

Nghiên cứu tổng hợp Nano sắt bằng phương pháp hoá học

Nguyễn Thị Nhung*, Nguyễn Thị Kim Thường

Viện Địa chất, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 84 Chùa Láng, Đống Đa, Hà Nội

Nhận ngày 29 tháng 5 năm 2007

Tóm tắt. In this article, iron nanoparticles were synthesized by reduction of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,045M using NaBH_4 0,25M. Characteristics of obtained iron particales were studied by Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray diffraction method (XRD) and BET specific surface area, and maximum benzen adsorption. The TEM results of synthesized iron nanoparticales show that iron particles are spherical in shape and connected in chains, the particale size is about 3 - 50nm. The X-ray results show that synthesized nanoparticles is iron at 44.72° . The specific surface area of the iron nanoparticles is approximately $26\text{m}^2/\text{g}$ and maximum benzen adsorption is $0.206\text{mmol}/\text{g}$.

1. Mở đầu

Trong lĩnh vực khoa học công nghệ nano, sắt kim loại kích thước nano được quan tâm nghiên cứu rất nhiều, vì nó có ứng dụng rất đa dạng trong sản xuất và đời sống. Nano sắt được dùng nhiều công nghệ thông tin và truyền thông làm vật liệu chế tạo linh kiện điện tử và cảm biến. Ngày càng có nhiều thông tin về ứng dụng các sensor trên cơ sở nano sắt trong y học. Gần đây nano sắt và nano sắt phủ kim loại được ứng dụng rộng rãi và rất hiệu quả để xử lý nước và các chất thải độc hại [1]. Wei-Xian Zhang là một trong những nhà khoa học đi đầu trong lĩnh vực nghiên cứu tổng hợp nano sắt và ứng dụng để xử lý các hợp chất clo hữu cơ như: TCE, PCBs, CCl_4 ...[2]. Ông cũng đã thành công trong việc xử lý các dẫn xuất clo của etylen bằng nano sắt [3] và xử lý các hợp chất clo hữu cơ

bằng nano sắt phủ kim loại [4]. Nano sắt được các nhà khoa học gọi là “thần dược vạn năng” trong xử lý môi trường. Vì vậy, trong những năm gần đây hướng nghiên cứu chế tạo nano sắt và ứng dụng trong xử lý chất thải độc hại được nhiều trường phái khoa học quan tâm đặc biệt [5,6]. Nano sắt được tổng hợp bằng nhiều cách khác nhau: phương pháp kết tủa [1]; phương pháp cơ học [7]; phương pháp phân huỷ nhiệt [8]; phương pháp ngưng tụ bay hơi [9,10]... Tính chất đặc trưng của nano sắt về cấu trúc, kích thước hạt, diện tích bề mặt, dung lượng hấp phụ... được nghiên cứu bằng các phương pháp Vật lý và Hoá lý hiện đại [1,4]. Trong bài báo này, đã nghiên cứu tổng hợp nano sắt bằng phương pháp hoá học. Các tính chất đặc trưng của nano sắt được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Diện tích bề mặt riêng và độ hấp phụ của nano sắt tổng hợp được xác định bằng phương pháp Brunauer, Emmett, Teillor (BET).

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-7754724
E-mail: nguyenthinhung1951@yahoo.com

2. Thục nghiệm

2.1. Hoá chất và thiết bị

Các hoá chất sử dụng trong quá trình tổng hợp thuộc loại tinh khiết hoá học.

- Dung dịch $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.045M
- Dung dịch NaBH_4 0.25M
- Nước cất deion
- Máy khuấy từ

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Nano sắt được tổng hợp trên cơ sở phương pháp khử dung dịch $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong môi trường nước bằng NaBH_4 .

- Các tính chất đặc trưng của nano sắt kim loại được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 Advance của hãng Bruker (Đức) tại phòng thí nghiệm hoá Vật liệu, Khoa Hoá học, Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN với bước sóng tia X tới từ bức xạ K_α của anode Cu là $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$.

- Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được chụp trên máy EM 1010 của hãng Jeol với hiệu điện thế 100kV, tại phòng thí nghiệm của Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

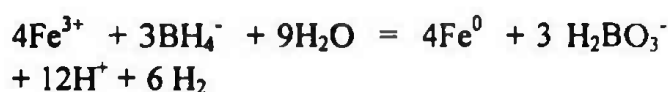
- Diện tích bề mặt riêng và độ hấp phụ benzen-cực đại của nano sắt được xác định trên cân hấp phụ Macbel (Trung Quốc) tại phòng thí nghiệm Trung tâm Công nghệ Môi trường của Bộ Tư lệnh hoá học.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu quy trình tổng hợp nano sắt kim loại

Nano sắt kim loại được tổng hợp theo phương pháp khử Fe^{3+} bằng NaBH_4 trong môi

trường nước, phương trình phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau:



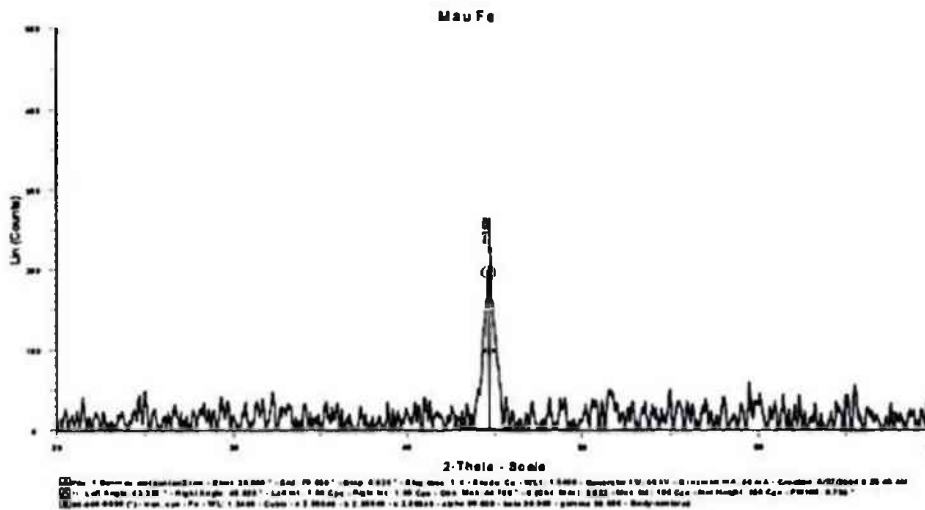
Sau khi nghiên cứu khảo sát tỷ mỉ các điều kiện về nồng độ dung dịch, tỉ lệ các chất tham gia phản ứng, tốc độ khuấy và nhỏ giọt, đã chọn được các thông số tối ưu: nồng độ dung dịch NaBH_4 là 0,25M, dung dịch FeCl_3 là 0,045M, tỉ lệ các tác nhân theo thể tích là 1:1. Nhờ có NaBH_4 dư, các tinh thể nano sắt được tạo thành nhanh, đồng đều và tránh được sự oxy hoá sắt trong quá trình tổng hợp.

Quy trình tổng hợp được tiến hành như sau: Thêm từ từ dung dịch NaBH_4 0,25M (tốc độ nhỏ giọt 50 giọt/phút) vào dung dịch $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,04 M với tỉ lệ thể tích 1:1. Phản ứng được khuấy liên tục. Tinh thể nano sắt tạo thành được rửa (gạn) bằng nước cất deion 3 - 5 lần, lọc nhanh qua giấy lọc định lượng và sấy trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 40°C trong 5 giờ. Sản phẩm được cho vào lọ kín, giữ ở nhiệt độ thấp, tránh ánh sáng và không khí lọt vào tốt nhất là giữ trong môi trường khí trơ.

3.2. Phổ nhiễu xạ tia X của nano sắt

Dựa trên phổ nhiễu xạ tia X (hình 1), có thể nhận thấy, pic đặc trưng của nano sắt xuất hiện trong khoảng 2θ và $44,72^\circ$ với cường độ lớn. Trong khoảng 2θ từ $20 - 70^\circ$ không xuất hiện các pic phụ khác.

Dựa vào phương trình Debye-Scherrer $d = k\lambda/\beta\cos\theta$, trong đó: d là kích thước tinh thể $= 1,54056 \text{ nm}$; bước sóng tia X của Cu $\beta = 0,0149 \text{ radian}$ bán độ rộng của vạch phổ; vị trí xuất hiện pic nano sắt $\theta = 22,364$, ta tính được kích thước tương đối của hạt là $9,95 \text{ nm}$.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của hạt nano sắt.

3.3. Nghiên cứu đặc trưng của nano sắt bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kích thước hạt và sự phân bố hạt nano sắt được đặc trưng bằng hình ảnh TEM. Kết quả nghiên cứu ảnh tem cho thấy, kích thước hạt trong khoảng 3 - 50 nm (hình 2), các tinh thể nano sắt có hình cầu và nối với nhau thành chuỗi. Kiểu liên kết thành chuỗi này là do sự tương tác giữa các hạt kim loại có từ tính với nhau. Kết quả này cũng phù hợp với các công trình đã được công bố [1,2].

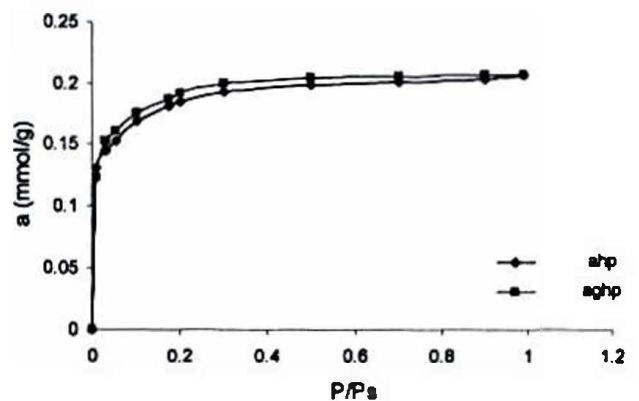


Mẫu Fe
173606 80.0KV X50K 100nm

Hình 2. Ảnh TEM của hạt nano sắt tổng hợp được.

3.4. Nghiên cứu diện tích bề mặt và độ hấp phụ benzen cực đại

Diện tích bề mặt và độ hấp phụ benzen của nano sắt được xác định theo phương pháp BET trên nguyên tắc đo các giá trị hấp phụ và giải hấp phụ hơi benzen tại các chế độ áp suất P/Ps khác nhau từ 0 - 0,99 (P- áp suất hơi tại thời điểm cân bằng hấp phụ. Ps-áp suất hơi bão hoà của chất bị hấp phụ). Dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ benzen (hình 3) và phương trình BET đã xác định được diện tích bề mặt riêng là 26,43 m²/g và độ hấp phụ benzen cực đại của nano sắt tổng hợp được là 0,206 mmol/g.



Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ benzen của nano sắt.

4. Kết luận

- Đã tổng hợp được nano sắt có kích thước nhỏ hơn 150 nm trên cơ sở phương pháp khử dung dịch FeCl_3 bằng NaBH_4 .

- Đã xác định được các tính chất đặc trưng của nano sắt bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD); phương pháp kính hiển vi điện từ truyền qua (TEM).

- Diện tích bề mặt riêng của nano sắt tổng hợp được là $26,43 \text{ m}^2/\text{g}$ và độ hấp phụ benzen cực đại là $0,206 \text{ mmol/g}$.

Các nghiên cứu về ứng dụng nano sắt làm vật liệu xử lý các chất độc hại trong nước sẽ được trình bày trong các thông báo tiếp theo.

Lời cảm ơn. Công trình thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản của Bộ Khoa học và Công nghệ.

Tài liệu tham khảo

- [1] Wei-Xian Zhang, Nanoscale iron particles for Environmental Remediation: An overview, *Journal of nanoparticle Research* 5 (2003) 323.
- [2] Chuan Bao Wang, Wei-Xian Zhang, Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Env. Science and Technology* 31, No.7(1997).
- [3] Hsing-Lung Lien, Wei-Xian- Zhang, Nanoscale iron particles for complete reduction of

chlorinated ethenes, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering aspect* 191(2001) 97.

- [4] Wei-Xian Zhang, Chuan-Bao Wang, Hsing-Lung Lien, Treatment of Chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles, *Catalysis Today* 40 (1998) 387.
- [5] F. Li, C. Vipulanandan, Microemulsion Approach to Nanoiron Production and degradation of Trichloroethylene, *Center for Innovative grouting Materials and Technology (Cigmat), Department of civil and Environmental Engineering, University of Houston, Proceedings cigmat-2003 Conference & Exhibition.*
- [6] M. Sherman Ponder, G. John Darab, E. Thomas Mallouk, Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported nanoscale Zero-valent Iron, *Eviron. Sci. Technol.* 34 (2000) 2564.
- [7] R. Kalyanaraman, Sang Yoo, M.S. Krupashankara, T.S. Sudarshan, R.J. Dowling, Synthesis and consolidation of Iron Nanopowders, *Nanostructured Materials* 10, No.8 (1998) 1379.
- [8] E. Bermejo, T. Becue, C. Lacour, M. Querton, Synthesis of nanoscaled Iron particles from freeze-dried precursors, *Powder Technology* 94 (1997) 29.
- [9] C.J. Choi, O. Tolochko, B.K. Kim, Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation, *Materials Letter* 56 (2002) 289.
- [10] Z.L. Cui, L.F. Dong, Z.K. Zhang, Oxidation behavior of nano-Fe prepares by hydrogen arc plasma method, *Nanostructure Material* 5 (1995) 829.

Synthesis of iron nanoparticles by chemical method

Nguyen Thi Nhung, Nguyen Thi Kim Thuong

Institute of Geological Sciences, Vietnamese Academy of Science and Technology, 84 Chua Lang, DongDa, Hanoi, Vietnam

In this article, iron nanoparticles were synthesized by reduction of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,045M using NaBH_4 0,25M. Characteristics of obtained iron particles were studied by Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray diffraction method (XRD) and BET specific surface area, and maximum benzen adsorption. The TEM results of synthesized iron nanoparticles show that iron particles are spherical in shape and connected in chains, the particle size is about 3 - 50nm. The X-ray results show that synthesized nanoparticles is iron at 44.72° . The specific surface area of the iron nanoparticles is approximately $26 \text{ m}^2/\text{g}$ and maximum benzen adsorption is 0.206 mmol/g .