparticles for highly active and stable oxygen evolution electrocatalysts. *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 58, pp. 100–104.
- [16] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, and H. A. Khonakdar, (2018). Synthesis and characterization of novel Cu(II) complex coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles for catalytic performance. *J. Mol. Struct.*, vol. 1161 (li), pp. 453–463.
- [17] M. A. Subhan, P. Chandra Saha, M. M. Rahman, J. Ahmed, A. M. Asiri, and M. Al-Mamun, (2018). Fabrication of a 2,4-dinitrophenol sensor based on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}@\text{Ni}$ nanomaterials and studies on their antibacterial properties. *New J. Chem.*, vol. 42 (2), pp. 872–881.

SYNTHESIS OF FLOWER-LIKE Fe₃O₄ HIERARCHICAL STRUCTURE BY A HYDROTHERMAL METHOD

Ho Van Minh Hai*, Nguyen Thi Thao Uyen, Dang Xuan Tin,
Le Thi Hoa, Nguyen Duc Vu Quyen

University of Sciences, Hue University

* Email: hvmhai@hueuni.edu.vn

ABSTRACT

In this study, the flower-like hierarchical Fe₃O₄ structures were prepared by a hydrothermal method with the assistance of glycerol and deionized water. The generation mechanism of the flower-like hierarchical Fe₃O₄ structures was revealed through controlling the parameters of the hydrothermal reaction time. The physicochemical properties of as-synthesized Fe₃O₄ structures were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption/desorption isotherms (BET), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). It was found that the flower-like hierarchical Fe₃O₄ structures exhibited a high porosity and large specific surface area.

Keywords: Hydrothermal method, Fe₃O₄, hierarchical structures, flower-like morphology.



Nguyễn Thị Thảo Uyên sinh ngày 06/12/2000. Bà tốt nghiệp cử nhân Hóa học năm 2022 và đang theo học Thạc sĩ Hóa học tại Khoa Hóa học tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu nano.



Lê Thị Hòa sinh ngày 04/8/1975 tại Thừa Thiên Huế. Bà tốt nghiệp cử nhân ngành Hóa học năm 1997 và thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại Trường Đại học Sư phạm, ĐH Huế vào năm 2002; nhận học vị tiến sĩ năm 2014 tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay bà công tác tại Trường Đại học Khoa học, ĐHH Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lý thuyết, Vật liệu nano.



Đặng Xuân Tín sinh năm 1964. Ông tốt nghiệp Thạc sĩ Hóa học năm 1995 tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế. Hiện tại, Ông đang công tác tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa Vô cơ.



Nguyễn Đức Vũ Quyên sinh năm 1985. Bà tốt nghiệp tiến sĩ Hóa học năm 2019 tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế. Hiện nay, bà đang công tác tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: vật liệu nano, vật liệu vô cơ, hấp phụ và xúc tác



Hồ Văn Minh Hải sinh ngày 06/11/1986. Ông tốt nghiệp đại học năm 2009 ngành Công nghệ vật liệu Silicat tại Trường Đại học Bách Khoa Đà Nẵng. Năm 2015, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa Vô cơ tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện tại, ông đang công tác tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa Vô cơ, Vật liệu nano, Khung hữu cơ kim loại MOFs.

