

# Nghiên cứu chế tạo hạt nano cấu trúc lõi vỏ nhằm ứng dụng trong y – sinh

Nguyễn Thị Thùy

Trường Đại học Công nghệ  
Luận văn ThS. ngành: Vật liệu và linh kiện Nano  
(Chuyên ngành đào tạo thí điểm)

Người hướng dẫn: PGS.TS. Trần Hồng Nhung, TS. Nghiêm Thị Hà Liên  
Năm bảo vệ: 2012

**Abstract.** Tổng quan về các hạt đa chức năng; các phương pháp chế tạo silica SiO<sub>2</sub> xốp bằng phương pháp sol-gel; hạt nanoshell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Au; đặc trưng của hạt nano và các ứng dụng của hạt nanoshell. Nghiên cứu các phương pháp thực nghiệm: Chế tạo lớp bọc SiO<sub>2</sub> cho hạt nano từ để tạo hạt nano cấu trúc lõi vỏ và các phương pháp khảo sát (Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phương pháp từ kế mẫu rung (VSM), phương pháp đo tán xạ ánh sáng động học (Dynamic Light Scattering - DLS), phương pháp nhiễu xạ tia X, Hấp thụ hồng ngoại, phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang). Đưa ra kết quả và thảo luận: Hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>; hạt nano đa chức năng và hạt nano SiO<sub>2</sub> phát quang.

**Keywords.** Linh kiện nano; Hạt nano; Cấu trúc lõi vỏ; Y sinh học

## Content

### MỞ ĐẦU

Các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với nhiều đặc điểm lý thú, có rất nhiều ứng dụng trong đời sống như: chất lỏng từ, chất bôi trơn, vật liệu hấp thụ sóng điện từ... (trong công nghiệp), xử lý môi trường: lọc nước, thu hồi chất thải... và đặc biệt trong lĩnh vực Y-Sinh học. Hạt silica ổn định về cấu trúc, không độc, có khả năng tương thích sinh học cao và nhất là bề mặt của chúng dễ dàng được chức năng hóa bằng nhóm NH<sub>2</sub> do đó có thể tạo được lớp điện môi Au bằng liên kết cộng hóa trị. Với lớp Au bao phủ, hạt nanoshell đang hoạt hóa để gắn kết với các phân tử sinh học như amino acid, protein, enzyme, DNA và các phân tử thuốc thông qua các chất có chứa nhóm –SH. Như vậy hạt nanoshell có thể thực hiện nhiều chức năng được sử dụng trong cả chẩn đoán và cả điều trị. Vừa dẫn đường, vừa phát hiện và mang thuốc, vừa làm giàu, phân tách và chọn lọc tế bào, vừa sử dụng phương pháp đốt nhiệt và quang nhiệt.

Vì vậy, mục tiêu chính của luận văn này là nghiên cứu và chế tạo hạt nanoshell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Au định hướng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh học. Trong luận văn này chúng tôi trình bày các phương pháp chế tạo hạt nanoshell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> gồm phương pháp Micell thuận, micell đảo và phương pháp Stober. Sau đó chức năng hóa bề mặt bằng cách sử dụng APTES, rồi phủ lớp vàng lên.

Luận văn được bố cục như sau:

Chương 1: Tổng quan

Chương 2: Các phương pháp thực nghiệm

## Chương 3: Kết quả và thảo luận

### Chương 1. TỔNG QUAN

#### 1.1 Tổng quan về các hạt nano cấu trúc lõi vỏ

##### 1.1.1 Các hạt nano

Hạt nano là vật liệu có kích thước từ vài đến vài trăm nano mét, bao gồm hàng trăm đến hàng nghìn nguyên tử giống nhau. Do kích thước nhỏ nên các tính chất hóa lý của chúng bị phụ thuộc nhiều vào trạng thái bề mặt hơn là thể tích khối. So với vật liệu khối thì vật liệu có kích thước nanomet có nhiều tính chất mới và lạ.

Tuy nhiên các vật liệu ứng dụng trong sinh học phải được đáp ứng các yêu cầu về các tính chất dược lý, hóa học, vật lý, độ đồng nhất của các hạt khả năng hòa tan được của các hạt... và phải có tính độc thấp. Do đó các hạt nano phải có kích thước đủ nhỏ để có thể dễ dàng khuếch tán qua mô, thời gian lắng đọng dài, diện tích bề mặt hiệu dụng cao; các hạt từ phải dễ bọc để bảo vệ chúng khỏi thoái hóa do tác động của môi trường và có khả năng tương thích sinh học với môi trường...

##### 1.1.2 Các hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Hạt ôxít từ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có cấu trúc tinh thể ferit lập phương cấu trúc spinel đảo, thuộc nhóm đối xứng  $F_{d3m}$ , hằng số mạng  $a = b = c = 0.8396$  nm. Số phân tử trong một ô cơ sở  $Z = 8$ , gồm 56 nguyên tử trong đó có 8 ion  $\text{Fe}^{2+}$ , 16 ion  $\text{Fe}^{3+}$  và 32 ion  $\text{O}^{2-}$ .

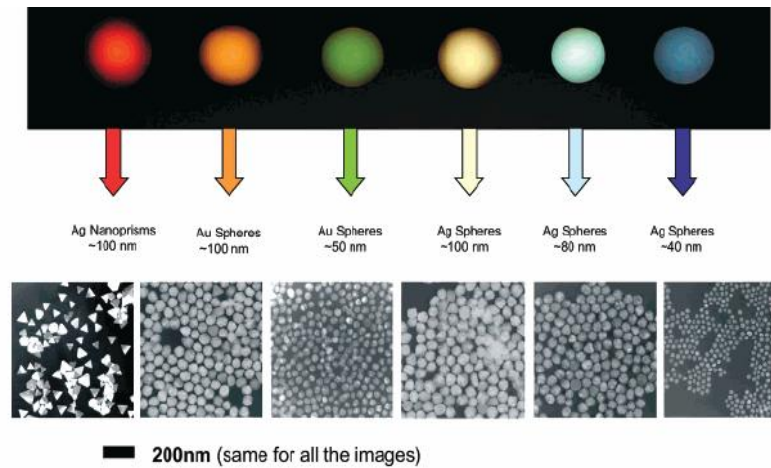
Nếu kích thước của hạt sắt từ giảm đến một giá trị nào đó, tính sắt từ và ferri từ biến mất, chuyển động nhiệt sẽ thắng thế và làm cho vật liệu trở thành vật liệu siêu thuận từ. Đối với vật liệu siêu thuận từ, từ dư và lực kháng từ bằng không. Ở trạng thái siêu thuận từ vật liệu hưởng ứng mạnh với từ trường ngoài nhưng khi không có từ trường hạt nano ở trạng thái mất từ tính hoàn toàn.

##### 1.1.3 Các hạt nano vàng

Hạt nano kim loại như hạt nano vàng, nano bạc được sử dụng từ hàng nghìn năm nay. Nổi tiếng nhất có thể là chiếc cốc Lycurgus được người La Mã chế tạo vào khoảng thế kỉ thứ tư trước Công nguyên và hiện nay được trưng bày ở Bảo tàng Anh. Chiếc cốc đó đổi màu tùy thuộc vào cách người ta nhìn nó. Nó có màu xanh lục khi nhìn ánh sáng phản xạ trên cốc và có màu đỏ khi nhìn ánh sáng đi từ trong cốc và xuyên qua thành cốc[11].



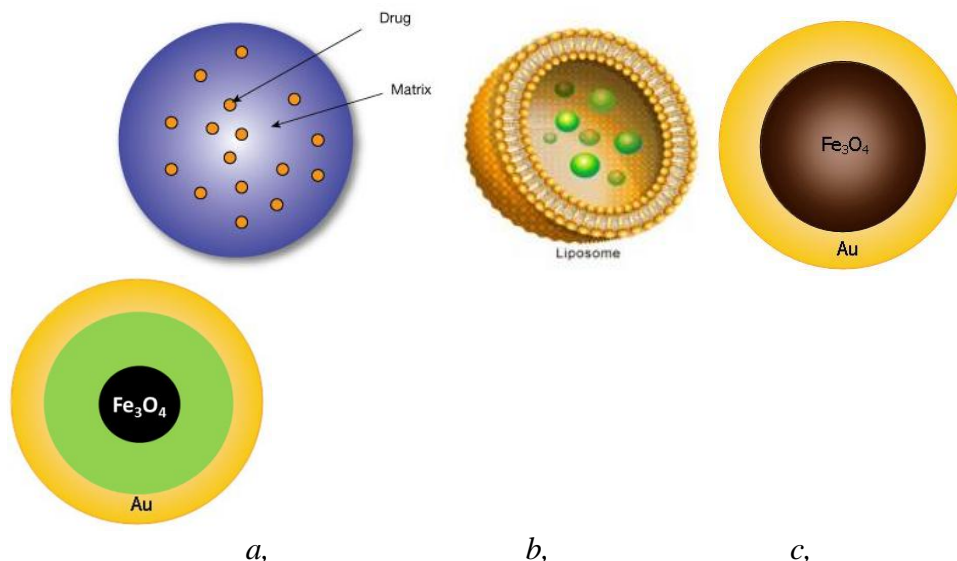
Hình 1.3. Màu sắc của cốc có thể là xanh lục hoặc đỏ khi nhìn ánh sáng phản xạ trên cốc hoặc nhìn ánh sáng đi từ bên trong xuyên qua thành cốc



Hình 1.4. Các phép phân tích ngày nay cho thấy các màu sắc các hạt nano vàng phụ thuộc vào kích thước của chúng [9].

#### 1.1.4 Hạt nano cấu trúc lõi vỏ (nanoshell)

Hạt nanoshell có thể có cấu trúc đa dạng, nhưng thông thường gồm có hai thành phần chính là lõi và vỏ. Hình dạng và các tính chất của lõi và vỏ, theo lý thuyết cho thấy có thể được điều chỉnh bằng cách khống chế các thành phần và các thông số chế tạo. Lớp vỏ có vai trò bảo vệ và nhằm khắc phục một số nhược điểm của phần lõi. Do đó chúng thường được chế tạo từ những vật liệu trơ hóa học, có độ ổn định cao, bề mặt có khả năng tương thích sinh học như các polymer, các chất vô cơ như  $\text{SiO}_2$ .



a, b, c, d,  
 Hình 1.6. Các dạng nanoshell: a) hạt nano chứa nhiều nhân giống nhau  
 b) Hạt nano chứa nhiều nhân khác nhau  
 c) Hạt nano chứa một lõi đồng nhất  
 d) Hạt nano được bao quanh bởi nhiều lớp vỏ.

Trong các dạng này, vật liệu chọn làm lõi/vỏ, tỉ lệ và kiểu kết lõi/vỏ là các yếu tố cơ bản để tạo ra các cấu trúc khác nhau của hạt nanoshell.

### 1.2. Hạt nanoshell $\text{Au}@ \text{SiO}_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$

#### 1.2.1. Phương pháp chế tạo phần lõi Phương pháp đồng kết tủa

Phương pháp đồng kết tủa điều chế các hạt oxit bằng cách kết tủa từ dung dịch muối của các cation kim loại dưới dạng hydroxit, cacbonat, oxalat... Việc trộn hỗn hợp ferit và fero hydroxit trong môi trường dung dịch dưới tác dụng máy khuấy từ, hỗn hợp được kết tủa với bazơ ( $\text{NH}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) tạo ra các hạt hình cầu có kích thước đồng nhất [14].

## 1.2.2 Phương pháp tạo hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

### 1.2.2.1 Quá trình sol-gel

#### a) Phản ứng thủy phân.

Phản ứng thủy phân thay thế nhóm alkoxide (–OR) trong liên kết kim loại alkoxide bằng nhóm hydroxyl (–OH) để tạo thành liên kết kim loại hydroxyl.

Theo phương trình phản ứng sau rút gọn sau



Trong đó x là 0, 1 và 2

Các thông số ảnh hưởng chủ yếu đến quá trình thủy phân là pH, bản chất và nồng độ của chất xúc tác, nhiệt độ, dung môi, tỉ số H<sub>2</sub>O/ precursor

#### b) Phản ứng ngưng tụ.

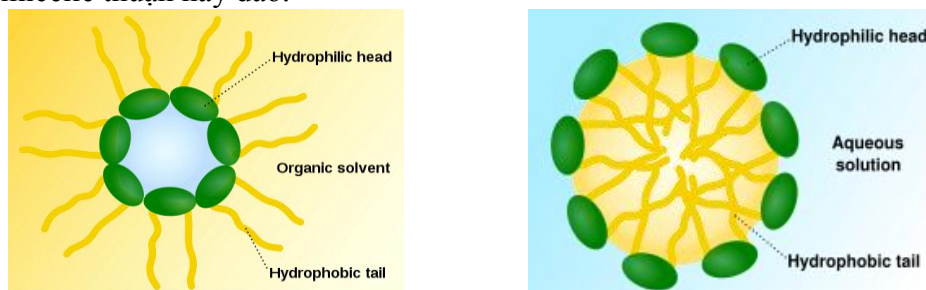
Phản ứng ngưng tụ cũng xảy ra theo cơ chế thế nucleophile lưỡng phân tử SN<sub>2</sub> xảy ra hoặc do sự loại ra một phân tử nước do phản ứng giữa hai nhóm silanol hoặc do loại ra một phân tử rượu do phản ứng giữa nhóm silanol và nhóm alkoxide. Giai đoạn ngưng tụ này nhằm tạo ra cầu liên kết siloxane (≡ Si-O-Si ≡), đó là một đơn vị cơ bản của polime vô cơ.

### 1.2.1.2. Phương pháp Stober

Phương pháp Stober là quá trình sol-gel tức là phản ứng thủy phân và ngưng tụ của các silicon alkoxyde được pha loãng ở nồng độ thấp trong dung môi nước và chất đồng dung môi như acetone, ethanol, propanol và n-butanol hoặc trong hỗn hợp các rượu cũng như trong các ête. Dựa trên cơ sở của quá trình thủy phân và ngưng tụ, chúng ta có thể chế tạo hạt nanoshell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> bằng phương pháp Stober. Sử dụng nguyên liệu: ethanol, nước, NH<sub>4</sub>OH, TEOS.

### 1.2.1.3. Phương pháp micelle

Micelle là hệ gồm 3 thành phần: chất hoạt động bề mặt, nước và dung môi. Trong đó, chất hoạt động bề mặt là chất mà phân tử có hai đầu gồm một đầu kỵ nước và một đầu ưa nước. Do đó, tùy thuộc vào pha của hệ là nhiều nước hay nhiều dung môi mà sẽ hình thành các hệ micelle thuận hay đảo.

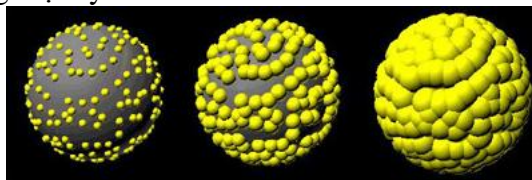


Hình 1.7. Các hệ micelle a. Hệ micelle thuận.

b. Hệ micelle đảo[8]

## 1.2.3 Phương pháp phủ lớp Au

Quá trình phát triển lớp vỏ đối với hạt nanoshell là quá trình phủ lớp mỏng lên trên một bề mặt hạt nano và kết hợp nhiều quá trình hóa học trong một dung dịch keo: tự lắp ráp hóa học tiếp theo là mạ không điện ly.



Hình 1.8. Các trạng thái trong quá trình phát triển lớp vỏ vàng lên hạt silica

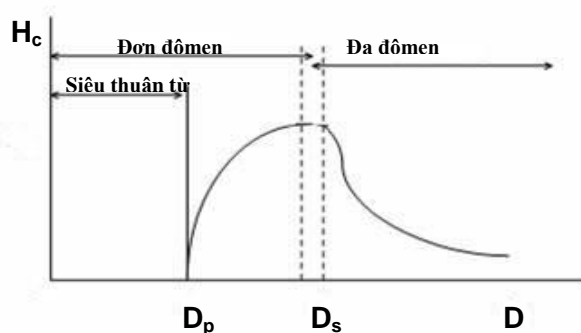
Lõi nano silica với đường kính khác nhau từ khoảng 50 nm đến 1 μm được chế tạo hoặc tổng hợp hoặc từ các nguồn thương mại. Các lõi hạt nano có bản chất trơ. Để trở thành chức năng, các bề mặt phải được thay đổi về mặt hóa học bằng cách sử dụng một chất siloxane có nhóm amin (NH<sub>2</sub>) hoặc thiol (–SH). Khi quá trình tạo lớp chức năng này kết thúc, các bề mặt hạt nano có một các nhóm chức năng có khả năng liên kết với hạt kim loại. Hạt nano vàng kích thước nhỏ 1-2 nm được đưa vào một dung dịch silica là dung dịch mạ kim

loại không điện ly, ở đó kim loại có thể bị khử trên bề mặt của hạt silica. Quá trình này tạo ra một vỏ kim loại đồng nhất trên lõi điện môi, với độ dày khác nhau, từ trong khoảng từ 5 đến 20 nm.

### 1.3 Đặc trưng của hạt nano

#### 1.3.1 Tính chất từ

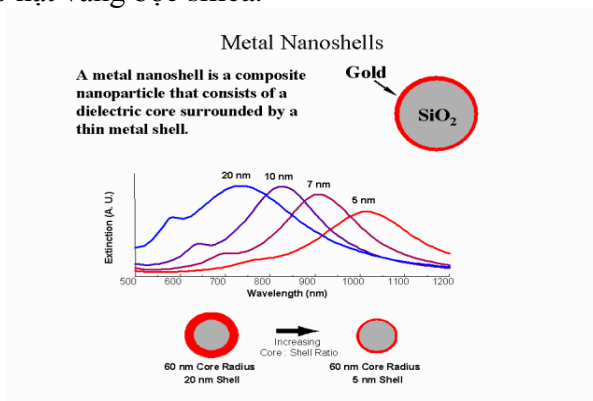
Khi giảm kích thước của hạt xuống dưới một giới hạn nhất định, độ từ dư không còn giữ theo các hướng xác định bởi dị hướng hình dạng hoặc dị hướng từ tinh thể của hạt nữa. Các hạt từ tính trở thành siêu thuận từ khi bán kính giảm xuống dưới 20nm. Đường cong từ hóa của hạt siêu thuận từ là một đường thuận nghịch có từ dư  $M_r=0$  và lực kháng từ  $H_c=0$ . Lực kháng từ phụ thuộc rất nhiều vào kích thước của hạt. Khi kích thước của hạt giảm thì lực kháng từ tăng dần đến giá trị cực đại rồi tiến giảm rất nhanh về 0 như hình vẽ (Hình 1.11).



Hình 1.11.  $H_c$  phụ thuộc vào đường kính hạt

#### 1.3.1 Tính chất quang

Khi kích thước hạt nano vàng dạng cầu tăng thì tiết diện tán xạ tăng, do đó để tăng tiết diện tán xạ người ta chế tạo hạt vàng bọc silica.



Hình 1.12. Phổ hấp thụ của các hạt  $SiO_2/Au$  với các tỉ lệ lõi/vỏ thay đổi[15]

Trên hình 1.12 ta thấy khi đường kính lõi cố định, thay đổi độ dày lớp vỏ vàng có thể điều chỉnh vị trí vùng cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) của hạt trong dải bước sóng mong muốn. Điều này được lí giải như sau:

### 1.4 Các ứng dụng của hạt nanoshell

#### 1.4.1 Dẫn truyền thuốc

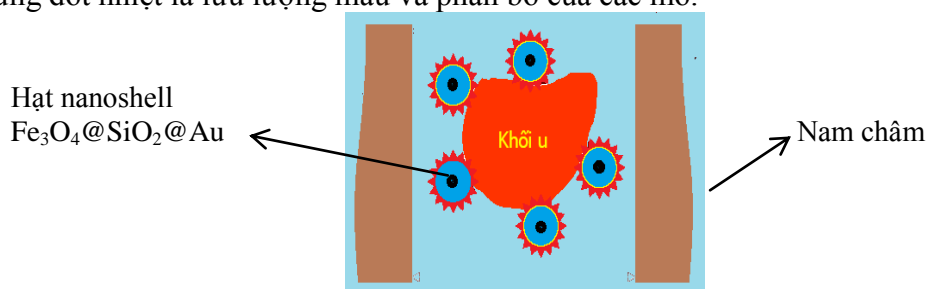
Hạt nanoshell có tính tương hợp sinh học được gắn kết với thuốc điều trị. Lúc này hạt nanoshell có tác dụng như một hạt mang. Khi các hạt đi vào mạch máu, người ta dùng từ trường ngoài để tập trung các hạt vào một vị trí nào đó trên cơ thể. Một khi hệ thuốc/hạt được tập trung tại vị trí cần thiết thì quá trình nhả thuốc có thể diễn ra thông qua cơ chế hoạt động của các enzym hoặc các tính chất sinh lý học do các tế bào ung thư gây ra như độ pH, quá trình khuếch tán hoặc sự thay đổi của nhiệt độ.

## 1.4.2 Làm giàu và phân tách chọn lọc tế bào

Trong y sinh học phải thường xuyên tách một loại thực thể sinh học nào đó ra khỏi môi trường của chúng để làm tăng nồng độ khi phân tích hoặc cho các mục đích khác. Phân tách tế bào sử dụng các hạt nanoshell có từ tính là một trong những phương pháp thường được sử dụng. Quá trình phân tách được chia làm hai giai đoạn: đánh dấu thực thể sinh học cần nghiên cứu và tách các thực thể được đánh dấu ra khỏi môi trường bằng từ trường.

## 1.4.3 Phối hợp đốt nhiệt, quang nhiệt

Trong phương pháp đốt nhiệt, các hạt nano từ tính được phân tán trong các mô mong muốn, sau đó tác dụng một từ trường xoay chiều bên ngoài đủ lớn (cường độ và tần số) tác dụng lên hạt nano để chúng tạo ra nhiệt nung nóng những vùng xung quanh. Nhiệt độ khoảng 42 °C trong khoảng 30 phút có thể đủ để giết chết các tế bào ung thư. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu ứng đốt nhiệt là lưu lượng máu và phân bố của các mô.



Hình 1.16. Quá trình đốt nhiệt bằng từ trường xoay chiều

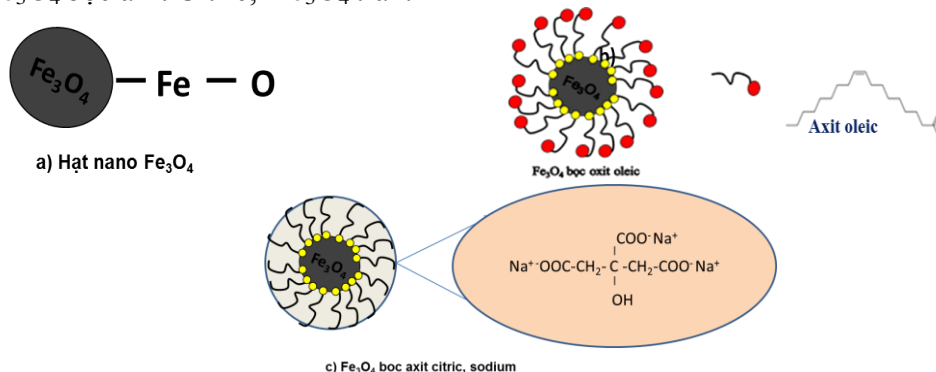
Hoặc sử dụng liệu pháp quang nhiệt in – vivo, tức là dùng nguồn laser chiếu vào. Trong trường hợp này chỉ sử dụng nguồn sáng hồng ngoại gần (NIR) vì chỉ loại ánh sáng này mới có khả năng đi sâu vào cơ thể qua cửa sổ của da (800-900 nm) do đây là vùng cực tiểu của hấp thụ của hồng cầu và của nước.

## Chương 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

### 2.1 Chế tạo hạt nano $Fe_3O_4@SiO_2@Au$ core-shell-shell

#### 2.1.1 Chế tạo hạt nano sắt từ $Fe_3O_4$

Trong luận văn này, chúng tôi sử dụng ba hạt nano sắt từ như sau:  $Fe_3O_4$  bọc trong oleic,  $Fe_3O_4$  bọc axit Citric,  $Fe_3O_4$  trần.



Hình 2.1. Các hạt nano sắt từ

#### 2.1.2 Chế tạo hạt nano $Fe_3O_4@SiO_2$ core-shell

##### 2.1.2.1 Chế tạo hạt nano $Fe_3O_4@SiO_2$ core-shell bằng phương pháp micelle thuận

###### a) Các nguyên vật liệu hóa chất:

- Precursor: methyltriethoxysilane (MTEOS):  $CH_3-Si-(OC_2H_5)_3$ , > 97%, Merck
- Hoạt động bề mặt: Aerosol-OT (AOT):  $C_{20}H_{37}O_7NaS$  và đồng hoạt động bề mặt Butanone-2:  $C_4H_8O$  (Trung Quốc).
- Amine: aminopropyltriethoxysilane (APTEOS):  $(C_2H_5O)_3-Si-C_3H_6-NH_2$ , > 98% Merck, đồng thời đây cũng là đồng precursor.

## **b) Quy trình chế tạo**

Hỗn hợp hoạt động bề mặt AOT và Butanone-2 được pha với nhau theo tỷ lệ 0.11g AOT: 200  $\mu$ l Butanone-2 (được 0.31ml hỗn hợp hoạt động bề mặt) hay về tỷ lệ mol là 1:9, sau đó được rung siêu âm cho tới khi dung dịch trong suốt về mặt quang học và đồng nhất về mặt hóa học. Sau đó, cho  $Fe_3O_4$  trần vào và rung siêu âm 20', tiếp đến là cho 200 $\mu$ l MTEOS vào hỗn hợp trên, rung siêu âm 10'. Tiếp theo, 10ml nước cất hai lần được thêm vào và khuấy từ 1h để thu được hệ micelle:  $(Fe_3O_4 + MTEOS)/AOT$  (butanone -2)/ nước. Mỗi hệ micelle này sẽ là một trung tâm phản ứng, phản ứng sol-gel sẽ xảy ra trong mỗi micelle khi lượng xúc tác APTEOS được thêm vào trong hệ. Sau khi cho xúc tác (APTEOS), pH của hỗn hợp tăng lên khoảng 9. Các hạt nanoshell  $Fe_3O_4@SiO_2$  hình thành với nhóm liên kết amine ( $-NH_2$ ). Sau đó hạt nanoshell được rửa 3 lần bằng ly tâm.

### **2.1.2.2 Chế tạo hạt nano silica bằng phương pháp micelle đảo**

#### **a) Các nguyên vật liệu hóa chất**

- $Fe_3O_4$  bọc oleic phân tán trong toluene (kích thước 10nm)
- Hoạt động bề mặt, Triton X-100 và đồng hoạt động bề mặt: Hexanol-1
- Dung môi: Cyclohexan. Tetraethyl orthosilicate (TEOS)
- Xúc tác  $NH_4OH$
- Amine: Propylamin-triethoxysilan (APTEOS)

#### **b) Quy trình chế tạo**

Trộn hỗn hợp TritonX-100 1.77ml, hexanol-1 1.6ml,  $Fe_3O_4$ , cho vào rung siêu âm 30 phút, sau đó thêm 7.5 ml Cyclohexan và cho hỗn hợp vào khuấy từ trong 45 phút. 430 $\mu$ l  $H_2O$ , 100 $\mu$ l TEOS được đưa vào hỗn hợp trên và khuấy từ trong 1 giờ. Sau đó cho dung dịch  $NH_4OH$ , rồi khuấy từ trong vòng 10 giờ. Cho tiếp 20  $\mu$ l amine APTEOS, để chức năng hóa bề mặt các hạt nano silica với các nhóm chức amine. Quá trình chức năng hóa bề mặt các hạt nanosilica được thực hiện trong khoảng 20 giờ. Sau đó loại hết dung môi cyclohexan, hoạt động bề mặt bằng rửa ly tâm 3 lần.

### **2.1.2.3 Phương pháp Stober**

#### **a) Các nguyên liệu và hóa chất**

- $Fe_3O_4$  bọc axit Citric
- Dung môi Ethanol ( $C_2H_5OH$ )
- Precursor: Tetraethyl orthosilicate (TEOS) công thức phân tử  $SiC_8H_{20}O_4$
- Xúc tác  $NH_4OH$
- Amine: Propylamin-triethoxysilan (APTEOS)

#### **b) Quy trình chế tạo**

#### **b) Quy trình chế tạo**

15ml Ethanol trộn với  $Fe_3O_4$  bọc axit Citric, rung siêu âm 20', tiếp đến cho TEOS,  $NH_4OH$  khuấy từ 30', cuối cùng đưa APTEOS khuấy từ 20h.

Phản ứng thủy phân và ngưng tụ của TEOS được trình bày ở công thức 2.5 và 2.6. Chất xúc tác  $NH_4OH$  cung cấp nước cho phản ứng thủy phân (chứa khoảng 70% lượng nước), và nâng độ pH của hỗn hợp phản ứng thúc đẩy quá trình ngưng tụ, còn APTEOS đóng vai trò là đồng precursor nhằm tạo nhóm chức  $-NH_2$  trên bề mặt hạt nano silica

### **2.1.3 Tổng hợp hạt nanoshell $Fe_3O_4@SiO_2@Au$**

#### **2.1.3.1 Chế tạo hạt vàng kích thước nhỏ làm vỏ hạt**

Hạt nano vàng kích thước từ 1-2nm là các hạt nano vàng được chế tạo bằng phương pháp Duff-Baiker trong môi trường citrate, các hạt nano vàng được hấp phụ trên bề mặt hạt lõi thông qua tương tác tĩnh điện.

#### **2.1.3.2 Quá trình gắn mầm Au lên hạt nano $Fe_3O_4@SiO_2$**

Quá trình phát triển mầm để hình thành lớp vỏ nano vàng

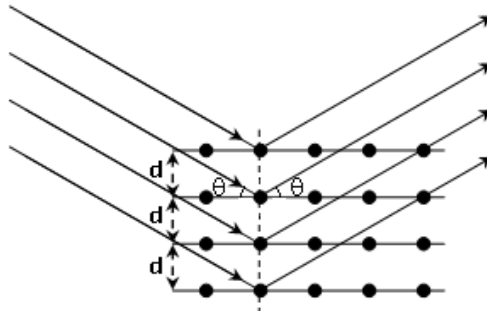
## 2.2 Các phương pháp khảo sát

### 2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Khi chiếu chùm tia X tới, tia X bị tán xạ trên các nút mạng theo mọi phương, hai tia tán xạ song song có thể giao thoa với nhau và tạo thành các cực đại và cực tiểu nhiễu xạ. Vì vậy, theo các phương ta đều có hiện tượng nhiễu xạ ánh sáng, tuy nhiên chỉ theo phương phản xạ gương (phương có góc phản xạ bằng góc tới) mới quan sát được hiện tượng nhiễu xạ vì theo phương đó cường độ nhiễu xạ lớn. Phương pháp phân tích cấu trúc tinh thể và pha bằng nhiễu xạ tia X dựa trên hiện tượng nhiễu xạ tia X bởi mạng tinh thể khi thỏa mãn điều kiện phản xạ Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.7)$$

Trong đó  $\theta$  là góc phản xạ,  $\lambda$  là bước sóng tia X,  $n$  là bậc nhiễu xạ.



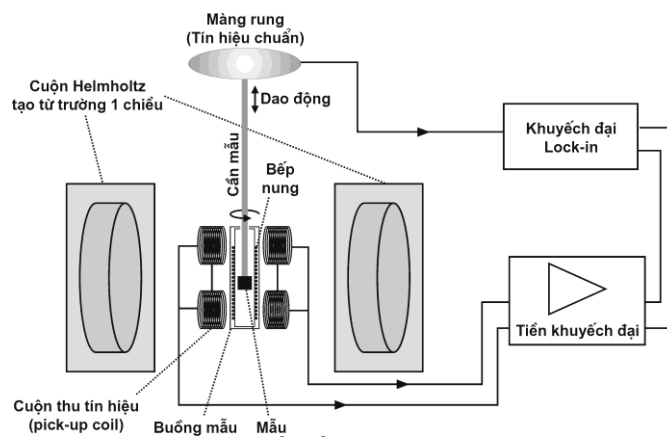
Hình 2.7. Hiện tượng các tia X nhiễu xạ trên các mặt tinh thể chất rắn

### 2.2.2. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) là công cụ rất hữu hiệu cho các nghiên cứu vật liệu và y học. Khi đo TEM ta có thể xác định được hình dạng, kích thước trung bình của hạt và sự phân tán của hạt trong môi trường chất. Khi chùm điện tử chiếu tới mẫu với tốc độ cao và trong phạm vi rất hẹp, các điện tử bị tán xạ bởi thế tĩnh điện giữa hạt nhân nguyên tử và lớp mây điện tử của vật liệu gây ra nhiễu xạ điện tử. Chùm điện tử nhiễu xạ từ vật liệu phụ thuộc vào bước sóng của chùm vật liệu tới và khoảng cách mặt phẳng mạng trong tinh thể, tuân theo định luật Bragg như đối với nhiễu xạ tia X.

### 2.2.3. Phương pháp từ kế mẫu rung (VSM)

Thiết bị đo VSM cho phép ta khảo sát sự phụ thuộc của từ độ vào cường độ từ trường, dựng đường cong từ trễ từ đó ta có thể biết được lực kháng từ  $H_c$ . Sự dịch chuyển của đường cong từ trễ cho ta biết được  $H_{int}$ ,  $H_{ex}$  do vậy có thể khảo sát được lực tương tác trao đổi giữa các lớp sắt từ với sắt từ, sắt từ với phản sắt từ. Mô hình bố trí hệ đo được thể hiện trên hình 2.9.



Hình 2.9. Sơ đồ cấu tạo của máy đo VSM

### 2.2.4. Phổ hấp thụ

Phổ hấp thụ là đường biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ  $\alpha$  của môi trường vật vào bước sóng của ánh sáng tới. Khi chiếu một chùm tia sáng đơn sắc có cường độ  $I_0$  song



song vào một môi trường vật chất có bề dày  $l$  (cm) và nồng độ  $C$  (mol/l), chùm tia này sẽ bị môi trường hấp thụ, tán xạ hoặc truyền qua. Cường độ  $I$  của chùm tia truyền qua môi trường này bị giảm theo quy luật theo biểu thức toán học của định luật Beer-Lamber sau:

$$\ln(I_0/I) = Kn \quad (2.13)$$

hay:  $\ln(I_0/I) = \epsilon l C \quad (2.14)$

Trong đó:  $K$ - là hệ số hấp thụ

$n$ - số mol chất nghiên cứu đặt trên đường đi của bức xạ

Đại lượng  $\ln(I_0/I)$  gọi là mật độ quang ( $D$ ) hay độ hấp thụ ( $A$ ),  $\epsilon$  là hệ số hấp thụ mol.

### 2.2.5. Hấp thụ hồng ngoại

Phổ hấp thụ hồng ngoại chính là phổ dao động quay vì khi hấp thụ bức xạ hồng ngoại thì cả chuyển động dao động và chuyển động quay đều bị kích thích. Tất cả các phân tử được cấu tạo từ các nguyên tử nối với nhau bằng các liên kết hóa học. Tần số dao động không những phụ thuộc vào bản chất của từng liên kết riêng biệt như: C-H hay C-O, mà còn phụ thuộc vào cả phân tử và môi trường xung quanh nó. Biên độ dao động của một hệ sẽ tăng lên dưới tác động của sự va đập. Tương tự như vậy, dưới tác động của trường điện từ (sóng hồng ngoại) thì biên độ dao động của các liên kết hóa học và cùng với chúng là dao động của các điện tích cũng thay đổi. Do các phân tử chỉ hấp thụ các sóng hồng ngoại có năng lượng tương ứng với khoảng cách giữa hai mức năng lượng dao động của nguyên tử nên biên độ dao động tăng không liên tục mà nhảy bậc.

## Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong chương này, chúng tôi sẽ trình bày một số kết quả thu được từ thực nghiệm. Các thảo luận được tập trung chủ yếu vào phân tích cấu trúc, thành phần hoá học, tính chất từ, quang và kích thước hạt.

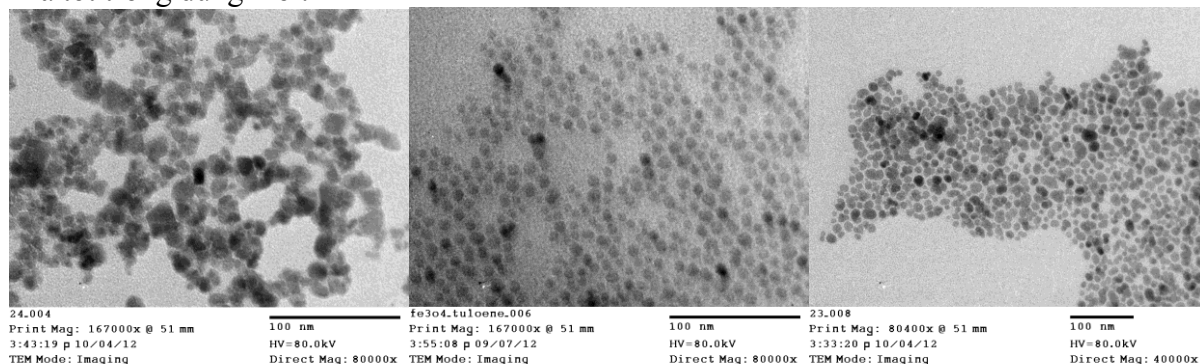
Các hạt nano  $Fe_3O_4$  bọc axit Citric, bọc oleic và  $Fe_3O_4$  trần được kí hiệu là F1, F2, F3

### 3.1. Hình thái bề mặt và kích thước của hạt nanoshell qua ảnh TEM

#### 3.1.1 Hình thái bề mặt và kích thước của hạt sắt từ qua ảnh TEM

Các mẫu đo được phân tán vào trong dung môi nước, toluene để chụp ảnh TEM dưới dạng chất lỏng. Phân bố kích thước và hình dạng của hạt được khảo sát thông qua phép đo này.

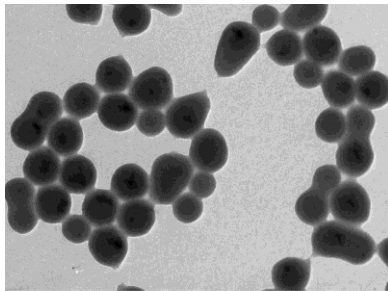
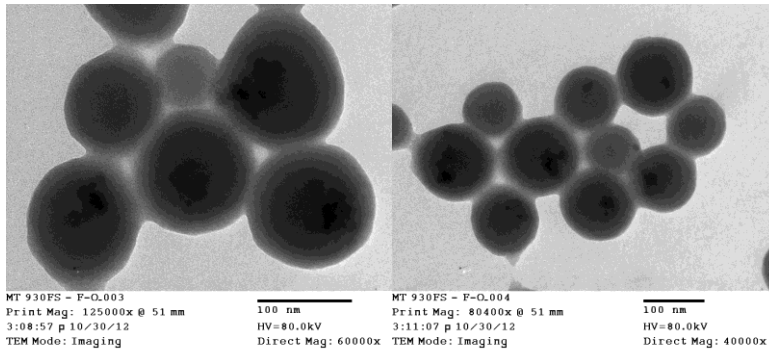
Hình 3.1 a, b, c là ảnh TEM của các mẫu F1, F2 và F3 ở cùng thang đo 100 nm. Từ ảnh TEM ta thấy các hạt trong mẫu có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều và phân tán khá tốt trong dung môi.



Hình 3.1. Kết quả ảnh Tem của hạt nano sắt từ mẫu F1, F2, F3

#### 3.1.2 Hình thái bề mặt và kích thước của nanoshell $Fe_3O_4@SiO_2$ qua ảnh TEM

a) Ảnh Tem của hạt nanoshell  $Fe_3O_4@SiO_2$  chế tạo bằng phương pháp Micell thuận

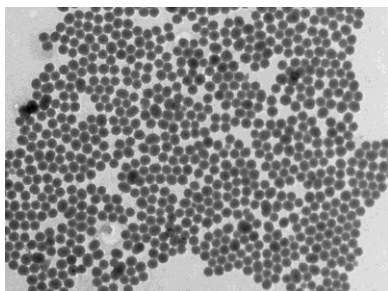
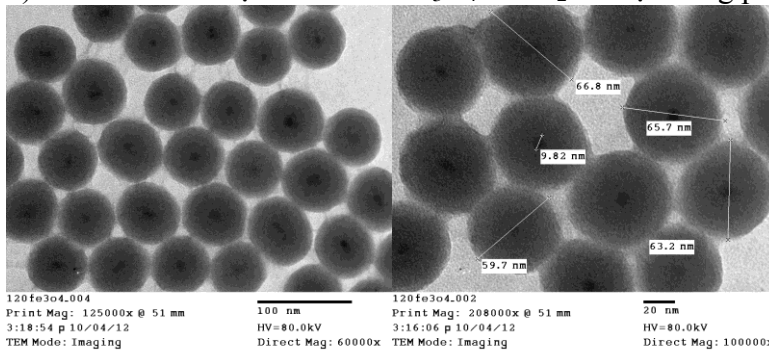


MT 930FS - F-0.006  
Print Mag: 39800x @ 51 mm  
3:12:46 p 10/30/12  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 20000x

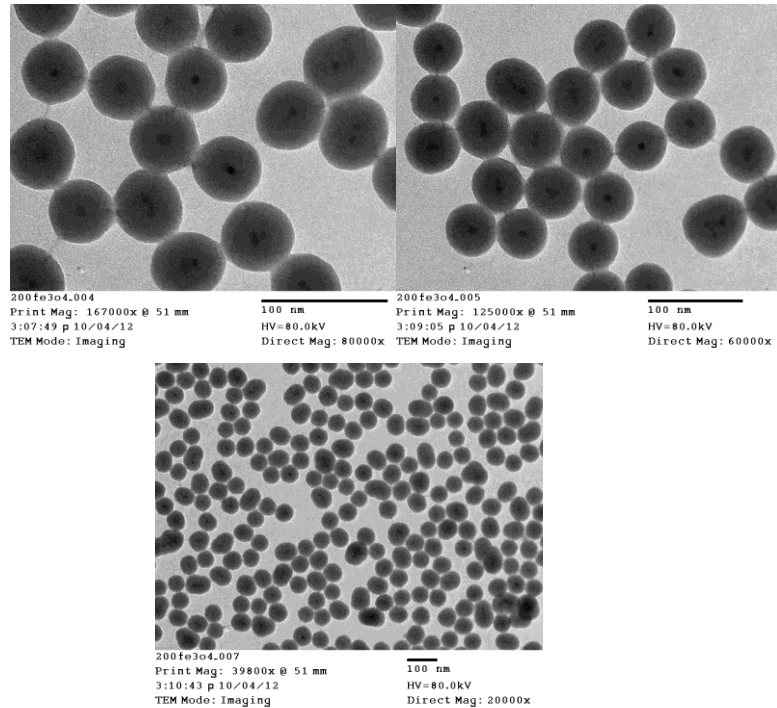
Hình 3.2. Ảnh Tem của hạt nanoshell  $Fe_3O_4@SiO_2$  chế tạo bằng phương pháp Micell thuận

b) Ảnh Tem của hạt nanoshell  $Fe_3O_4@SiO_2$  chế tạo bằng phương pháp Micell đảo



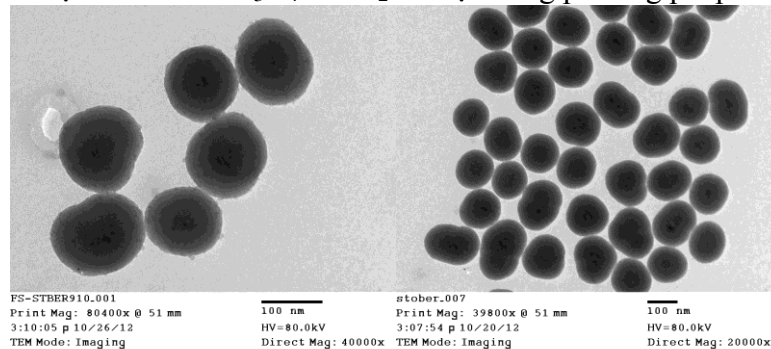
120fe3o4.007  
Print Mag: 20600x @ 51 mm  
3:22:23 p 10/04/12  
TEM Mode: Imaging

500 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 10000x



Hình 3.3. Ảnh Tem của hạt nanoshell  $Fe_3O_4@SiO_2$  chế tạo bằng phương pháp Micell đảo

c) Ảnh Tem của hạt nanoshell  $Fe_3O_4@SiO_2$  chế tạo bằng phương pháp Stober



Hình 3.4. Ảnh Tem của hạt nanoshell  $Fe_3O_4@SiO_2$  chế tạo bằng phương pháp Stober

## KẾT LUẬN

Luận văn đã trình bày các kết quả của việc chế tạo và nghiên cứu các tính chất của các hạt nano  $Fe_3O_4@SiO_2@Au$  cấu trúc lõi vỏ có chứa tâm màu RB và FITC. Luận văn đã thực hiện được các công việc sau:

- Sử dụng nhiều loại hạt nano sắt từ cho các phương pháp khác nhau như: hạt từ bọc axit oleic, hạt từ bọc citric và hạt từ trần
- Chế tạo các hạt nano  $Fe_3O_4@SiO_2$  cấu trúc lõi vỏ chứa tâm màu RB bằng phương pháp micell thuận
- Chế tạo các hạt nano  $Fe_3O_4@SiO_2$  cấu trúc lõi vỏ chứa tâm màu FITC bằng phương pháp micell đảo.
- Chế tạo các hạt nano  $Fe_3O_4@SiO_2$  cấu trúc lõi vỏ phương pháp Stober.
- Chức năng hóa bề mặt hạt  $Fe_3O_4@SiO_2$  bằng nhóm  $NH_2$
- Tổng hợp thành công lớp vỏ nano Au quanh lõi điện môi từ tính  $Fe_3O_4@SiO_2$ . Hạt nanoshell được tạo ra vừa có tính chất siêu thuận từ của hạt nano  $Fe_3O_4$ , vừa có đỉnh cộng hưởng plasmon trong vùng ánh sáng nhìn thấy rất phù hợp cho các ứng dụng y – sinh

- Khảo sát hình thái và kích thước hạt.

## References

### Tiếng Việt

- [1] Vũ Thị Thùy Dương (2003), *Các phương pháp phổ trong nghiên cứu cấu trúc và chất liệu laser màu rắn chế tạo bằng phương pháp sol-gel*, luận văn thạc sỹ Vật lý, Hà Nội
- [2] Nguyễn Hữu Đức (2008), *Vật liệu từ cấu trúc nano và điện tử học spin*, NXB DHQG Hà Nội.
- [3] Đỗ Thị Huệ (2011), *Nghiên cứu chế tạo hạt nano vàng kích thước nhỏ dùng trong chế tạo hạt nano đa lớp*, luận văn thạc sỹ Vật lý, Viện vật lý.

### Tiếng Anh

- [4] Albert P. Philipse, Michel P. B. Van Bruggen, and Chellapah Pathmamanoharan (1994), *Magnetic Silica Dispersions Preparation and Stability of Surface-Modified Silica Particles with a Magnetic Core*, Langmuir.
- [5] Challa S. S. R. Kumar (2005), *Biofunctionalization of Nanomaterials, Nanotechnologies for the Life Sciences Vol. 1*, Edited by Copyright 8 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KgaA, Weinheim, ISBN: 3-527-31381-8
- [6] Chao Hui, Chengmin Shen, Jifa Tian, Lihong Bao, Hao Ding, a Chen Li, Yuan Tian, Xuezhao Shiaband Hong-Jun Gao (2010), *Core-shell nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic seeds*, *Nanoscale*, 2011, 3, 701-705/701
- [7] Chouly C, Pouliquen D, Lucet I, Jeune P, Pelet JJ (1996), *deverlopment of superparamagnetic nanoparticles for MRI effect of particles size, charge and surface nature on biodistribution*, *J Mcroencapsul*, tr. 13,245-55.
- [8] Enlena Taboada Cabellos (2009), *Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> composite nanoparticles targeting magnetic resonance imaging and magnetic hyperthermia applications*, PhD thesis.
- [9] H-T. Jeng and G. Y. Guo (2002), *First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, *Phys. Rev. B*, 65, 094429.
- [10] [Http://en.wikipedia.org/wiki/Micelle](http://en.wikipedia.org/wiki/Micelle)
- [11] [Http://vi.wikipedia.org](http://vi.wikipedia.org).
- [12] Ismail A.M. Ibrahim, A.A.F. Zikry, Mohamed A. Sharaf (2010), *Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica*, *Journal of American science*, 2010;6(11).
- [13] Meizhen Gao, Wen Li, Jingwei Dong, Zhirong Zhang, Bingjun Yang (2011), *Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Composite Nanoparticles*, *World Journal of Condensed Matter Physics*, 1, 49-54
- [14] Ming Ma, Yu Zhang, Wei Yu, Hao-ying Shen, Hai-qian Zhang, Ning Gu(2002), *Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane*, *Elsevier* 212(2003) 219-226
- [15] Markus Niederberger (2006), *“Colloidal Gold”*, *Chem. Rew.* pp. 110, 7238-7248
- [16] Roya Ashayer, Samjid H. Mannan, Shahriar Sajjadi (2008), *Synthesis and characterization of gold nanoshells using poly, (diallyldimethyl ammonium chloride)*
- [17] Suchita Kalele, S.W.Gosavi, J. Urbanand S.K.Kulkarni (2006), *Nanoshell particles systhesis, properties and application.*
- [18] *Technology in Cancer Research and Treatment* (2004), Volume 3, Number 1.
- [19] Veronica Salgueirino-Maceira, Miguel A. Correa-Duarte, Michael Farle, Arturo Lopez-Quintela, Karl Sieradzki, and Rodolfo Diaz (2006), *Bifunctional Gold – Coated Magnetic Silica Spheres*, *Chem. Mater*, 2701-2706
- [20] VuThi Thuy Duong, Chu Viet Ha, Tran Thanh Thuy, Nguyen Thi Van, Pham Minh Tan, Tong Kim Thuan, and Tran Hong Nhung (2010), *Synthesis, optical properties and*

Bioapplications of ORMOSIL Nanoparticles, the first Cambodia – Laos – Vietnam, Vientiane, Lao PDR, pp 145-151

[21] Werner Stober, Arthur Fink (1968), Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres, *Journal of colloid and interface science* 26, 62—69.

[22] W.S.Prestvik, A.Berge and J Ugeltad P.M.Stenstad (1997), Preparation and applications of monosized magnetic particles in selective cell separation, Kluwer Academic Press/ Plenum Publishers, Amsterdam, 1<sup>st</sup> edition.

[23] W. Voit, D. K. Kim, W. Zapka, M. Muhammed, K. V. Rao (2001), Magnetic behavior of coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles in ferrofluids, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, Vol. 676, Y7.8.1-Y7.8.6.

[24] Zhu Jian, Wang Yongchang (2003), Surface Plasmon Resonance Enhanced Scattering of Au Colloidal Nanoparticles, *Plasma Science & Technology*, Vol. 5, No. 3, pp. 1853-1839