

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

---

**Nguyễn Thị Lý**

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT  
QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO LAI  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Ag}$   
CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC**

**Thái Nguyên – 2018**

## LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới **TS. Trần Quang Huy**, người thầy đã nhiệt tình chỉ bảo, định hướng và tạo mọi điều kiện thuận lợi về mặt khoa học để tôi hoàn thành đề tài luận văn thạc sĩ.

Tôi xin chân thành cảm ơn anh Đào Trí Thức – NCS Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, cô Nguyễn Thanh Thủy và anh Phạm Văn Chung – Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương đã chỉ bảo, hướng dẫn và giúp đỡ tận tình trong quá trình tôi thực hiện đề tài.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu Trường Đại học Khoa học, Ban chủ nhiệm Khoa Vật lí – Công Nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên; Ban Giám hiệu, tổ Lí – Hóa – Công nghệ trường THPT Hưng Yên đã tạo điều kiện và tận tình giúp đỡ để tôi hoàn thành đề tài này.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn tới Ban giám đốc; Ban chủ nhiệm khoa; PTN Siêu cấu trúc và các anh chị thuộc Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương đã tạo mọi điều kiện về cơ sở vật chất, hỗ trợ về chuyên môn cho tôi trong suốt quá trình học tập và thực hiện đề tài.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn gia đình, bạn bè và đồng nghiệp đã luôn ủng hộ và cổ vũ để tôi hoàn thành tốt luận văn của mình.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

**Tác giả luận văn**

**Nguyễn Thị Lý**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan rằng đây là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự giúp đỡ về mặt chuyên môn của anh Đào Trí Thức – NCS trường Đại học Sư phạm Hà Nội, cùng với sự hướng dẫn khoa học của TS. Trần Quang Huy. Kết quả khóa luận là trung thực và không sao chép từ bất cứ tài liệu nào. Những nội dung khóa luận có tham khảo và sử dụng các tài liệu đã công bố trên các tạp chí và các trang web uy tín. Các trích dẫn đều được liệt kê trong danh mục tài liệu tham khảo của luận văn.

**Tác giả luận văn**

**Nguyễn Thị Lý**

## MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN .....	i
LỜI CAM ĐOAN .....	iii
MỤC LỤC .....	iv
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT.....	vi
DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, ĐỒ THỊ.....	vii
MỞ ĐẦU .....	1
CHƯƠNG I. TỔNG QUAN .....	4
1.1 Công nghệ nano.....	4
1.1.1. Đặc tính của nano bạc .....	4
1.1.2. Ứng dụng của nano bạc .....	7
1.2. Nano từ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	10
1.3. Hệ vật liệu nano lai sắt từ - bạc (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – Ag).....	15
1.4. Phương pháp chế tạo hệ nano lai Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag .....	16
1.4.1. Phương pháp hóa học .....	16
1.4.2 Phương pháp vật lí.....	18
1.4.3 Phương pháp quang hóa .....	19
1.5 Lý do lựa chọn tổng hợp hệ vật liệu nano lai Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag bằng phương pháp điện hóa .....	21
1.6 Kết luận.....	22
CHƯƠNG 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP.....	22
2.1 Vật liệu .....	22
2.1.1 Hóa chất, nguyên vật liệu.....	22
2.1.2 Thiết bị.....	23
2.2 Quy trình tổng hợp nano bạc.....	23
2.3 Quy trình tổng hợp nano từ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	25
2.4 Quy trình tổng hợp nano lai Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag .....	26
2.5 Khảo sát đặc trưng của nano Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag.....	28

2.5.1 Phương pháp đo phổ hấp thụ UV-vis.....	28
2.5.2 Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	29
2.5.3 Phương pháp đo thế Zeta.....	31
2.5.4 Phương pháp phân tích thành phần (EDX).....	33
2.5.5 Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	34
2.5.6 Phương pháp đo từ kế mẫu rung (VSM).....	35
<b>2.6 Khảo sát hoạt tính kháng khuẩn của nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag.....</b>	<b>37</b>
<b>CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN.....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Phổ UV-vis của nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag.....</b>	<b>38</b>
3.1.1 Nano Ag chế tạo bằng phương pháp điện hóa.....	38
3.1.2 Nano Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa.....	40
3.1.3 Nano lai Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag.....	40
<b>3.2 Hình thái và thành phần của nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag.....</b>	<b>44</b>
<b>3.3 Nhiễu xạ tia X của nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag.....</b>	<b>48</b>
<b>3.4 Thế Zeta của nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag.....</b>	<b>50</b>
<b>3.5 Tính chất từ của nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag.....</b>	<b>51</b>
<b>3.6 Hoạt tính kháng khuẩn của nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag.....</b>	<b>52</b>
<b>3.7 Kết luận.....</b>	<b>55</b>
<b>KẾT LUẬN CHUNG.....</b>	<b>56</b>
<b>KIẾN NGHỊ.....</b>	<b>56</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>	<b>58</b>
<b>CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN.....</b>	<b>66</b>

## DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

1. Ag 0h Nano bạc ngay sau khi quá trình điện hóa hoàn tất
2. Ag 5h Nano bạc sau 5 giờ khi quá trình điện hóa hoàn tất
3. Ag 24h Nano bạc sau 24 giờ khi quá trình điện hóa hoàn tất
4. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- Ag 0h Nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- Ag sử dụng nano bạc ngay sau khi quá trình điện hóa hoàn tất
5. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- Ag 5h Nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- Ag sử dụng nano bạc sau 5 giờ khi quá trình điện hóa hoàn tất
6. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- Ag 24h Nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- Ag sử dụng nano bạc sau 24 giờ khi quá trình điện hóa hoàn tất
7. UV-vis Quang phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến
8. TEM Hiển vi điện tử truyền qua
9. EDX Tán xạ năng lượng tia X
10. VSM Từ kế mẫu rung
11. XRD Giải độ nhiễu xạ tia X
12. AgNPs Nano bạc

## DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, ĐỒ THỊ

<b>Hình 1.1:</b> Cơ chế diệt vi khuẩn của nano bạc (nguồn: Internet) .....	6
<b>Hình 1.2:</b> Các hạt nano tương tác với tế bào vi khuẩn bằng lực bám hút tĩnh điện và phá vỡ cấu trúc màng (nguồn Internet).....	7
<b>Hình 1.3:</b> Một ứng dụng của nano bạc trong may mặc (nguồn: Internet).....	10
<b>Hình 1.4:</b> Mô hình lõi vỏ của một hạt nano từ [37] .....	12
<b>Hình 1.5:</b> Các phân tử mang thuốc trong mạch máu (1) thấm qua mạch máu bệnh lý (2) vào khoảng trống khối u (3) và giải phóng thuốc(4).....	13
<b>Hình 1.6:</b> Quy trình 2 bước tổng hợp hệ vật liệu lai $Fe_3O_4 - Ag$ [7].....	20
<b>Hình 2.1:</b> Mô hình hệ điện hóa tổng hợp nano Ag .....	24
<b>Hình 2.2:</b> Hệ điện hóa thực tế điều chế nano bạc .....	24
<b>Hình 2.3:</b> Quy trình tổng hợp nano lai $Fe_3O_4-Ag$ .....	27
<b>Hình 2.4:</b> Máy đo phổ UV-vis (HALO DB-20series) .....	29
<b>Hình 2.5:</b> Kính hiển vi điện tử truyền qua (JEM 1010, JEOL) .....	30
<b>Hình 2.6:</b> Thiết bị đo thế Zeta (Malvern - UK) .....	32
<b>Hình 2.7:</b> Thiết bị phân tích EDX (EMAX-Horiba) gắn trên kính hiển vi điện tử quét (S-4800, Hitachi) (Nguồn: Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương).....	33
<b>Hình 2.8:</b> Máy nhiễu xạ tia X (D8-Advance, Bruker) (Nguồn: Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội) .....	34
<b>Hình 2.9:</b> Máy đo từ kế mẫu rung (VSM) (MicroSence EZ9 -Mỹ).....	36
<b>Hình 3.1:</b> Phổ UV-vis của dung dịch nano bạc sau chế tạo bằng phương pháp điện hóa ứng với các thời điểm 0h, 5h và 24h.....	38
<b>Hình 3.2:</b> Phổ UV-vis của dung dịch nano từ $Fe_3O_4$ .....	40
<b>Hình 3.3:</b> Phổ UV-vis của dung dịch nano bạc, $Fe_3O_4$ và nano lai $Fe_3O_4-Ag$ sau thời gian điện hóa 0 giờ.....	41
<b>Hình 3.4:</b> Phổ UV-vis của dung dịch nano bạc, $Fe_3O_4$ và nano lai $Fe_3O_4-Ag$ sau thời gian điện hóa 5 giờ.....	42

<b>Hình 3.5:</b> Phổ UV-vis của dung dịch nano bạc, $Fe_3O_4$ và nano lai $Fe_3O_4$ -Ag sau thời gian điện hóa 24h.....	43
<b>Hình 3.6:</b> Hình ảnh TEM của nano bạc sau khi điện hóa 5h (a) và 24h (b).	45
<b>Hình 3.7:</b> Phổ EDX của hạt nano Ag 5h.....	46
<b>Hình 3.8:</b> Hình ảnh TEM của nano $Fe_3O_4$ (a) và nano lai $Fe_3O_4$ -Ag5h(b)..	47
<b>Hình 3.9:</b> Phổ EDX của vật liệu nano lai $Fe_3O_4$ -Ag.....	48
<b>Hình 3.10:</b> Giảm đồ nhiễu xạ tia X của nano $Fe_3O_4$ .....	49
<b>Hình 3.11:</b> Giảm đồ nhiễu xạ tia X của nano từ $Fe_3O_4$ (a) và nano lai $Fe_3O_4$ -Ag sau thời gian điện hóa 0 h (b), 5h (c),24h (d). .....	50
<b>Hình 3.12:</b> Thế Zeta của nano lai $Fe_3O_4$ -Ag 5h .....	51
<b>Hình 3.13:</b> Đường cong từ hóa của $Fe_3O_4$ và nano lai $Fe_3O_4$ -Ag 5h .....	52
<b>Hình 3.14:</b> Vi khuẩn <i>E.coli</i> dưới kính hiển vi điện tử truyền qua (a) và thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn của nano lai $Fe_3O_4$ -Ag 0h, 5h và 24h (b) .....	53

## DANH MỤC BẢNG BIỂU

<b>Bảng 3.1:</b> Đường kính vòng tròn kháng khuẩn của các mẫu: nước cất, nano Ag và nano lai 0h, 5h, 24h .....	54
--	----



## MỞ ĐẦU

Những năm gần đây vật liệu nano lai được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm nghiên cứu và phát triển, do loại vật liệu này có khả năng kết hợp được tính chất đặc thù của các vật liệu thành phần [1,2]. Vật liệu nano lai có tiềm năng ứng dụng mạnh mẽ trong nhiều lĩnh vực như điện tử, xúc tác, quang tử, công nghệ sinh học, công nghệ xử lý môi trường... [3,4]. Đối với hệ vật liệu nano lai  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  (sắt từ - bạc), các nghiên cứu đã chỉ ra rằng khi tích hợp giữa nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  với nano Ag, định phổ hấp thụ thay đổi theo kích thước và hình dạng của Ag [5]. Trong lĩnh vực quang xúc tác hay xử lý môi trường,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có khả năng hấp thụ kim loại nặng và hiệu suất chuyển đổi quang cao. Bên cạnh đó, Ag có đặc tính kháng khuẩn cao, nên chúng có thể hỗ trợ khả năng kháng/ diệt khuẩn một cách đáng kể [6]. Mặt khác, nhờ có từ tính của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nên hệ nano lai có thể thu hồi và tái sử dụng, góp phần giảm thiểu tác động đến ô nhiễm môi trường.

Có nhiều phương pháp chế tạo vật liệu nano lai  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  [5,7]. Thông thường, các hạt nano từ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  được tổng hợp một cách độc lập bằng phương pháp vi nhũ tương, đồng kết tủa, mixel đảo, khử polyol hay nhiệt phân [7], sau đó chúng được phân tán và chức năng hóa bề mặt với các dung môi thích hợp nhằm bao bọc và ngăn cản sự kết đám. Quy trình này đảm bảo tạo ra dung dịch nano ổn định về mặt từ tính, kích thước và độ phân tán trước khi đem kết hợp với nano bạc. Việc gắn kết này chủ yếu được thực hiện bằng cách khử muối bạc ( $\text{AgNO}_3$ ) bằng các chất khử mạnh như  $\text{NaBH}_4$  hay glucozo trong dung dịch nano sắt từ đã được điều chế trước đó. Tuy nhiên, các phương pháp trên có thể vẫn còn những hóa chất tồn dư trong quá trình khử nano bạc trên bề mặt hạt từ, giá thành và sự sẵn có của muối bạc cũng là một vấn đề cần quan tâm. Ngoài ra, quy trình cũng khó kiểm soát được sự hình thành nano bạc (kích thước và hình thái) khi lai với hạt nano từ. Năm 2016, nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã công bố trên tạp chí Materials Letters quy trình chế tạo nano bạc từ thanh

bạc khối sử dụng phương pháp điện hóa. Trong phương pháp này, ion bạc được bứt ra từ cực anot đi đến catot thông qua dung dịch chứa các phân tử muối natri citrate. Nhờ tác động của động năng quay, trong quá trình dịch chuyển, ion bạc nhận một electron từ muối citrate hoặc từ catot để hình thành nguyên tử bạc, các nguyên tử này kết hợp với nhau hình thành tinh thể và tạo mầm để phát triển thành các hạt nano. Giả thiết rằng, trong quá trình hình thành các hạt nano, khi cho tiếp xúc với hạt nano từ, chúng sẽ gắn và tạo mầm tinh thể ngay trên bề mặt hạt nano từ này, hình thành lên 1 lớp nano Ag hoặc (các) hạt Ag bám dính với hạt từ. Từ những lý do trên, với điều kiện thiết bị hiện có của phòng thí nghiệm, tôi chọn nội dung nghiên cứu: **“Tổng hợp và nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag chế tạo bằng phương pháp điện hóa”** làm đề tài luận văn. Nghiên cứu này nhằm đưa ra một hệ lai với phương pháp chế tạo không quá phức tạp, và đặc biệt sản phẩm hướng tới khi ứng dụng để xử lý môi trường chứa các mầm bệnh truyền nhiễm.

#### **Mục tiêu nghiên cứu:**

- Tổng hợp thành công hệ vật liệu nano lai Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag, sử dụng nano bạc điều chế bằng phương pháp điện hóa.
- Nghiên cứu tính chất quang của hệ vật liệu trên và thử nghiệm khả năng kháng khuẩn gây bệnh đường ruột *Escherichia coli* (*E.coli*) của hệ vật liệu.

#### **Phương pháp nghiên cứu:**

Nghiên cứu được thực hiện chủ yếu bằng phương pháp thực nghiệm

#### **Bố cục luận văn:**

- **Mở đầu**
- **Chương 1:** Tổng quan

Giới thiệu sơ bộ về nano bạc, nano oxit sắt từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và đặc tính của chúng.

- Trình bày tổng quan về các phương pháp chế tạo hệ vật liệu nano lai từ
- bạc Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag và ứng dụng. Tổng hợp tài liệu công bố mới nhất để chỉ ra