

DOI:10.22144/ctu.jvn.2021.085

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO $Fe_3O_4@SiO_2$ CẤU TRÚC LỖI VỎ CÓ ĐỘ TỪ HÓA CAO

Lương Huỳnh Vũ Thanh*, Thạch Trần Phương Anh, Ngô Tuấn Kiệt và Lý Đức

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: 22/11/2020

Ngày nhận bài sửa: 09/12/2020

Ngày duyệt đăng: 25/06/2021

Title:

Synthesis of nano

$Fe_3O_4@SiO_2$ core/shell with high superparamagnetism

Từ khóa:

Độ từ hóa cao, $Fe_3O_4@SiO_2$, nano Fe_3O_4

Keywords:

High superparamagnetism, $Fe_3O_4@SiO_2$, nano Fe_3O_4

ABSTRACT

The main aim of this study is to synthesize and evaluate the physical chemistry, magnetic properties of Fe_3O_4 and $Fe_3O_4@SiO_2$ core/shell nanoparticles using a simple and economical process. $Fe_3O_4@SiO_2$ core/shell nanoparticles were synthesized from Fe_3O_4 nanoparticles formed by co-precipitation method and covered with SiO_2 layer using silane molecules from tetraethyl orthosilicate (TEOS) as phase transition agent, and a strong base coating medium (NaOH). The results of X-ray diffraction analysis showed that Fe_3O_4 nanoparticles were high crystallinity. Analysis results of scanning electron microscopy and transmission electron microscopy showed that the obtained ferromagnetic nanoparticles had octagonal shape with fairly uniform size falling about 20 nm including SiO_2 coating. Fourier modified infrared analysis for $Fe_3O_4@SiO_2$ material showed that Si-O-Si, O-Si-O, Fe-O, Fe-O-Si peaks appear on the spectrum demonstrated the existence of silica on Fe_3O_4 nanoparticle surface. The superparamagnetic properties of the material was confirmed by the vibrating sample magnetometer results and the superparamagnetism (VSM) of Fe_3O_4 and $Fe_3O_4@SiO_2$ 90.54 emu/g and 68.42 emu/g, respectively.

TÓM TẮT

Mục đích chính của nghiên cứu này là tổng hợp và đánh giá tính chất hóa lý, từ tính của vật liệu nano Fe_3O_4 và $Fe_3O_4@SiO_2$ có cấu trúc lõi-vỏ, với quá trình thực hiện đơn giản, tiết kiệm. Vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2$ được tổng hợp từ hạt nano Fe_3O_4 được tạo thành bằng phương pháp đồng kết tủa và bao phủ bởi lớp SiO_2 bằng cách sử dụng các phân tử silane từ tetraethyl orthosilicate (TEOS) làm tác nhân chuyển pha và môi trường phủ là một base mạnh (NaOH). Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy hạt nano Fe_3O_4 có độ kết tinh cao. Kết quả phân tích hiển vi điện tử quét và hiển vi điện tử truyền qua chỉ ra rằng hạt nano sắt từ thu được có hình khối bát giác với kích thước khá đồng đều khoảng 25 nm kể cả lớp phủ SiO_2 . Phân tích hồng ngoại biến đổi Fourier cho vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2$ thấy được các mũi Si-O-Si, O-Si-O, Fe-O, Fe-O-Si xuất hiện trên phổ đã minh chứng cho sự tồn tại của silica trên bề mặt hạt nano Fe_3O_4 . Tính siêu thuận từ của vật liệu được khẳng định thông qua kết quả từ kế mẫu rung và độ từ hóa (VSM) của Fe_3O_4 và $Fe_3O_4@SiO_2$ lần lượt là 90,54 emu/g và 68,42 emu/g.

1. GIỚI THIỆU

Vật liệu nano đang đi sâu vào đời sống hiện đại và đang dần dần chiếm một ý nghĩa rất lớn đối với đời sống của con người nhờ vào các tính chất rất đặc biệt của chúng mà các vật liệu truyền thống trước đó không có được. Cùng với sự phát triển của vật liệu nano, các hạt nano từ tính nổi bật với các tính chất như tính siêu thuận từ, tính tương thích sinh học, tính ổn định, thuộc tính hóa lý và các thuộc tính có liên quan khác, trong số đó không thể không nhắc đến đó là các hạt nano oxit sắt từ. Hạt nano oxit sắt từ được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khoa học kỹ thuật, xử lý môi trường và đặc biệt là lĩnh vực y sinh. Với tính chất nổi bật là siêu thuận từ, không độc hại cho tế bào đã được ứng dụng trong kỹ thuật phân phối thuốc hướng đích (Shen et al., 2018), tách chiết tế bào (Chen et al., 2006), chụp cộng hưởng từ MRI (Shibu et al., 2013). Đi lên cùng với sự phát triển không ngừng của khoa học kỹ thuật, ngày càng có nhiều phương pháp tổng hợp hạt nano Fe₃O₄ như 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), phương pháp laser ablation (Franzel et al., 2012), phương pháp khử (Abid et al., 2002) và phương pháp đồng kết tủa (Nyiro-Kosa et al., 2009, Zheng et al., 2010, Mandel et al., 2014). Trong đó, đồng kết tủa là phương pháp đang được sử dụng rất phổ biến với ưu điểm dễ thực hiện, dụng cụ thí nghiệm đơn giản, ít độc hại và có thể khống chế được kích thước hạt. Đồng thời, nghiên cứu này sử dụng dung dịch NaOH thay vì sử dụng NH₃ như các nghiên cứu khác với phương pháp tương tự và kết hợp với việc nạp khí N₂ liên tục trong suốt quá trình tổng hợp giúp hạt nano Fe₃O₄ không bị oxy hóa, hạt có độ đồng nhất và độ tinh khiết cao, từ tính mạnh.

Hạt nano Fe₃O₄ sau quá trình tổng hợp có xu hướng kết tụ với nhau do tương tác lưỡng cực từ mạnh và lực Van der Waals (Shao et al., 2008, Hou et al., 2013). Do vậy, hạt nano từ tính cần được bao bọc bởi các chất không từ tính để tránh sự kết tụ, giảm sự lắng đọng, hạn chế sự oxy hóa của hạt nano cũng như tạo cho bề mặt của chúng có những đặc thù khác biệt để phù hợp với từng ứng dụng khác nhau (Chi et al., 2012). Để cải thiện những hạn chế trên, việc chức năng hóa bề mặt hạt nano Fe₃O₄ tạo thành cấu trúc lõi – vỏ là một phương pháp tối ưu nhất. Cấu trúc lõi – vỏ với lõi từ Fe₃O₄ thì SiO₂ chính là ứng viên sáng giá để tạo lớp vỏ hình thành vật liệu Fe₃O₄@SiO₂. Silica với đặc tính không độc hại có khả năng tạo polymer liên kết ngang rộng rãi, hình thành một lớp vỏ bảo vệ bên ngoài các hạt nano

và chúng rất tương thích sinh học bởi 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 (Lu et al., 2002, Du et al., 2006).

Nano silica được biết đến với ưu điểm là xốp, diện tích bề mặt riêng lớn, không độc và khá trơ về mặt hóa học, vì vậy silica có khả năng hấp phụ và khả năng ứng dụng cao. So với các hạt nano khác, nano silica có ưu điểm là dễ phân tán hơn trong các polymer. Với những tính chất đặc trưng đó của hạt nano SiO₂ nên nó đã được rất nhiều nhà khoa học nghiên cứu chế tạo hạt nanocomposite (Ramezanzadeh et al., 2011). Việc sử dụng hạt nano silica nhằm tăng cường các tính năng cho lớp phủ hữu cơ ngày càng được nghiên cứu rộng rãi do nano silica không làm ảnh hưởng tới cấu trúc màng (Ranjbar et al., 2009). Bên cạnh đó, khả năng chức năng hóa dễ dàng bề mặt hạt nano sau khi phủ silica đã mang lại tiềm năng ứng dụng to lớn của hệ hạt sau khi phủ trong lĩnh vực y sinh (Sheng-Nan et al., 2014; Shi et al., 2011). Các nhà khoa học đã và đang tập trung nghiên cứu một số polymer được sử dụng để làm nền hạt nano Fe₃O₄@SiO₂. Ngoài đặc tính làm nền, polymer còn đóng vai trò như những tác nhân giúp kiểm soát quá trình phóng thích thuốc từ hệ chất mang (Chan et al., 2006).

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Ferrous chloride tetrahydrate (FeCl₂.4H₂O, 99%, Xilong, Trung Quốc), ferric chloride hexahydrate (FeCl₃.6H₂O, 99%, Xilong, Trung Quốc), ethanol (C₂H₅OH, 99,5%, HCMC, Việt Nam), sodium hydroxide (NaOH, 99%, Merck, Đức), tetraethyl orthosilicate (TEOS, SiC₈H₂₀O₄, 98%, Merck, Đức). Tất cả các hóa chất được sử dụng mà không cần tinh chế thêm. 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.

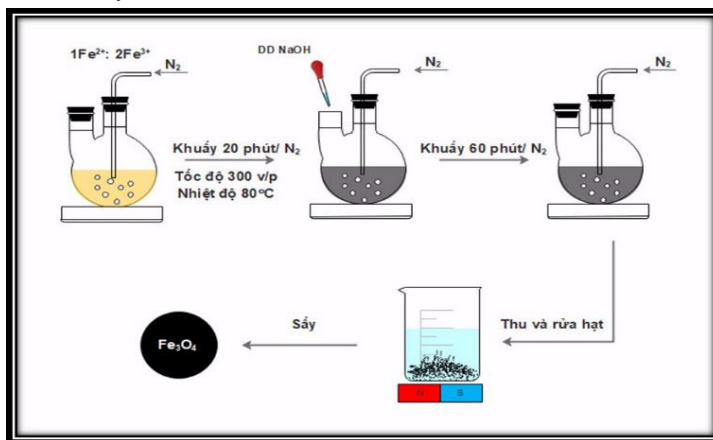
2.2. Phương pháp phân tích

Trong nghiên cứu này, sử dụng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (thiết bị D8-Advance), hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (thiết bị JEOL-1010), hiển vi điện tử quét (SEM) (thiết bị Hitachi S-4800), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) (thiết bị PerkinElmer Frontier), 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 và Fe₃O₄@SiO₂.

2.3. Tổng hợp Fe₃O₄

Cho hỗn hợp muối sắt FeCl₂.4H₂O và FeCl₃.6H₂O theo tỉ lệ mol 1:2 vào bình cầu chứa 50 mL nước khử ion. Khuấy hỗn hợp này bằng máy khuấy từ trong 20 phút với tốc độ cố định 300 vòng/phút, trong quá trình khuấy nhiệt độ của dung dịch muối được nâng lên 80°C và khí N₂ được sục liên tục cho đến khi kết thúc quá trình tạo hạt. Khi đạt nhiệt độ (80°C), cho dung dịch NaOH vào dung dịch hỗn hợp trên với tỉ lệ mol 8OH⁻: 1Fe²⁺: 2Fe³⁺ đến khi có sự chuyển màu từ cam sang nâu và cuối cùng là màu đen. Để phản ứng xảy ra hoàn toàn cần tiếp tục giữ nhiệt độ trên 80°C và khuấy hỗn hợp khoảng 1 giờ. Dùng NaOH thay cho NH₃ vì NaOH

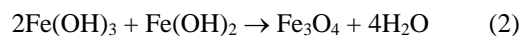
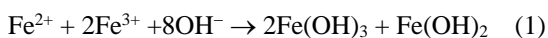
có tính base mạnh hơn, mà kích thước tinh thể lại phụ thuộc vào sự cân bằng giữa tốc độ tạo mầm và tốc độ phát triển tinh thể nên khi dùng NaOH với một lượng vừa đủ ta sẽ có thể khống chế được sự mất cân bằng đó, để tạo ra các hạt có kích thước ổn định và đồng đều hơn so với khi sử dụng NH₃. Có thể sử dụng KOH thay cho NaOH nhưng do kích thước tinh thể có xu hướng nhỏ đi khi tốc độ tạo mầm lớn hơn tốc độ phát triển tinh thể mà KOH lại có tính base mạnh hơn NaOH nên dùng NaOH là một lựa chọn tối ưu hơn vì KOH có thể làm tốc độ tạo mầm lớn hơn tốc độ phát triển tinh thể sẽ gây ra hiện tượng các hạt phát triển không ổn định và ít đồng đều hơn (Zheng et al., 2010).



Hình 1. Quy trình tổng hợp hạt nano Fe₃O₄

Các hạt nano siêu thuận từ thu được bằng cách cho dung dịch trên vào cốc và đặt trên một nam châm vĩnh cửu, nam châm này giúp giữ lại các hạt nano khi rửa mẫu. Sau đó tiếp tục cho nước khử ion và ethanol vào khuấy 5 phút rồi đặt lên nam châm vĩnh cửu, thao tác được lặp lại như cũ, tiếp tục rửa với nước khử ion và ethanol khoảng 6 lần để loại bỏ hết dung dịch muối. Việc loại bỏ dung dịch muối ra khỏi hạt nano siêu thuận từ là rất quan trọng, vì nếu không thì muối sẽ cản trở quá trình phủ lớp vỏ SiO₂. Trong suốt quá trình điều chế hạt nano sắt từ, phải luôn sục khí N₂ để chống lại sự oxy hóa. Hạt nano Fe₃O₄ sau cùng được sấy chân không ở 60°C trong 4 giờ với áp suất 0,03 MPa. (có nhiều nghiên cứu cho thấy sấy ở nhiệt độ 80-120°C vẫn không làm thay đổi tính chất của sắt từ nhưng do điều kiện tủ sấy chân không không cho phép sấy nhiệt độ và áp suất lớn)

Quá trình tạo hạt nano Fe₃O₄ được biểu diễn theo phương trình phản ứng sau:



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) đã chứng minh được rằng nồng độ OH⁻ ảnh hưởng rất lớn đến quá trình kết tinh và hình dáng hạt nano sắt từ. Do đó, nồng độ OH⁻ được thay đổi bằng từng mức nồng độ NaOH được thêm vào dung dịch phản ứng, thông tin chi tiết được trình bày trong Bảng 1.

Kích thước hạt nano sắt từ thường được khống chế bằng cách thay đổi môi trường base (Mascolo et al., 2013), độ pH (Massart, 1981) cho thấy khi tăng pH độ quá bão hòa trong suốt quá trình kết tủa tăng cao làm tăng thêm số mầm do đó hạt có kích thước nhỏ hơn, tỉ lệ mol Fe²⁺/Fe³⁺ (Babes et al., 1999) cho thấy tỉ lệ Fe²⁺/Fe³⁺ > 0,8 hoặc Fe²⁺/Fe³⁺ < 0,3 thì không hình thành hoặc hình thành rất ít pha Fe₃O₄ và không có sự thay đổi rõ ràng kích thước của các hạt nano thu được khi thay đổi tỉ lệ số mol Fe²⁺/Fe³⁺ trong khoảng 0,4 – 0,7. Cố định tốc độ khuấy vì nó là một yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp

Fe₃O₄. Nếu khuấy quá nhanh sẽ dẫn đến sự gia tăng nhiệt độ của dung dịch tiền chất và phản ứng xảy ra nhanh hơn, làm thúc đẩy quá trình oxy hóa nhiệt một phần của magnetite thành goethite, tạo ra các thanh nano goethite bằng quá trình thủy nhiệt. Nếu nhiệt độ tăng quá lớn thì sản phẩm cuối cùng sẽ là hỗn hợp không có từ tính của oxit sắt, hematite và goethite thay vì là magnetite.

Bảng 1. Khảo sát thể tích dung dịch NaOH

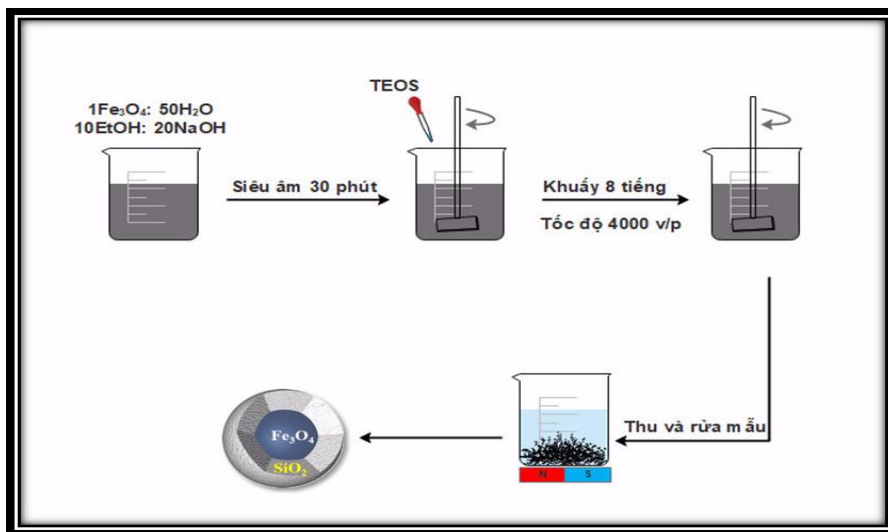
Mẫu	Fe ²⁺ :Fe ³⁺ (g)	NaOH (mL)	C _{M(NaOH)} (M)
Fe ₃ O ₄ -1		40	1
Fe ₃ O ₄ -2	1,99:5,32		2
Fe ₃ O ₄ -3			3
Fe ₃ O ₄ -4			4

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.

Dựa vào tỉ lệ tham khảo của Trần Yến Mi và ctv. (2011), hạt nano Fe₃O₄ được pha với nước, ethanol và ammonia theo tỉ lệ 1:50:10:30 nhưng do thay đổi dung dịch NH₄OH bằng dung dịch NaOH và qua nhiều lần khảo sát thì tỉ lệ được điều chỉnh thành 1:50:10:20 về thể tích lần lượt là nước, ethanol và NaOH. Sau đó, hỗn hợp được rung siêu âm 30 phút để các hạt nano phân tán đều. Hỗn hợp trên được khuấy bằng thiết bị khuấy cơ với tốc độ 4.000 vòng/phút, TEOS được cho từ từ vào dung dịch theo tỉ lệ thể tích của TEOS với hỗn hợp là 1:90, hệ được khuấy tiếp trong 8 giờ. Lớp SiO₂ được tạo thành trên bề mặt các hạt nano Fe₃O₄ thông qua sự thủy phân và ngưng tụ TEOS. Hạt nano Fe₃O₄ đã phủ lớp SiO₂ được thu nhận trong cốc và được rửa sạch giống như qui trình rửa hạt nano siêu thuận từ Fe₃O₄. Hạt nano sau khi rửa sạch sẽ được sấy khô ở nhiệt độ 60°C và sau đó sẽ thu được mẫu nano Fe₃O₄@SiO₂.



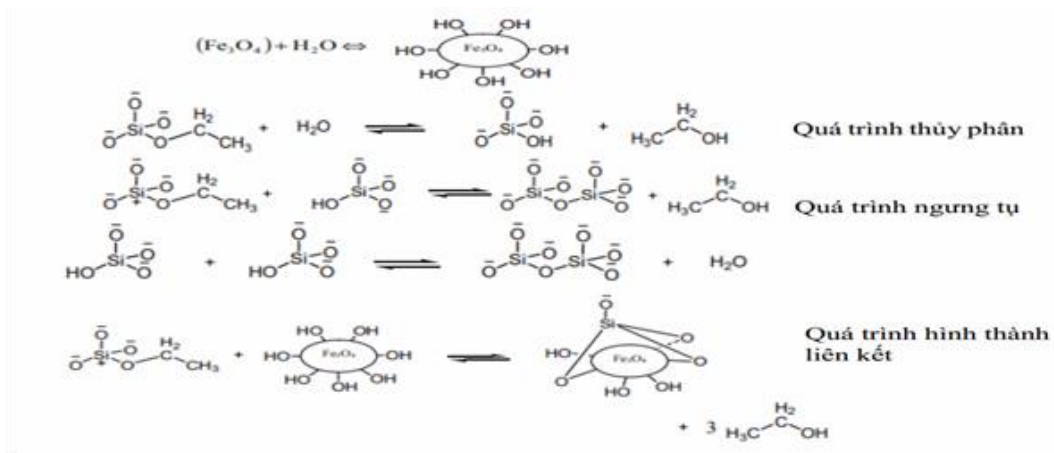
Hình 2. Quy trình tổng hợp Fe₃O₄@SiO₂ lõi-vỏ

Trong quá trình phủ SiO₂ xảy ra các phản ứng sau:

Quá trình thủy phân: nhóm alkoxide (-OC₂H₅) được thay thế bằng nhóm hydroxyl (-OH) để hình thành nhóm hoạt động silanol (Si-OH) trên phân tử TEOS.

Quá trình ngưng tụ: nhóm silanol này sẽ liên kết với nhóm silanol khác và hình thành liên kết siloxane (Si-O-Si) thông qua phản ứng khử nước.

Quá trình hình thành liên kết: các nhóm -OH trên hạt nano liên kết cộng hóa trị với các nhóm -O trên chất silane.



Bảng 2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến quá trình tổng hợp hạt Fe₃O₄@SiO₂ lõi-vỏ

Mẫu	EtOH (mL)	NaOH (M)	pH	TEOS (mL)
Fe ₃ O ₄ -1		1×10 ⁻⁴	8	
Fe ₃ O ₄ -2	10	1×10 ⁻³	10	1
Fe ₃ O ₄ -3		0,1	12	

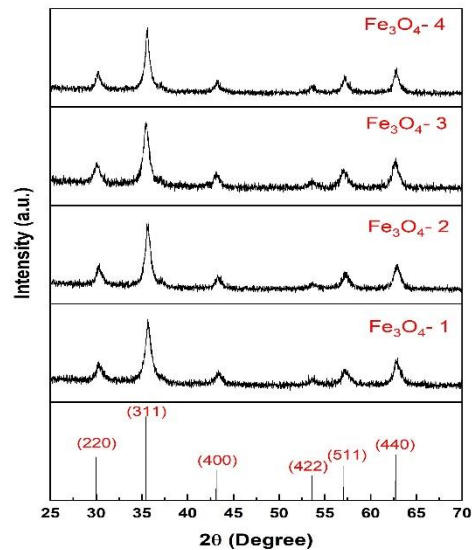
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các mẫu Fe₃O₄-1, Fe₃O₄-2, Fe₃O₄-3 và Fe₃O₄-4 tương ứng với nồng độ NaOH lần lượt là 1M, 2M, 3M và 4M được trình bày trong hình 3 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ các góc 2θ = 30,1°; 35,5°; 43,2°; 53,8°; 57,3° và 62,6° đặc trưng cho các pha của các vật liệu Fe₃O₄ được đánh dấu tương ứng với các mặt phẳng (220), (311), (400), (422), (511) và (440) được nhận thấy rõ trong mẫu Fe₃O₄-2 và Fe₃O₄-3 (Wang et al., 2009, Sharma et al., 2014). Kết quả này phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS No. 85-1436 được báo cáo trong Standard X - ray pattern section 1 của Swanson et al., (1962). Tuy nhiên mẫu Fe₃O₄-3 các đỉnh nhiễu xạ có xuất hiện nhiều mũi nhọn hơn mẫu Fe₃O₄-2 và các đỉnh nhiễu xạ không thực sự rõ rệt điều này dự đoán kích thước tinh thể trong mẫu Fe₃O₄-3 sẽ ít đồng đều hơn mẫu Fe₃O₄-2. Nguyên nhân chính nằm ở quá trình hình thành và phát triển mầm thành các hạt nano.

Khi nồng độ các phân tử Fe₃O₄ đạt đến trạng thái bão hòa tới hạn, quá trình hình thành mầm diễn ra, sau đó mầm phát triển thành các hạt nano thông qua quá trình khuếch tán của phân tử Fe₃O₄ lên bề mặt mầm. Nguyên nhân chính dẫn đến hạt nano được hình thành có kích thước ít đồng đều và kích thước hạt lớn là do tốc độ phản ứng diễn ra quá nhanh và

số mầm mới được hình thành song song với quá trình phát triển mầm. Các mầm được hình thành trước đó sẽ phát triển thành các hạt nano có kích thước lớn hơn so với kích thước của các hạt nano từ những mầm mới hình thành lúc sau của quá trình (Lamer et al., 1950).



Hình 3. Nhiễu xạ tia X của các mẫu Fe₃O₄

Kích thước và hình dáng hạt nano Fe₃O₄ có thể kiểm soát thông qua việc điều chỉnh các yếu tố như nồng độ các ion trong dung dịch, nồng độ NaOH và tốc độ hình thành mầm nano. Vì vậy với tỉ lệ Fe²⁺/Fe³⁺ và nồng độ NaOH theo tỉ lệ mol là 1:2:8 ở mẫu Fe₃O₄-2 có thể đã đạt được sự cân bằng giữa tốc độ hình thành tinh thể và tốc độ phát triển tinh thể. 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 3.

$$2d \cdot \sin\theta = k \cdot \lambda \quad (3)$$

Trong đó, λ là bước sóng tia X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), d là khoảng cách các mặt mạng tinh thể, θ là góc nhiễu xạ (rad), k là bậc nhiễu xạ. Với cấu trúc lập phương d_{hkl} thỏa mãn biểu thức:

$$(d_{hkl})^{-2} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot a^{-2} \quad (4)$$

Trong đó, a là hằng số mạng tinh thể (\AA), hkl là chỉ số miller các đỉnh nhiễu xạ.

Bảng 3. Kết quả tính toán mạng tinh thể của mẫu nano Fe₃O₄-2

hkl	D (\AA)	Mạng tinh thể (\AA)
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 \AA , JCPDS 04 -0755) (Swanson et al., 1962). Từ đây có thể khẳng định quá trình tổng hợp thu được vật liệu đơn pha Fe₃O₄ tối ưu nhất ở mẫu Fe₃O₄-2.

Phương trình Scherrer được sử dụng để tính toán kích thước hạt:

$$d = k \cdot \lambda \cdot (\beta \cdot \cos\theta)^{-1} \quad (5)$$

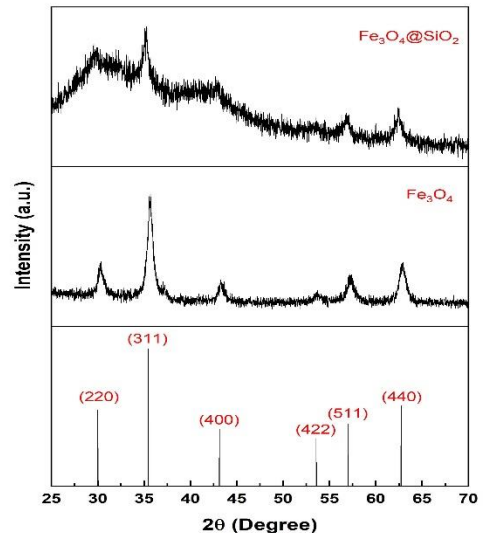
Qua kết quả tính toán kích thước hạt nhận thấy kích thước giảm khi tăng nồng độ NaOH, kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Massart (1981). Mẫu Fe₃O₄-3, Fe₃O₄-4 có kích thước nhỏ hơn mẫu Fe₃O₄-2 nhưng qua kết quả nhiễu xạ tia X có xuất hiện nhiều đỉnh tạp và không thể khẳng định sự hình thành của đơn pha Fe₃O₄ trong hai mẫu Fe₃O₄-3, Fe₃O₄-4. Từ đây có thể khẳng định lại một lần nữa quá trình tổng hợp thu được vật liệu đơn pha Fe₃O₄ tối ưu nhất ở mẫu Fe₃O₄-2.

Bảng 4. Kết quả tính toán kích thước hạt của các mẫu nano Fe₃O₄

Mẫu	Kích thước (nm)
Fe ₃ O ₄ -1	13,0186
Fe ₃ O ₄ -2	13,0167
Fe ₃ O ₄ -3	12,3003
Fe ₃ O ₄ -4	11,7338

Hình 4 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc 2 θ của Fe₃O₄ đã được tìm thấy chúng tỏ lớp

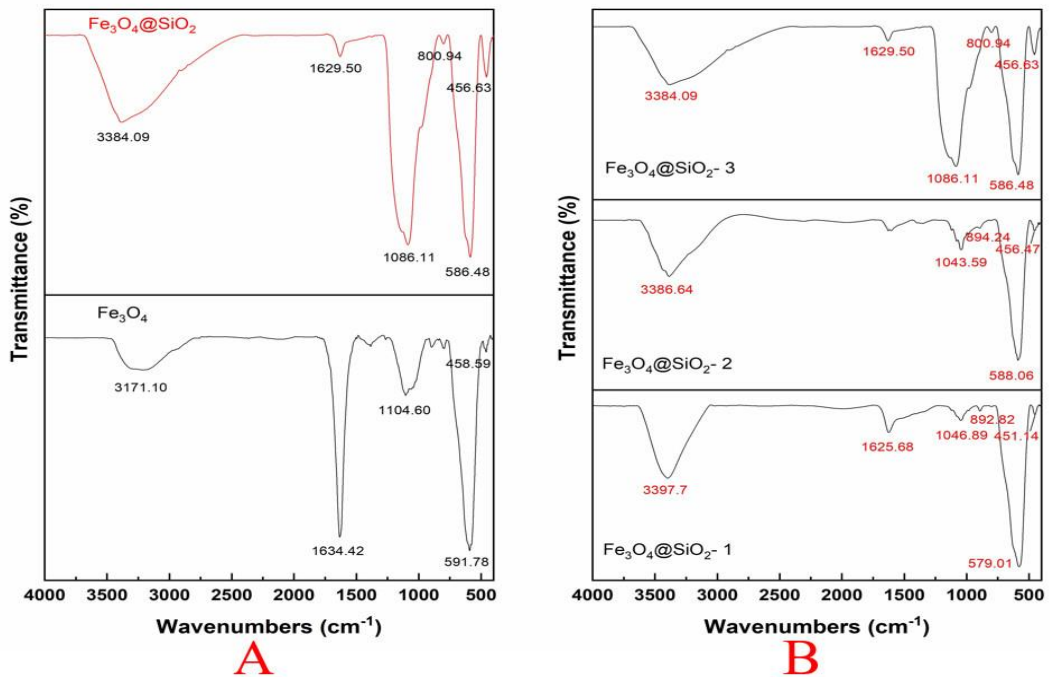
phủ SiO₂ không làm thay đổi pha của chúng (Choolaei et al., 2012). Bên cạnh đó, góc 2 θ trong khoảng 30 - 35° của mẫu bao phủ SiO₂ có cường độ thấp đã chứng tỏ sự tạo thành SiO₂ trên bề mặt các lõi từ Fe₃O₄ thông qua quá trình thủy phân và ngưng tụ TEOS bởi tác nhân xúc tác NaOH. Vậy với nồng độ NaOH 0,1M tốc độ phản ứng xảy ra vừa phải mẫu Fe₃O₄@SiO₂ có lớp phủ SiO₂ không làm thay đổi pha của lõi Fe₃O₄.



Hình 4. Nhiễu xạ tia X của mẫu Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂

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

Hình 5 thể hiện phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của các mẫu Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ và Fe₃O₄@SiO₂-1, Fe₃O₄@SiO₂-2, Fe₃O₄@SiO₂-3 với sự thay đổi nồng độ NaOH (M) lần lượt là 1×10⁻⁴, 1×10⁻³ và 1×10⁻¹. Các hạt nano Fe₃O₄ trần có đỉnh 591 cm⁻¹ thuộc vùng dao động giãn dài của liên kết Fe-O, đây là đặc trưng của vật liệu nano Fe₃O₄. Ngoài ra không có sự xuất hiện của đỉnh 632 cm⁻¹ đặc trưng của vật liệu Fe₂O₃ (Mou et al., 2012), điều này chứng minh cho sự hình thành Fe₃O₄ 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 Fe₃O₄ (Karimzadeh et al., 2016).

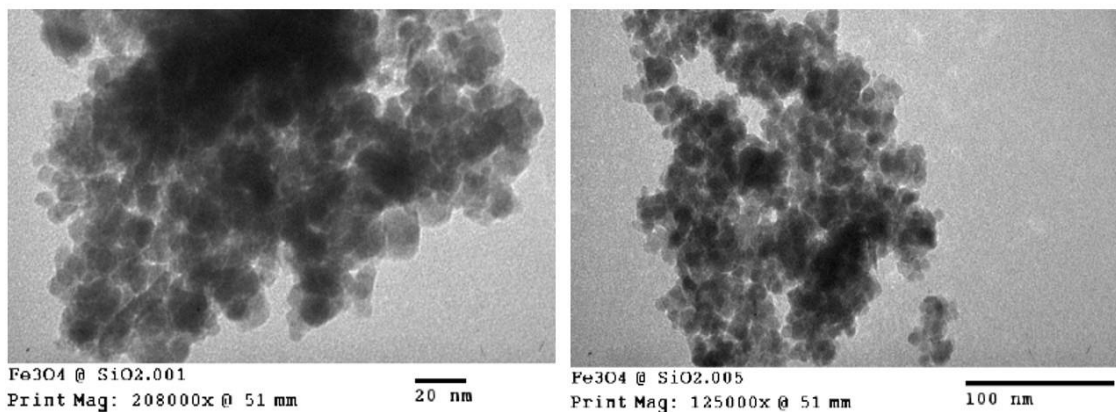


Hình 5. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂ (A), các mẫu khảo sát Fe₃O₄@SiO₂ (B)

Từ phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của Fe₃O₄@SiO₂ có thể thấy rằng đỉnh 456 cm⁻¹ là dao động uốn cong của liên kết Si–O–Si (Gandhi et al., 2012). Các đỉnh hấp thụ ở 586 và 801 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 1086 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 SiO₂ được phủ thành công lên hạt nano Fe₃O₄ bằng liên kết hóa học. Ngoài ra, dải hấp phụ rộng có mũi 3384 cm⁻¹ là dao động giãn dài của –OH có mặt trên hạt nano Fe₃O₄@SiO₂ có khả năng tương tác với các linker tạo liên kết khác (Copelloa et al., 2012). Kết quả phân tích FT-IR có thể giúp khẳng định rằng SiO₂ đã phủ thành công lên hạt nano Fe₃O₄.

3.3. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

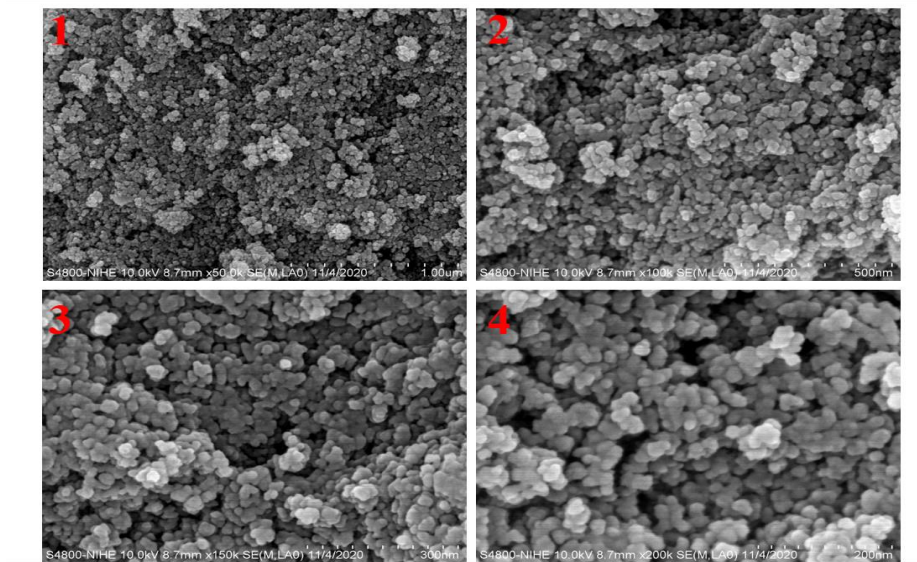


Hình 6. Hiển vi điện tử truyền qua của Fe₃O₄@SiO₂ core/shell

Quan sát ảnh TEM cho thấy các hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ được điều chế với cấu trúc lõi-vỏ được xác định rõ có hình dạng gần như hình cầu. Kết quả này cho thấy hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có kích thước trong khoảng 12 nm tới 30 nm phù hợp với kích thước tinh thể Fe_3O_4 tính theo công thức Scherrer. Các hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ tương phân tốt do bản chất trường tinh thể của Fe_3O_4 được phân phối trong SiO_2 với độ tương phản sáng SiO_2 không những giúp cho 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 (Hariyani et al., 2013, Wang et al., 2018).

3.4. Hiển vi điện tử quét (SEM)

Quan sát ảnh SEM của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ được tổng hợp với hình thái học dạng gần như hình cầu, độ đồng nhất cao và đường kính trung bình trong khoảng 30 ± 15 nm. Bên cạnh đó, mặc dù quá trình tổng hợp không cần sử dụng hóa chất đặc tiền mà tái sử dụng tiền chất của quá trình tổng hợp Fe_3O_4 nhưng vẫn có thể tổng hợp được hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ với hình dạng cầu, khá đồng đều và kích thước hạt khoảng 25 nm kể cả lớp phủ (Wang et al., 2018).



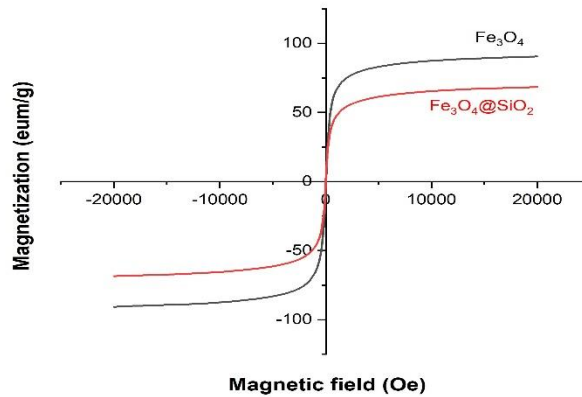
Hình 7. Hiển vi điện tử quét của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core/shell với các mức phóng đại 1000 nm (1), 500 nm (2), 300 nm (3) và 200 nm (4)

3.5. Phân tích từ tính của vật liệu (VSM)

Hình 8 thể hiện chu trình từ trễ của Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ở nhiệt độ phòng và cho thấy độ bão hòa của các hạt nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. 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 hai loại hạt nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Độ từ hóa cực đại của hạt nano Fe_3O_4 đạt 90,54 emu/g gần như bão hòa trong vùng từ trường ngoài từ -21000 Oe – 21000 Oe, giá trị này tương đương

với vật liệu Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 có dạng hình cầu nằm trong khoảng 68,43 – 75,86 emu/g, trong khi các hạt nano Fe_3O_4 có dạng hình khối bát giác sẽ có độ từ hóa cao hơn và có giá trị 88,14 emu/g. Kết quả nghiên cứu trên cũng giúp xác nhận rằng hình dạng hạt nano Fe_3O_4 trong nghiên cứu này là khối bát giác.



Hình 8. Từ kế mẫu rung VSM của Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂

Bảng 5. Các thông số từ của mẫu Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂

Mẫu	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂
Độ từ hóa Ms (emu/g)	90,54	68,42
Lực kháng từ Hc (Oe)	47,91	11,61
Độ từ dư Mr (emu/g)	9,099	2,279

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) và sự thay đổi về kích thước tinh thể, khi kích thước tinh thể tăng thì từ độ bão hòa tăng (Andrade et al., 2012). Tuy nhiên, kích

thước tăng quá 30 nm hạt nano Fe₃O₄ sẽ không còn tính siêu thuận từ do tinh thể chuyển trạng thái từ đơn domain sang đa domain (Vayssieres et al., 1998). Hơn thế nữa, lực kháng từ cũng như từ dư không đáng kể do vậy các hạt nano Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂ nằm trong giới hạn siêu thuận từ. Chức năng hóa bề mặt hạt nano Fe₃O₄ làm giảm từ tính (từ 90,54 emu/g xuống 68,42 emu/g) tuy nhiên vẫn đảm bảo được tính chất siêu thuận từ của vật liệu sau 1 lớp phủ với độ từ dư đo được gần như bằng 0 emu/g và lực kháng từ không đáng kể, đó là ưu điểm rất đáng kể đối với lĩnh vực y sinh, giúp hạt tái phân tán khi ngừng tác động của từ trường ngoài và dễ dàng tập trung khi có từ trường lớn tác dụng.

Bảng 6. So sánh độ từ hóa của mẫu Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂ của một số nghiên cứu

Mẫu	Độ từ hóa	Tài liệu tham khảo
Fe ₃ O ₄ @chitosan	56 emu/g	Mohammadi et al., 2013
Fe ₃ O ₄ và Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	58,9 emu/g và 23,7 emu/g	Azgomi et al., 2015
Fe ₃ O ₄ và Fe ₃ O ₄ @Cu(OH) _x	66,98 emu/g và 39,89 emu/g	Shokri et al., 2017
Fe ₃ O ₄ và Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Pd	60 emu/g và 37 emu/g	Khazaei et al., 2017
Fe ₃ O ₄ và Fe ₃ O ₄ @PY-MCM-41	80,7 emu/g và 41,5 emu/g	Li et al., 2019
Fe ₃ O ₄ và Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	90,54 emu/g và 68,42 emu/g	Nghiên cứu này

Bảng 6 cho thấy độ từ hóa của Fe₃O₄ trong nghiên cứu này (90,54 emu/g) có giá trị cao hơn rất nhiều so với các nghiên cứu trước đây như 58,9 emu/g của Azgomi et al. (2015), 66,98 emu/g của Shokri et al. (2017), 60 emu/g của Khazaei et al. (2017) và 80,7 emu/g của Li et al. (2019). Sau khi được bao phủ bởi lớp vỏ bảo vệ thì độ từ hóa của các nghiên cứu trước giảm khá mạnh xuống còn 23,7 emu/g (Azgomi et al., 2015), 39,89 emu/g

(Shokri et al., 2017), 37 emu/g (Khazaei et al., 2017), 41,5 emu/g (Li et al., 2019) và 56 emu/g (Mohammadi et al., 2013). Trong khi đó, hạt nano Fe₃O₄@SiO₂ trong nghiên cứu này vẫn duy trì được độ từ hóa cao, với giá trị VSM = 68,42 emu/g. Nguyên nhân chủ yếu của việc thu được giá trị độ từ hóa cao của hạt nano sắt từ trong nghiên cứu này có thể đến từ việc sử dụng dung dịch NaOH thay cho dung dịch NH₄OH thông thường và duy trì chế độ

sục khí N₂ liên tục trong quá trình tổng hợp hạt nano giúp quá trình hạn chế tối đa sự oxy hóa cũng như quá trình tạo mầm – kết tinh được cân bằng.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu Fe₃O₄@SiO₂ được tổng hợp thành công bằng phương pháp đơn giản, tiết kiệm do sử dụng tiền chất có sẵn, không độc hại. Hạt Fe₃O₄ tổng hợp được có hình khối bát giác và kích thước khá đồng đều và có độ từ hóa cao 90,54 emu/g do sử dụng NaOH kết hợp sục khí N₂ trong suốt quá trình tạo hạt. Hạt nano Fe₃O₄@SiO₂ có kích thước khoảng 25 nm mà không có sự thay đổi pha, giữ được tính chất siêu thuận từ, độ từ hóa cực đại 68,42 emu/g, không có sự thay đổi về tính chất hóa lý của lõi từ sau khi chức năng hóa. Do đó, vật liệu Fe₃O₄@SiO₂ có thể ứng dụng rộng rãi nhờ vào việc chức năng hóa bề mặt vật liệu với: lignin (tăng khả năng hấp phụ), chitosan (tăng khả năng tương thích sinh học), bạc (tăng khả năng kháng khuẩn). Hơn thế nữa có thể thử hoạt tính xử lý của vật liệu Fe₃O₄@SiO₂ đối với một số chất gây ô nhiễm môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Abid, J.P., Wark, A.W., Brevet, P.F., & Girault, H.H. (2002). Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation. *Chemical Communications*, 7, 792-793.

Azgoni, N., & Mokhtary, M. (2015). Nano-Fe₃O₄@SiO₂ supported ionic liquid as an efficient catalyst for the synthesis of 1,3-thiazolidin-4-ones under solvent-free conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398, 58-64.

Babes, L., Denizot, B., Tanguy, G., Le Jeune, J.J., & Jallet, P. (1999). Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: a parametric study. *Journal of colloid and interface science*, 212(2), 474-482.

Challagulla, S., Nagarjuna, R., Ganesan, R., & Roy, S. (2016). Acrylate-based polymerizable sol-gel synthesis of magnetically recoverable TiO₂ supported Fe₃O₄ for Cr(VI) photoreduction in aerobic atmosphere. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 974-982.

Chan, L.W., Lee, H.Y., & Heng, P.W. (2006). Mechanisms of external and internal gelation and their impact on the functions of alginate as a coat and delivery system. *Carbohydrate Polymers*, 63(2), 176-187.

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., & Jin, Y. (2016). Facile synthesis of chitosan assisted multifunctional magnetic Fe₃O₄@SiO₂@CS@pyropheophorbide – a fluorescent nanoparticles for photodynamic therapy. *New Journal of Chemistry*, 10, 8522-8534.

Chi, Y., Yuan, Q., Li, Y., Tu, J., Zhao, L., Li, N., & Li, X. (2012). Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ – Ag magnetic nanocomposite based on small-sized and highly dispersed silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of colloid and interface science*, 383(1), 96-102.

Choolaei, M., Rashidi, A.M., Ardjmanda, M., Yadegari, A., & Soltanian, H. (2012). The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement. *Materials Science and Engineering A*, 528, 288-294.

Copelloa, G.J., Mebert, A.M., Raineri, M., Pesenti, M.P., & Diaz, L.E. (2011). Removal of dyes from water using chitosan hydrogel/SiO₂ and chitin hydrogel/SiO₂ 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 Fe₃O₄ 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 Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites. *The Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 39, 285-291.

Franzel, L., Bertino, M.F., Huba, Z.J., & Carpenter, E.E. (2012). Synthesis of magnetic nanoparticles by pulsed laser ablation. *Applied Surface Science*, 261, 332-336.

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). Fe₃O₄-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 Fe₃O₄ nanoparticles by Co-precipitation method to removal procion dyes.

- International Journal of Environmental Science and development*, 4(3), 336-340.
- Hou, Y., Han, X., Chen, J., Li, Z., Chen, X., & Gai, L. (2013). Isolation of PCR-ready genomic DNA from *Aspergillus niger* cells with Fe₃O₄/SiO₂ microspheres. *Separation and Purification Technology*, 116, 101-106.
- Karimzadeh, I., Aghazadeh, M., & Doroudi, T. (2016). Preparation and Characterization of Poly(Vinyl pyrrolidone)/Polyvinyl Chloride Coated Superparamagnetic Iron Oxide (Fe₃O₄) Nanoparticles for Biomedical Applications. *Analytical And Bioanalytical Electrochemistry*, 5, 604-614.
- Khazaei, A., Khazaei, M., & Nasrollahzadeh, M. (2017). Nano-Fe₃O₄@SiO₂ supported Pd(0) as a magnetically recoverable nanocatalyst for Suzuki coupling reaction in the presence of waste eggshell as low-cost natural base. *Tetrahedron*, 73, 5624–5633.
- LaMer, V.K., & Dinegar, R.H. (1950). Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 4847-4854.
- Li, L., Lu, W., Ding, D., Dai, Z., Cao, C., Liu, L., & Chen, T. (2019). Adsorption properties of pyrene-functionalized nano-Fe₃O₄ mesoporous materials for uranium. *Journal of Solid State Chemistry*, 270, 666-673.
- 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.
- Mascolo, M.C., Pei, Y., & Ring, T.A. (2013). Room temperature coprecipitation synthesis of magnetic nanoparticles in a large pH window with difference bases. *Materials*, 6(12), 5549-5567.
- Massart, R. (1981). Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE transactions on magnetics*, 17(2), 1247-1248.
- Mohammadi, R., & Kassae, M.Z. (2013). Sulfochitosan encapsulated nano-Fe₃O₄ as an efficient and reusable magnetic catalyst for green synthesis of 2-amino-4H-chromen-4-ylphosphonates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 380, 152–158.
- 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.
- Ramezanzadeh, B., Moradian, S., Tahmasebi, N., & Khosravi, A. (2011). Studying the role of polysiloxane additives and nano-SiO₂ on the mechanical properties of a typical acrylic/melamine clearcoat. *Progress in Organic Coatings*, 72, 621-631.
- Ranjbar, Z., Jannesari, A., Rastegar, S., & Montazeri, S. (2009). Study of the influence of nano-silica particles on the curing reactions of acrylic-melamine clear-coats. *Progress in Organic Coatings*, 66, 372-376.
- Shao, D., Xia, A., Hu, J., Wang, C., & Yu, W. (2008). Monodispersed magnetite/silica composite microspheres: preparation and application for plasmid DNA purification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322(1), 61-65.
- 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.
- Sheng-Nan, S., Chao, W., Zan-Zan, Z., Yang-Long, H., Venkatramana, S.S., & Zhi-Chuan, X. (2014). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications. *Chinese Physics B*, 23(3), 1-19.
- Shi, M., Liu, Y., Xu, M., Yang, H., Wu, C., & Miyoshi H. (2011). Core/Shell Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles Modified with PAH as a Vector for EGFP Plasmid DNA Delivery into HeLa Cells. *Macromolecular Bioscience*, 11(11), 1263-1569.
- Shibu, E., Ono, K., Sugino, S., Nishioka, A., Yashuda, 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.
- Shokri, Z., Zeynizadeh, B., Hosseini, S.A., & Azizi, B. (2017). Magnetically nano core-shell Fe₃O₄@Cu(OH)_x: a highly efficient and reusable catalyst for rapid and green reduction of nitro compounds. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 14, 101–109.

- 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.
- Trần Yến Mi, Dương Hiếu Đầu & Lê Văn Nhận (2011). Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tiền chất lên kích thước và tính chất hạt nano oxide sắt từ Fe₃O₄. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 20b, 272-280.
- 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.
- 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 nanoparticles morphologies supported by first principle calculation. *Journal of Crystal Growth*, 547, 125780-125787.
- 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.