

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO $Fe_3O_4@SiO_2$ CHỨC NĂNG HÓA BỀ MẶT VỚI CHITOSAN

Lương Huỳnh Vũ Thanh*, Nguyễn Ngọc Yến, Nguyễn Thị Cẩm Tiên,
 Trần Nguyễn Phương Lan, Cao Lưu Ngọc Hạnh và Ngô Trương Ngọc Mai

Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Lương Huỳnh Vũ Thanh (email: lhvthanh@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 20/10/2020

Ngày nhận bài sửa: 28/11/2020

Ngày duyệt đăng: 28/04/2021

Title:

Synthesis of nano $Fe_3O_4@SiO_2$ functionalized with chitosan

Từ khóa:

Chitosan, core – shell

$Fe_3O_4@SiO_2$, nano Fe_3O_4

Keywords:

Chitosan, core – shell

$Fe_3O_4@SiO_2$, nano Fe_3O_4

ABSTRACT

This study aimed to synthesize and characterize $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles with a core-shell structure functionalized with chitosan. Fe_3O_4 nano particles were firstly synthesized by the co-precipitation method and then covered with SiO_2 by using a silane compound derived from tetraethyl orthosilicate (TEOs) used as a reagent for phase transition with an advantage of high bioadaptability with silica dioxide shell. The nanoparticles covered with silica dioxide were functionalized with chitosan, a polymer with bioadaptable characteristics highly applied for biomedical. The result of X-ray analysis of nanoparticles Fe_3O_4 showed a high crystalline structure and the result of particle morphology using a vibrating sample magnetometer and transmission electron microscope (TEM) analysis presented that the particles were in the shape of octahedral nanoparticles and the particle size including SiO_2 shell was about 20 nm. Fourier transform infrared spectroscopy of $Fe_3O_4@SiO_2/CTS$ showed that the appearance of peaks of C–O, N–H, C–H bonding illustrated the presence of chitosan on the surface of $Fe_3O_4@SiO_2$ after the functionalizing step. The result of a vibrating sample magnetometer determined super-paramagnetic properties of the as-synthesized material and the saturation magnetization value (Ms) of Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$, and $Fe_3O_4@SiO_2/CTS$ was 92.64 emu/g, 56.97 emu/g, 52.43 emu/g, respectively.

TÓM TẮT

Nghiên cứu này tổng hợp và đánh giá tính chất hóa lý, từ tính của vật liệu nano $Fe_3O_4@SiO_2$ có cấu trúc (core-shell) được chức năng hóa với chitosan. Hạt nano Fe_3O_4 trước tiên được tạo thành bằng phương pháp đồng kết và bao phủ bởi lớp SiO_2 bằng cách sử dụng các phân tử silane từ tetraethyl orthosilicate (TEOs) làm tác nhân chuyển pha có ưu điểm tương thích sinh học cao của lớp vỏ silica tạo thành. Hạt nano Fe_3O_4 sau khi bọc silica được chức năng hóa với chitosan là một polymer có tính tương thích sinh học cao được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực y sinh. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X, TEM và từ kế mẫu rung cho thấy hạt nano Fe_3O_4 có độ kết tinh cao và hạt nano sắt từ thu được có hình khối bát giác với kích thước vào khoảng 20 nm kể cả lớp phủ SiO_2 . Phân tích hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) cho vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2/CTS$ thấy được các mũi C-O, N-H, C-H xuất hiện trên phổ minh chứng cho sự tồn tại của chitosan trên bề mặt hạt nano $Fe_3O_4@SiO_2$ đã chức năng hóa. Kết quả từ kế mẫu rung khẳng định tính siêu thuận từ của vật liệu và độ từ hóa của Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$ và $Fe_3O_4@SiO_2/CTS$ lần lượt là 92,64 emu/g, 56,97 emu/g, 52,43 emu/g.

1. GIỚI THIỆU

Cùng với sự phát triển của vật liệu nano, các hạt nano từ tính nổi bật với tính chất siêu thuận từ, các thuộc tính hóa lý đặc biệt, tính tương thích sinh học và tính ổn định và nhiều thuộc tính liên quan khác (Khiabani et al., 2017). Hạt nano oxit sắt từ là một đại diện tiêu biểu cho nano từ tính được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực y sinh, khoa học kỹ thuật và môi trường. Trên thực tế, các hạt nano Fe₃O₄ với lợi thế không độc hại cho tế bào, độ bão hòa từ cao, có khả năng phân hủy sinh học đã được ứng dụng để tách chiết tế bào (Chen et al., 2006), phân phối thuốc hướng đích (Shen et al., 2018), chụp cộng hưởng từ MRI (Shibu et al., 2013). Với sự phát triển của khoa học kỹ thuật, ngày càng có nhiều phương pháp điều chế hạt nano Fe₃O₄ như phương pháp đồng kết tủa (Kosa et al., 2009; Mandel et al., 2014; Nyiro-Zheng et al., 2010), phương pháp sol – gel (Challagulla et al., 2016), kỹ thuật vi nhũ tương (Tartaj et al., 2002), phương pháp ngưng tụ điện phân (Guo et al., 2019) và một số phương pháp khác. Phương pháp đồng kết tủa có ưu điểm dễ thực hiện, ít độc hại, kích thước hạt sau tổng hợp có độ đồng nhất cao (Wu et al., 2007). Đặc biệt, phương pháp đồng kết tủa kết hợp sử dụng khí trơ bảo vệ hạt Fe₃O₄ không bị oxy hóa trong suốt quá trình tổng hợp và vật liệu tổng hợp có độ tinh khiết cao, từ tính mạnh.

Bên cạnh độ bền, độ phân tán, kích thước hạt thì bề mặt hạt nano Fe₃O₄ cũng là một yếu tố quan trọng để hạt Fe₃O₄ được ứng dụng mạnh mẽ trong lĩnh vực y sinh. Để cải thiện bề mặt hạt nano, tránh kết tụ và tăng tính ổn định thì chức năng hóa bề mặt hạt nano tạo thành cấu trúc lõi – vỏ là một biện pháp lý tưởng. Cấu trúc lõi – vỏ với lõi từ Fe₃O₄ thì SiO₂ chính là vật liệu sáng giá để tạo lớp vỏ hình thành vật liệu Fe₃O₄@SiO₂. Silica với đặc tính không độc hại có khả năng tạo liên kết ngang rộng rãi, hình thành một lớp vỏ bảo vệ trơ bên ngoài và chúng rất tương thích sinh bởi bề mặt lớp phủ silica thường được kết thúc bằng một nhóm silanol có thể phản ứng với các tác nhân ghép nối khác nhau để gắn cộng hóa trị các phối tử cụ thể vào bề mặt của các hạt nano từ tính này (Du et al., 2006; Lu et al., 2002).

Trong công nghiệp sản xuất dược phẩm, việc mang thuốc đến đích tế bào nhiễm bệnh, hạn chế liều dùng và ảnh hưởng của thuốc lên các tế bào khỏe mạnh là một trong các lĩnh vực được nghiên cứu rộng rãi trong những năm gần đây. Cấu trúc lõi - vỏ chính là một trong những vật liệu mang thuốc tiềm năng mà nổi bật là lõi từ tính Fe₃O₄ được bọc bởi các lớp vỏ polymer phân hủy sinh học (Lê Thị Thu

Hương, 2018). Chitosan một polymer không độc, có tính tương thích sinh học, tính phân hủy sinh học, trong phân tử có nhóm -OH bậc 1, -OH bậc 2, nhóm NH₂ là các tâm hoạt động có khả năng phản ứng với nhóm aldehyde của linker để tạo liên kết ngang với hydroxyl của SiO₂ (Kousalya et al., 2010). Nhận thấy được tiềm năng ứng dụng của chitosan, nghiên cứu này nhằm tổng hợp vật liệu nano Fe₃O₄@SiO₂ chức năng hóa bề mặt với chitosan làm vật liệu có khả năng ứng dụng trong dẫn truyền thuốc.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

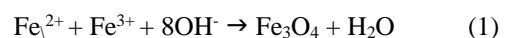
Ferric chloride hexahydrate (FeCl₃.6H₂O), ferric chloride tetrahydrate (FeCl₂.4H₂O), ammonium hydroxide (NH₄OH), glutaraldehyde, ethanol được mua từ công ty hóa chất Xilong. Tetraethyl orthosilicate (TEOs), poly vinyl pyrrolidone (PVP), chitosan (CTS) có nguồn gốc từ hóa chất Sigma-Aldrich. Trong nghiên cứu này, nước cất tại phòng thí nghiệm Công nghệ hóa học được sử dụng để làm dung môi hòa tan và rửa sản phẩm.

2.2. Phương pháp phân tích

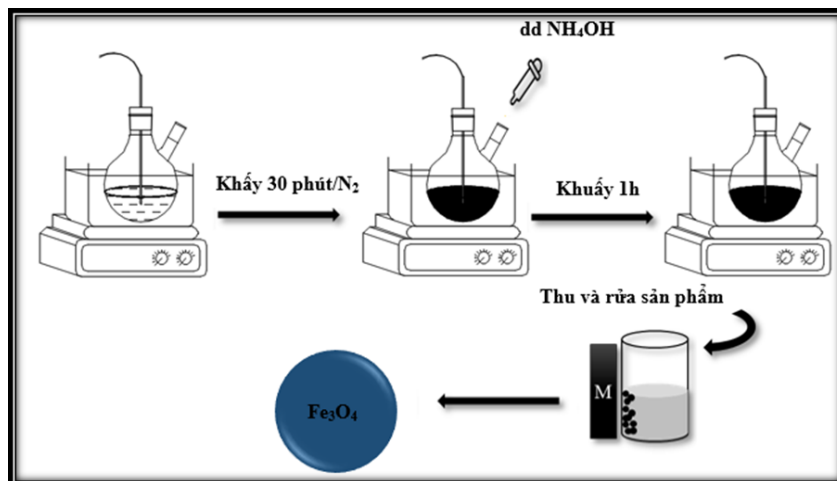
Trong nghiên cứu này, các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD, Bruker D8 Advance, Đức) với nguồn phát xạ Cu-K, quét ở góc 2θ từ 20° – 70° (40 kV, 30 mA), hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (thiết bị JEOL-1010), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) (thiết bị Nicolet 6700), từ kế mẫu rung (VSM) (thiết bị MicroSence EZ9), được sử dụng để xác định tính chất hóa lý, cấu trúc tinh thể cũng như hình thái học của các hạt nano Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ và Fe₃O₄@SiO₂/CTS.

2.3. Tổng hợp Fe₃O₄

Hạt nano Fe₃O₄ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với tiền chất ban đầu là FeCl₂.4H₂O và FeCl₃.6H₂O. Quá trình tổng hợp thực hiện dựa trên phương trình phản ứng sau:



Dung dịch đã khử oxy chứa Fe²⁺ và Fe³⁺ theo tỉ lệ mol 1:2 được khuấy từ trong môi trường khí trơ trong 30 phút. Duy trì môi trường khí trơ, hỗn hợp được gia nhiệt ổn định ở 80°C, thêm từng giọt dung dịch NH₄OH vào bình phản ứng. Hỗn hợp phản ứng chuyển từ màu vàng nâu sang đen. Duy trì điều kiện phản ứng trong 60 phút, sản phẩm được thu bằng phương pháp lắng từ, sau đó được phân tán trong ethanol và nước bằng sóng siêu âm trong 15 phút. Quá trình lọc rửa được tiến hành vài lần trước khi sản phẩm được sấy chân không ở 60°C trong 2 giờ với áp suất 0,05 MPa.



Hình 1. Quy trình tổng hợp hạt nano Fe₃O₄

Trong quá trình tổng hợp nano Fe₃O₄, nồng độ OH⁻ có ảnh hưởng rất lớn đến độ kết tinh của hạt Fe₃O₄. Xu et al. (2020) chứng minh rằng nồng độ OH⁻ trong hệ dung môi ethylene glycol/ diethylene glycol ảnh hưởng rất lớn đến quá trình kết tinh và hình dáng hạt nano sắt từ. Do đó, nồng độ OH⁻ được thay đổi thông qua lượng dung dịch NH₄OH được thêm vào dung dịch phản ứng, thông tin chi tiết được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Khảo sát thể tích dung dịch NH₄OH

Mẫu	Fe ²⁺ :Fe ³⁺ (g)	NH ₄ OH (mL)
Fe ₃ O ₄ -1		9
Fe ₃ O ₄ -2	1,117:0,4475	13
Fe ₃ O ₄ -3		17

Kích thước hạt nano sắt từ thường được không chế bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt. Faiyas et al. (2010) chỉ ra rằng khi thêm mercaptoethanol sẽ làm giảm kích thước hạt nano Fe₃O₄ từ 15,03 – 8,02 nm khi hạt nano Fe₃O₄ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với sự hiện diện của dung dịch NH₄OH. Vì vậy thể tích chất hoạt động bề mặt (PVP1%) được khảo sát để tìm ra điều kiện tối ưu trong nghiên cứu này.

Bảng 2. Khảo sát thể tích dung dịch PVP 1%

Mẫu	NH ₄ OH (mL)	PVP (mL)
Fe ₃ O ₄ -4		10
Fe ₃ O ₄ -5		20
Fe ₃ O ₄ -6	13	30
Fe ₃ O ₄ -7		50
Fe ₃ O ₄ -8		70

2.4. Tổng hợp Fe₃O₄@SiO₂ core-shell

Theo phương pháp Stöcker, các hạt Fe₃O₄ được chức năng hóa bởi SiO₂ được thực hiện trong môi trường ethanol/nước (EtOH/H₂O) ở nhiệt độ phòng bằng cách sử dụng các hạt Fe₃O₄ như các hạt mầm. Trước tiên, 0,15 g Fe₃O₄ được phân tán vào 40 mL dung dịch EtOH/H₂O (tỉ lệ 3:1) bằng sóng siêu âm trong 30 phút. Dung dịch NH₄OH được thêm từng giọt vào hỗn hợp các hạt từ, phân tán đều bằng khuấy cơ với tốc độ 3000 vòng/phút trong 10 phút. Sau đó, 0,3 mL TEOs được nhỏ giọt vào hỗn hợp dung dịch tổng hợp và hỗn hợp được khuấy liên tục trong 8 giờ với cùng tốc độ như trên. SiO₂ được tạo thành trên bề mặt Fe₃O₄ thông qua quá trình thủy phân và ngưng tụ tiền chất TEOs. Các hạt Fe₃O₄@SiO₂ sẽ được phân tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp lắng từ và được rửa nhiều lần với EtOH và H₂O sau đó được sấy khô ở 50°C để thu được các hạt nano từ lõi – vỏ.

2.5. Tổng hợp Fe₃O₄@SiO₂/CTS

Hạt nano Fe₃O₄@SiO₂ được biến tính bề mặt với chitosan (CTS) bằng phương pháp sau: dung dịch I được tạo ra bằng việc hòa tan chitosan trong 50 mL dung dịch acid acetic 2%. Phân tán 0,1 g Fe₃O₄@SiO₂ vào dung dịch I dưới sự hỗ trợ của sóng siêu âm trong 1 giờ sẽ thu được dung dịch II. Thêm từng giọt glutaraldehyde vào dung dịch II kết hợp khuấy cơ ở tốc độ 3.000 vòng/phút với các mức thời gian 5 giờ và 8 giờ để khảo sát sự tạo liên kết ngang của glutaraldehyde làm cầu nối giữa chitosan và Fe₃O₄@SiO₂. Để khảo sát quá trình chức năng hóa bề mặt Fe₃O₄@ SiO₂ của chitosan, tỉ lệ khối lượng Fe₃O₄@ SiO₂:CTS được thay đổi từ 1:1 đến 1:4. Đồng thời, lượng thể tích glutaraldehyde thêm

vào cũng được khảo sát trong khoảng 0,5 – 1,5 mL ở từng mức tỉ lệ khối lượng Fe₃O₄@SiO₂:CTS. Điều kiện khảo sát được trình bày chi tiết trong Bảng 3.

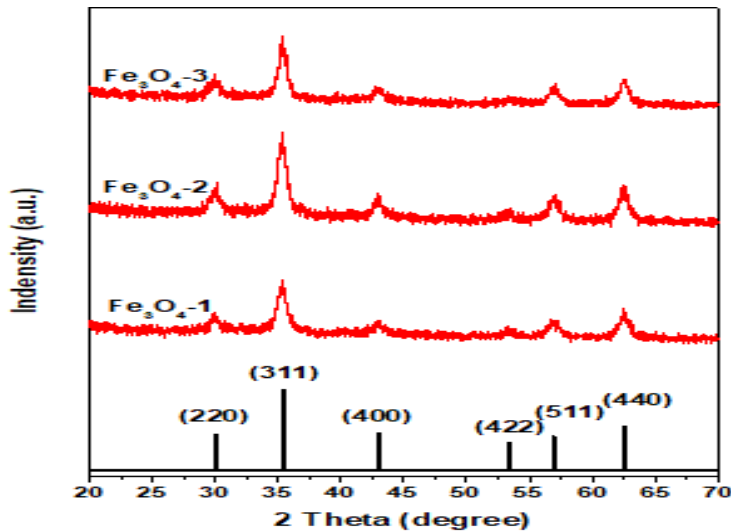
Bảng 3. Khảo sát mối liên hệ tỉ lệ khối lượng Fe₃O₄@SiO₂:CTS và thể tích glutaraldehyde

Mẫu	Tỉ lệ Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ : CTS	Thể tích glutaraldehyde (mL)
1		0,5
2	1:1	1,0
3		1,5
4		0,5
5	1:2	1,0
6		1,5
7		0,5
8	1:4	1,0
9		1,5

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các mẫu Fe₃O₄-1, Fe₃O₄-2 và Fe₃O₄-3 tương ứng với thể tích NH₄OH 9, 13, và 17 mL được trình bày trong Hình



Hình 2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Fe₃O₄-1, Fe₃O₄-2, Fe₃O₄-3 không bọc phủ PVP

Để có thể khẳng định sự hình thành của đơn pha Fe₃O₄ trong mẫu Fe₃O₄-2, phương trình nhiễu xạ Bragg (Doan et al., 2009) đã được sử dụng để tính toán các giá trị hằng số mạng và chúng được thể hiện ở Bảng 4.

$$2d \cdot \sin\theta = k \cdot \lambda \quad (2)$$

Trong đó, λ là bước sóng tia X ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), d là khoảng cách các mặt mạng tinh thể, θ là góc

2. Kết quả cho thấy tại các đỉnh nhiễu xạ các góc 2 theta lần lượt là 30,09 °, 35,42 °, 43,05 °, 53,39 °, 56,94 °, 62,51 ° đặc trưng cho các pha vật liệu Fe₃O₄ tương ứng với các mặt phẳng (220), (311), (400), (422), (511), (440) được tìm thấy ở cả ba mẫu (Sharma et al., 2014). Kết quả này cũng phù hợp với thể chuẩn được trình bày trong báo cáo của Swanson et al. (1970). Do các thí nghiệm được thực hiện trong môi trường khí tro nên sự hình thành Fe₂O₃ là không đáng kể vì thế các mũi đặc trưng cho Fe₂O₃ không được tìm thấy ở hình 2. Đây là một ưu điểm nổi trội của phương pháp đồng kết tủa, nhằm thu được vật liệu đơn pha Fe₃O₄. Theo Hình 2, cường độ kết tinh của mẫu Fe₃O₄-1 và Fe₃O₄-3 có phần thấp hơn so với mẫu Fe₃O₄-2, nguyên nhân chính được cho là tỉ lệ mol của Fe²⁺:Fe³⁺:OH⁻. Ở mẫu Fe₃O₄-2 tỉ lệ mol của Fe²⁺:Fe³⁺:OH⁻ = 1:2:8 điều này hoàn toàn phù hợp với phương trình phản ứng (1) và độ kết tinh này hoàn toàn phù hợp với các công trình nghiên cứu trước đó (Lê Thị Thu Hương, 2018).

nhiễu xạ (rad), k là bậc nhiễu xạ. Với cấu trúc lập phương d_{hkl} thỏa mãn biểu thức:

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (3)$$

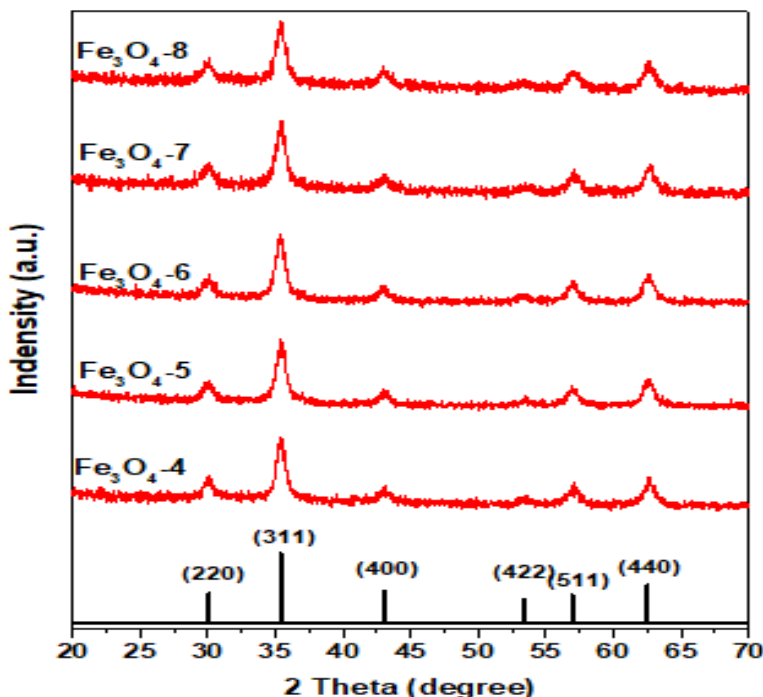
Trong đó, a là hằng số mạng tinh thể (Å), h, k và l là chỉ số miller các đỉnh nhiễu xạ.

Bảng 4. Kết quả tính toán mạng tinh thể

hkl	D (Å)	Mạng tinh thể (Å)
311	2,534	8,405

Kết quả tính toán kích thước mạng tinh thể của mẫu Fe₃O₄-2 hoàn toàn phù hợp với hằng số mạng tinh thể của Fe₃O₄, giá trị này lớn hơn giá trị hằng số mạng tinh thể của γ-Fe₂O₃ (γ-Fe₂O₃ có hằng số mạng tinh thể là 8,32 Å, JCPDS 04-0755) (Swanson et al., 1970). Từ đây có thể khẳng định quá trình tổng hợp thu được vật liệu đơn pha Fe₃O₄ tối ưu nhất ở mẫu Fe₃O₄-2.

Do thời gian thực hiện phản ứng dài, không gian phản ứng hình thành hạt không giới hạn và sự liên kết vật lý của các hạt nano hình thành trước và sau làm cho hạt có kích thước không đồng đều và có khả năng kết tụ lại với nhau. Để kích thước hạt tạo thành tương đối đồng đều thì chất hoạt động bề mặt được sử dụng như một tác nhân khống chế không gian phản ứng và chống lại sự hình thành liên kết vật lý giữa các hạt nano với nhau.



Hình 3. Giải đồ XRD mẫu Fe₃O₄ bọc phủ PVP

Hình 3 thể hiện kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các mẫu Fe₃O₄-4, Fe₃O₄-5, Fe₃O₄-6, Fe₃O₄-7 và Fe₃O₄-8 tổng hợp với điều kiện tối ưu của khảo sát trên ứng với các thể tích PVP lần lượt là 10, 20, 30, 50 và 70 mL. Kết quả nhiễu xạ tia X của các mẫu ở thể tích PVP khác nhau là như nhau về độ kết tinh và tương đồng với mẫu không sử dụng PVP trong quá trình tổng hợp được trình bày ở hình 2. Như vậy chất hoạt động bề mặt PVP không ảnh hưởng đến sự tạo thành của các hạt sắt từ. Tuy nhiên độ rộng chân mui nhiễu xạ khi có sử dụng PVP trong quá trình tổng hợp có rộng hơn so với mẫu chưa sử dụng, điều này cho thấy PVP có khả năng khống chế kích thước hạt nano tạo thành. Phương trình Scherrer được sử dụng để tính toán kích thước hạt:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4)$$

Bảng 5. Kết quả tính toán kích thước hạt

Mẫu	Kích thước (nm)
Fe ₃ O ₄ -4	13,0186
Fe ₃ O ₄ -5	13,0167
Fe ₃ O ₄ -6	12,3003
Fe ₃ O ₄ -7	11,7338
Fe ₃ O ₄ -8	9,9426

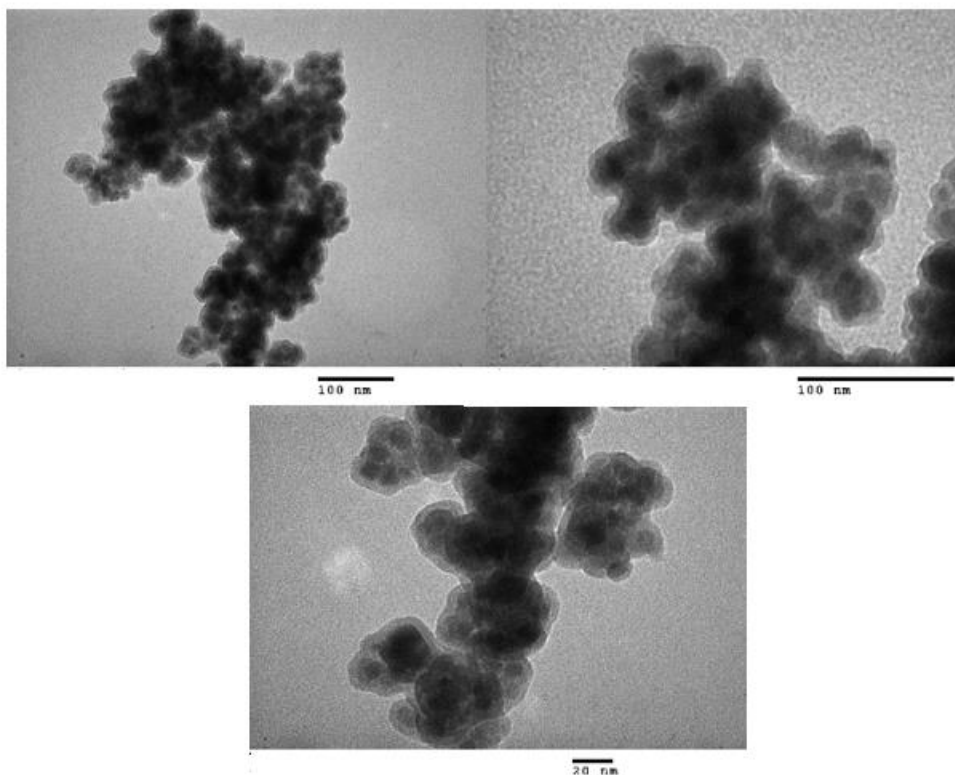
Kết quả tính toán kích thước hạt nano Fe₃O₄ được tổng hợp với các thể tích khác nhau của PVP được trình bày trong Hình 3. Cụ thể, với lượng thể tích 10 và 20 mL PVP1%, kích thước hạt thu được là 13,0186 và 13,0167 nm, ở lượng thể tích này thì kích thước hạt hầu như không có sự khác biệt. Tuy nhiên, khi tăng thể tích PVP1% lên đến 30 mL thì kích thước hạt đã có sự thay khác biệt, giảm từ 13,0167 xuống 12,3003 nm. Nếu tiếp tục tăng thể tích PVP1% lên 50 và 70 mL thì kích thước hạt đã giảm lần lượt xuống 11,7338 và 9,9426 nm. Nhìn

chung, kích thước hạt có giảm khi tăng lượng PVP, tuy nhiên bước giảm không lớn. Tuy nhiên, khi lượng PVP lớn sẽ gây ra hiện tượng tạo bọt nhiều trong quá trình tổng hợp, điều này có thể dẫn đến thất thoát mẫu nếu không xử lý kịp thời.

Ngoài tác dụng làm giảm kích thước hạt, PVP còn có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt của dung dịch, tạo các không gian phản ứng. Bên cạnh đó, chất hoạt động bề mặt PVP còn hạn chế sự keo tụ của các hạt nano sắt từ thông qua việc hấp phụ lên bề mặt hạt nano Fe_3O_4 làm trở ngại về mặt không gian và tránh sự hình thành liên kết vật lý nên giúp phân tán các hạt riêng lẻ trong dung dịch (Zhang et al., 2010). Điều này tạo được các hạt nano có kích thước khá đồng đều, tạo thuận lợi cho quá trình tổng hợp hạt nano $Fe_3O_4@SiO_2$ có cấu trúc lõi – vỏ.

3.2. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Qua kết quả ảnh TEM của vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2$ xác định được lõi Fe_3O_4 có dạng hình khối đa giác, tương đối đồng đều và kích thước hạt nằm trong khoảng 20 nm. Kết quả này phù hợp với kết quả tính toán thông qua kết quả đo nhiễu xạ tia X và có sự tương đồng với kết quả nghiên cứu của Jeng et al. (2016). Sự bao phủ SiO_2 lên bề mặt các hạt nano Fe_3O_4 thể hiện qua ảnh chụp TEM cho thấy hình thái hạt gần như là khối bát giác khá đồng đều, kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Hariani et al. (2013) và Wang et al. (2018). Các hạt $Fe_3O_4@SiO_2$ tương phản tối do bản chất trường tinh thể của hạt Fe_3O_4 , được phân phối trong SiO_2 với độ tương phản sáng. SiO_2 không những giúp lõi từ ổn định, tránh sự ăn mòn mà còn giữ độ phân tán ổn định so với hạt trần Fe_3O_4 mà không có sự bảo vệ của SiO_2 .



Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của $Fe_3O_4@SiO_2$ core shell

3.3. Phân tích ảnh hưởng của tỉ lệ $Fe_3O_4@SiO_2:CTS$ và thể tích linker

Bề mặt hạt nano được chức năng hóa với các tiền chất TEOS, EtOH, NH_4OH sẽ có khả năng phản ứng với một nhóm $-CHO$ của glutaraldehyde ($CHO(CH_2)_3CHO$) tạo cầu nối để gắn chitosan lên

hạt $Fe_3O_4@SiO_2$ bằng cách gắn nhóm NH_2 của phân tử chitosan lên đầu $-CHO$ còn lại của glutaraldehyde (Reddy et al., 2013). Với các tỉ lệ khối lượng của $Fe_3O_4@SiO_2:CTS$ lần lượt là 1:1, 1:2, 1:4 và các thể tích glutaraldehyde lần lượt là 0,5, 1, 1,5 mL thực hiện thí nghiệm theo Bảng 3 thu được lượng sản phẩm trình bày ở Bảng 6.

Bảng 6. Kết quả khối lượng các mẫu thu được

Mẫu	Khối lượng thu được (g)	Mẫu	Khối lượng thu được (g)	Mẫu	Khối lượng thu được (g)
1	0,09	4	0,11	7	0,07
2	0,12	5	0,10	8	Hình thành gel đặc không thu được hạt nano
3	0,08	6	0,09	9	Hình thành gel đặc không thu được hạt nano

Từ Bảng 6 khối lượng hạt nano $Fe_3O_4@SiO_2$ chức năng hóa bề mặt với chitosan thay đổi không quá lớn giữa các mẫu. Ở tỉ lệ 1:1 của $Fe_3O_4@SiO_2:CTS$, khi thể tích glutaraldehyde tăng dần từ 0,5 đến 1,0 và 1,5 mL thì khối lượng hạt vật liệu thu được thay đổi theo chiều hướng tăng từ 0,09 g lên 0,12 g, sau đó giảm xuống còn 0,08 g. Nguyên nhân có thể ở mức thấp thì lượng glutaraldehyde không đủ để gắn kết chitosan với hạt $Fe_3O_4@SiO_2$ nên khối lượng hạt thu được không nhiều. Tuy nhiên, khi tăng lên 1,5 mL glutaraldehyde thì thu được mẫu ít hơn, nguyên nhân là do lượng glutaraldehyde nhiều quá dẫn đến việc tạo liên kết ngang giữa các mạch chitosan với nhau nên giảm lượng liên kết của chitosan vào hạt $Fe_3O_4@SiO_2$. Khi tỉ lệ của $Fe_3O_4@SiO_2:CTS$ là 1:2 thì thể tích của glutaraldehyde tăng từ 0,5 đến 1,5 mL lại làm giảm khối lượng vật liệu thu được từ 0,11 g xuống còn 0,09 g. Với tỉ lệ của $Fe_3O_4@SiO_2:CTS$ được tăng lên 1:4, lượng glutaraldehyde được cho vào vẫn ở 3 mức 0,5, 1,0 và 1,5 mL thì chỉ thu được hạt vật liệu ở mức 0,5 mL glutaraldehyde với khối lượng là 0,07 g. Hai mức cao hơn của glutaraldehyde không thu được mẫu. Nguyên nhân của việc thu mẫu ít ở tỉ lệ 1:2, 1:3 (0,5 mL glutaraldehyde) là glutaraldehyde tạo liên kết ngang giữa các mạch chitosan nên giảm lượng liên kết của chitosan vào hạt $Fe_3O_4@SiO_2$. Đối với tỉ lệ 1:3 ở thể tích 1,0 và 1,5 mL glutaraldehyde thì không thể thu mẫu là do cả chitosan và glutaraldehyde dư, điều này sẽ sinh ra hiện tượng gel đặc không thể tách cơ bản các hạt nano ra khỏi dung dịch. Khi các hạt $Fe_3O_4@SiO_2$ ít hơn so với lượng cần để tạo liên kết với nhóm -CHO của glutaraldehyde, cả hai đầu -CHO sẽ hình thành liên kết với lượng chitosan dư tạo nên các chuỗi polymer gắn kết nhau xuất hiện gel đặc giữ chặt các hạt nano (Jiang et al., 2019).

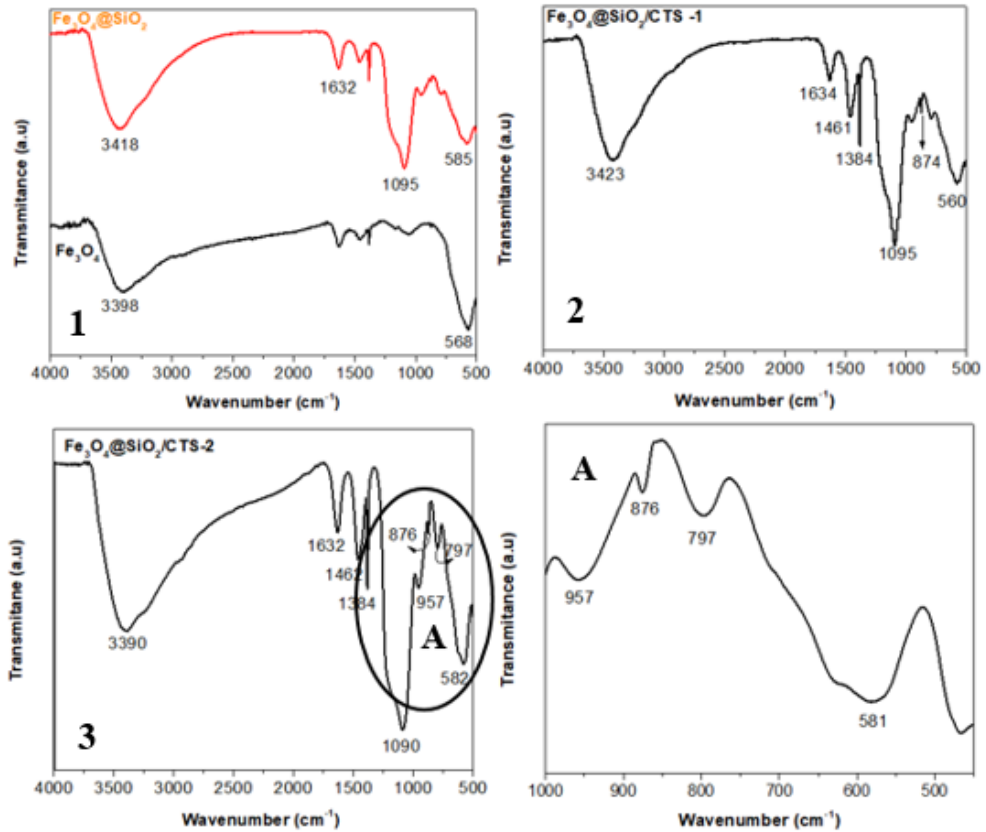
Về cơ bản, khối lượng sản phẩm thu được không có sự khác biệt quá lớn nhưng vẫn có thể thấy ở mẫu

2 (tỉ lệ $Fe_3O_4@SiO_2: CTS$ là 1:1, thể tích glutaraldehyde là 1 mL) cho khối lượng mẫu cao nhất. Do đó, điều kiện ở mẫu 2 sẽ được chọn cho các thí nghiệm và phân tích tiếp theo.

3.4. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Hình 5 thể hiện phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của các mẫu Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$, $Fe_3O_4@SiO_2/CTS - 1$, $Fe_3O_4@SiO_2/CTS - 2$, với điều kiện tổng hợp như sau mẫu $Fe_3O_4@SiO_2/CTS - 1$ khuấy liên tục 5 h và mẫu $Fe_3O_4@SiO_2/CTS - 2$ khuấy liên tục 8 h. Các hạt nano Fe_3O_4 trần có đỉnh 568 cm^{-1} thuộc vùng dao động kéo dãn của liên kết Fe-O, đây là đặc trưng của vật liệu nano Fe_3O_4 . Ngoài ra không có sự xuất hiện của đỉnh 632 cm^{-1} đặc trưng của vật liệu Fe_2O_3 (Mou et al., 2012), điều này chứng minh cho sự hình thành Fe_3O_4 đơn pha và có sự ổn định cao trong quá trình tổng hợp. Các dải hấp thụ ở 3398 và 1634 cm^{-1} liên quan đến dao động giãn và biến dạng -OH tương ứng. Những dải này chỉ ra sự tồn tại của các nhóm hydroxyl kết nối với các bề mặt của hạt nano Fe_3O_4 (Karimzadeh et al., 2016).

Từ phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của $Fe_3O_4@SiO_2$ có thể thấy rằng đỉnh 457 cm^{-1} là dao động uốn cong của liên kết Si-O-Si (Gandhi et al., 2012). Các đỉnh hấp thụ ở 586 và 954 cm^{-1} tương ứng với dao động uốn của Fe-O và dao động kéo dài Si-OH. Đồng thời sự xuất hiện đỉnh mới ở bước sóng 1095 cm^{-1} là đặc trưng cho dao động co giãn bất đối xứng của liên kết Si-O-Si. Sự hiện diện của các liên kết Si-O-Si và Si-OH là minh chứng cho SiO_2 được phủ thành công lên hạt nano Fe_3O_4 bằng liên kết hóa học. Ngoài ra, dải hấp thụ rộng có tâm 3419 cm^{-1} là dao động giãn dài của -OH có mặt trên hạt core shell $Fe_3O_4@SiO_2$ có khả năng tương tác với các linker tạo liên kết khác (Copelloa et al., 2012).



Hình 5. Phổ FT-IR của (1) Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂, (2) Fe₃O₄@SiO₂/CTS-1, (3) Fe₃O₄@SiO₂/CTS-2

Trong phổ FT-IR của Fe₃O₄@SiO₂/CTS dải hấp thụ 3500 – 3000 cm⁻¹ có sự chồng chất lên nhau bởi hai dao động kéo dài của nhóm –OH và –NH dẫn đến không quan sát được dải dao động của nhóm –NH (Kousalya et al., 2010). Nếu chỉ dựa vào dải hấp thụ này không thể khẳng định có sự hiện diện của chitosan. Các đỉnh 1384 và 1461 cm⁻¹ ở mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS-1 cùng với các đỉnh 1384 và 1462 cm⁻¹ ở mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS-2 tương ứng là đại diện cho các dao động uốn đối xứng của –CH trong –CHOH– và dao động C–N của nhóm amino trong chitosan (Gandhi et al., 2012). Đỉnh 1634 cm⁻¹ ở mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS-1 và đỉnh 1632 cm⁻¹ ở mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS-2 là đặc trưng của dao động uốn N–H trên bề mặt các hạt nano Fe₃O₄@SiO₂/CTS, cũng là dấu hiệu cho thấy sự xuất hiện của NH₂ trong chitosan. Ngoài ra, so với mẫu Fe₃O₄@SiO₂ dải hấp thụ đặc trưng của dao động kéo giãn Si–O trùng lặp với dao động kéo giãn C–O của chitosan. Cụ thể trong mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS-2 đỉnh 1090 cm⁻¹ có sự chuyển dịch so với đỉnh 1095 cm⁻¹ ở mẫu Fe₃O₄@SiO₂ điều này minh chứng rằng có sự hiện diện dao động kéo giãn C–O của –CONH

trong chitosan (Pham et al., 2016). Kết hợp những dữ liệu trên có thể kết luận rằng chitosan đã liên kết thành công trên bề mặt của Fe₃O₄@SiO₂ với glutaraldehyde là cầu nối.

Các đỉnh đặc trưng của chitosan đều xuất hiện ở cả hai mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS và tâm đỉnh không có độ chênh lệch quá lớn. Nhìn chung các đỉnh ở mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS-2 có cường độ cao, đỉnh nhọn và đỉnh có sự đối xứng tương đối hơn các đỉnh ở mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS-1 nên có thể kết luận mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS-2 có các liên kết xuất hiện rõ hơn và không bị nhiễu. Trong mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS-2, đỉnh 876 cm⁻¹ được biết đến là dao động kéo dài của liên kết C–O–C đặt trung trong chitosan và ở mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS-1 không có sự xuất hiện rõ rệt của liên kết C–O–C ở vị trí tương đương (Jiang et al., 2019). Điều này chứng minh rằng mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS-2 có sự liên kết với chitosan tốt hơn.

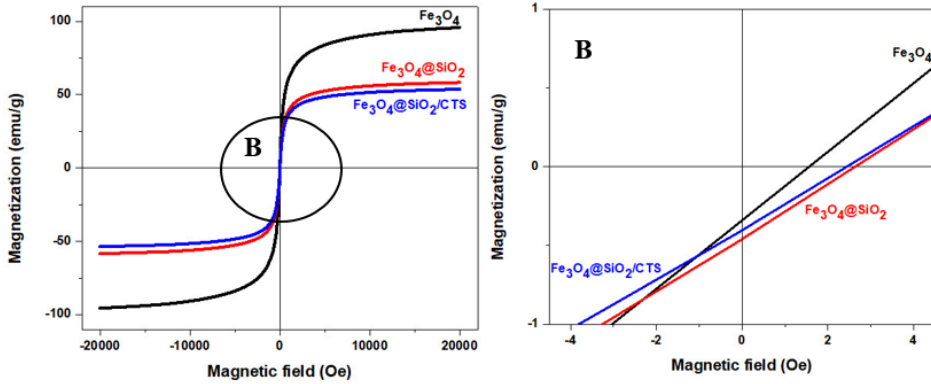
Một lần nữa, kết quả phân tích FT-IR của mẫu thu được khẳng định rằng SiO₂ đã phủ thành công lên hạt nano Fe₃O₄. Đồng thời CTS cũng được gắn

thành công lên bề mặt SiO₂ thông qua cầu nối glutaraldehyde với cấu trúc lõi-vỏ.

3.5. Phân tích từ tính của vật liệu

Hình 6 thể hiện chu trình từ trễ của Fe₃O₄,

Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂/CTS ở nhiệt độ phòng. Đường cong từ hóa cho thấy độ từ dư, lực kháng từ gần bằng không chứng minh cho tính chất siêu thuận từ của cả ba loại hạt nano.



Hình 6. Đường cong từ hóa của hạt nano Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂/CTS

Độ từ hóa cực đại của hạt nano Fe₃O₄ đạt 92,64 emu/g gần như bão hòa trong vùng từ trường ngoài từ -20000 Oe – 20000 Oe, giá trị này tương đương với vật liệu Fe₃O₄ khối siêu thuận từ có độ từ hóa cực đại là 92 emu/g (Da et al., 2001). Bên cạnh đó, Xu et al. (2020) đã chỉ ra rằng độ từ hóa của các hạt

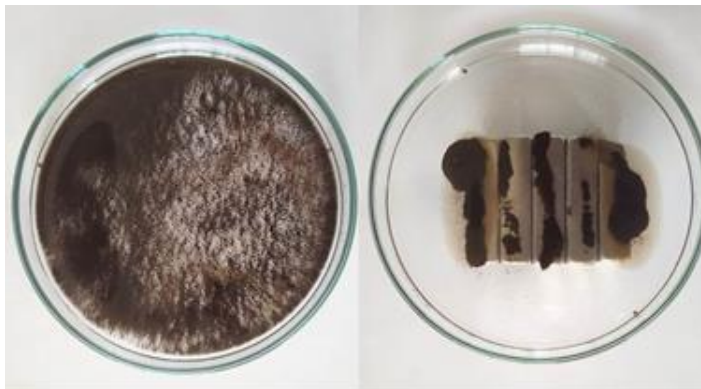
nano Fe₃O₄ có dạng hình cầu nằm trong khoảng 68,43 – 75,86 emu/g, trong khi các hạt nano Fe₃O₄ có dạng hình khối bát giác sẽ có độ từ hóa cao hơn (88,137 emu/g). Kết quả nghiên cứu trên cũng giúp xác nhận rằng hình dạng hạt nano Fe₃O₄ trong nghiên cứu này là khối bát giác.

Bảng 7. Các thông số từ của mẫu

Mẫu	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /CTS
Độ từ hóa Ms (emu/g)	92,64	56,97	52,43
Lực kháng từ Hc (Oe)	1,565	2,639	2,444
Độ từ dư Mr (emu/g)	0,015	0,019	0,017

Các hạt nano Fe₃O₄@SiO₂ có độ từ hóa cực đại giảm so với hạt Fe₃O₄ ban đầu, là do sự bao phủ của SiO₂ bên ngoài che chắn từ tính của lõi Fe₃O₄ (Cheng et al., 2016). Bảng 7 cho thấy rằng sự hiện diện của lớp phủ chitosan lại một lần nữa làm giảm đi từ tính của vật liệu từ 56,97 emu/g của

Fe₃O₄@SiO₂ xuống 52,43 emu/g của Fe₃O₄@SiO₂/CTS. Chức năng hóa bề mặt hạt nano Fe₃O₄ làm giảm từ tính tuy nhiên vẫn đảm bảo được tính chất siêu thuận từ của vật liệu sau 2 lớp phủ với độ từ dư đo được gần như bằng 0 emu/g và lực kháng từ không đáng kể.



Hình 7. Mẫu Fe₃O₄@SiO₂/CTS

Hình 7 thể hiện sự phản ứng lại với từ trường ngoài của hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTS}$ trong dung dịch được hút bởi nam châm bên ngoài đĩa petri chứa mẫu, khẳng định giữ nguyên được từ tính của hạt nano Fe_3O_4 sau khi chức năng hóa, đồng thời lớp phủ bảo vệ lõi sắt từ không bị oxy hóa, dễ dàng phân tách pha rắn và pha lỏng. Do đó, hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTS}$ thích hợp làm vật liệu mang thuốc cũng như là chất hấp phụ xử lý các kim loại nặng trong nước (Wei et al., 2013).

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ được tổng hợp thành công và được chức năng hóa bề mặt với chitosan bằng phương pháp đơn giản. Hạt Fe_3O_4 tổng hợp được có hình khối bát giác và kích thước khá đồng đều, hạt nano có cấu trúc lõi vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có kích thước khoảng 20 nm. Hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTS}$ giữ được tính chất siêu thuận từ, độ từ hóa cực đại là 52,43 emu/g, và không có sự thay đổi về tính chất hóa lý của lõi từ sau khi chức năng hóa. Do đó, hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTS}$ có nhiều khả năng ứng dụng vào lĩnh vực y sinh cũng như xử lý môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Challagulla, S., Nagarjuna, R., Ganesan, R., & Roy, S. (2016). Acrylate-based polymerizable sol-gel synthesis of magnetically recoverable TiO_2 supported Fe_3O_4 for Cr(VI) photoreduction in aerobic atmosphere. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 974-982.

Chen, W., Shen, H., Li, X., Jia, N., & Xu, J. (2006). Synthesis of immunomagnetic nanoparticles and their application in the separation and purification of CD34⁺ hematopoietic stem cells. *Applied Surface Science*, 253, 1762-1769.

Cheng, J., Tan, G., Li, W., Zhang, H., Wu, X., Wang, Z., & Jin, Y. (2016). Facile synthesis of chitosan assisted multifunctional magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}@$ pyropheophorbide-a fluorescent nanoparticles for photodynamic therapy. *New Journal of Chemistry*, 40, 8522-8534.

Copelloa, G.J., Mebert, A.M., Raineri, M., Pesenti, M.P., & Diaz, L.E. (2011). Removal of dyes from water using chitosan hydrogel/ SiO_2 and chitin hydrogel/ SiO_2 hybrid materials obtained by the sol-gel method. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 932-939.

Da, R.N.P., Gajbhiye, N.S., & Balaji, G. (2001). Magnetic properties of interacting single domain Fe_3O_4 particles. *Journal of Alloys and Compound*, 326, 50-53.

Doan, T.K.D., Tran, H.H., Le, H.P., Bui, D.L., Le, K.V., & Phan, N.T. (2009). Preparation and

characterization of magnetic nanoparticles with chitosan coating. *Journal of Physics: Conference Series*, 187, 1-6.

Du, G.H., Liu Z.L., Xia, X., Chu Q., & Zhang, S.M. (2006). Characterization and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites. *The Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 39, 285-291.

Faiyas, A.P.A., Vinod, E.M., Joseph, J., Ganesan, R., & Pandey, R.K. (2010). Dependence of pH and surfactant effect in the synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and its properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 400-404.

Gandhi, M.R., & Meenakshi, S. (2012). Preparation and characterization of silica gel/chitosan composite for the removal of Cu(II) and Pb(II). *International Journal of Biological Macromolecules*, 50, 650-657.

Guo, B., Sun, J., Hu, X., Wang, Y., Sun, Y., Hu, R., Yu, L., Zhao, H., & Zhu, J. (2019). $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoP}_x$ Nanoflowers Vertically Grown on TiN Nanoarrays as Efficient and Stable Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Applied Nano Materials*, 2, 40-47.

Hariani, P.L., Faizal, M., Ridwan, Marsi, & Setiabudidaya, D. (2013). Synthesis and properties of Fe_3O_4 nanoparticles by Co-precipitation method to removal procion dyes. *International Journal of Environmental Science and development*, 4(3), 336-340.

Jiang, Y., Cai, W., Tu, W., & Zhu, M. (2019). Facile Cross-Link Method To Synthesize Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Chitosan with High Adsorption Capacity toward Hexavalent Chromium. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64, 226-233.

Karimzadeh, I., Aghazadeh M., & Doroudi, T. (2016). Preparation and Characterization of Poly(Vinyl pyrrolidone)/Polyvinyl Chloride Coated Superparamagnetic Iron Oxide (Fe_3O_4) Nanoparticles for Biomedical Applications. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 5, 604-614.

Khiabani, S.S., Farshbaf, M., Akbarzadeh, A., & Davaran, S. (2017). Magnetic nanoparticles: preparation methods, applications in cancer diagnosis and cancer therapy. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 45, 6-17.

Kousalya, G.N., Gandhi M.R., & Meenakshi, S. (2010). Sorption of chromium(VI) using modified forms of chitosan beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 47, 308-315.

Lê Thị Thu Hương (2018). *Nghiên cứu và đánh giá hiệu quả tác động của hệ nano đa chức năng (polymer-drug- Fe_3O_4 -folate) lên tế bào ung thư* (Luận án tiến sĩ). Học viện khoa học và công nghệ.

Lu, Y., Yin, Y., Mayers, B.T., & Xia, Y. (2002). Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles

- through A Sol–Gel Approach. *Nano Letters* 2, 183-186.
- Mandel, K., Kolba, C., Straßer, M., Dembski S., & SEXTL, G. (2014). Size controlled iron oxide nano octahedra obtained via sonochemistry and natural ageing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 27-32.
- Mou, X., Li, Y., Zhang, B., Yao, L., Wei, X., Su, D.S., & Shen, W. (2012). Crystal-Phase- and Morphology-Controlled Synthesis of Fe₂O₃ Nanomaterials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 16, 2684-2690.
- Nyiro-Kosa, I., Nagy, D.C., & Posfai, M. (2009). Size and shape control of precipitated magnetite nanoparticles. *European Journal of Mineralogy*, 21, 293-302.
- Pham, X.N., Nguyen, T.P., Pham, T.N., Tran, T.T.N., & Tran, T.V.T. (2016). Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(4), 045010-045018.
- Reddy, D.H.K., & Lee, S.M. (2013). Application of magnetic chitosan composite for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 201-202, 68-93.
- Sharma, R.K., Monga, Y., & Puri, A. (2014). Magnetically separable silica@Fe₃O₄ core-shell supported nano-structured copper (II) composites as a versatile catalyst for the reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 393, 84-95.
- Shen, L., Li, B., & Qiao, Y. (2018). Fe₃O₄ Nanoparticles in Targeted Drug/Gene Delivery Systems. *Materials*, 11, 324-452.
- Shibu, E.S., Ono, K., Sugino, S., Nishioka, A., Yasuda, A., Shigeri, Y., Wakida, S., Sawada, M., & Biju, V. (2013). Photocaging Nanoparticles for MRI and Fluorescence Imaging in Vitro and in Vivo. *ACS Nano*, 11, 9851-9859.
- Swanson, H.E., Morris, M.C., Stinchfield, R.P., & Evans, E.H. (1962). *Standard X-ray diffraction powder patterns*. National Bureau of Standards, United States Department of Commerce.
- Tartaj, P., & Serna, C. (2002). Microemulsion-Assisted Synthesis of Tunable Superparamagnetic Composites. *Chemistry of Materials*, 14, 4396-4402.
- Wang, W.J., Cui, Q.Y., Qin, T., & Sun, H.H. (2018). Preparation of Fe₃O₄@SiO₂@Chitosan for the adsorption of malachite green dye. *Earth and Environmental Science*, 186, 1-6.
- Wei, W., Quan, Z., & Xingwang, Z. (2013). Synthesis of chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites and investigation into their catalysis properties. *Acta Chimica Sinica*, 71(3), 387-391.
- Wu, J.H., Ko, S.P., Liu, H.L., Kim, S., Ju, J.S., & Kim, Y.K. (2007). Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties. *Materials letter*, 61, 3124-3129.
- Xu, N., Yan, H., Jiao, X., Jiang, L., Zhang, R., Wang, J., Liu, Z., Liu, Z., Gu, Y., Gang, F., Wang, X., Zhao, L., & Sun, X. (2020). Effect of OH⁻ concentration on Fe₃O₄ nanoparticle morphologies supported by first principle calculation. *Journal of Crystal Growth*, 547, 125780-125787.
- Zhang, Y., Liu, J.Y., Ma, S., Zhang, Y.J., Zhao, X., Zhang, X.D., & Zhang, Z.D. (2010). Synthesis of PVP-coated ultra-small Fe₃O₄ nanoparticle as a MRI contrast agent. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21, 1205-1210.
- Zheng, Y.Y., Wang, X.B., Shang, L., Li, C.R., Cui, C., Dong, W.J., Tang, W.H., & Chen, B.Y. (2010). Fabrication of shape controlled Fe₃O₄ nanostructure. *Materials Characterization*, 61(4), 489-492.