

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU CÓ CẤU TRÚC NICKEL FERRITE BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT VÀ ỨNG DỤNG XÚC TÁC PHÂN HỦY QUANG HÓA METHYLENE BLUE

Hồ Văn Minh Hải^{1,*}, Nguyễn Thị Hải Ngọc^{1,2}, Lương Văn Tri³,
Ngô Thuần⁴, Dương Viết Quảng⁵

¹Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Trường THPT Pleiku, Tp Gia Lai

³Trường PTTH Lê Lợi, Pleiku, Tp Gia Lai

⁴Sở Khoa học và Công nghệ TT Huế

⁵Trung tâm kiểm soát bệnh tật tỉnh Quảng Bình

* Email: minhhai061186@gmail.com

Ngày nhận bài: 02/3/2020; ngày hoàn thành phần biên: 5/3/2020; ngày duyệt đăng: 02/4/2020

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày quá trình tổng hợp vật liệu có cấu trúc spinen nickel ferrite được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, sử dụng các muối $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và glucose như là các tiền chất ban đầu. Các tỉ lệ mol Fe:Ni ảnh hưởng đến cấu trúc, hình thái và tính chất của vật liệu đã được khảo sát. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy mẫu có tỉ lệ Ni:Fe=1:2 được nung ở 500 °C trong 5 h có dạng đơn pha cấu trúc spinen. Vật liệu có độ xốp cao, loại từ mềm, siêu thuận từ và có khả năng phân hủy xúc tác quang methylene blue trong vùng ánh sáng khả kiến, được đánh giá qua khả năng phân hủy dung dịch màu xanh methylene khi chiếu đèn UV-Vis, hiệu suất phân hủy hầu như hoàn toàn trong 25 phút chiếu xạ.

Từ khóa: Nickel ferrite; glucose; phương pháp thủy nhiệt; xúc tác quang phân hủy methylene blue

1. GIỚI THIỆU

Spinen nickel ferrite là một oxit phức hợp có công thức hóa học NiFe_2O_4 . Về mặt cấu trúc, tinh thể nicken ferrite có cấu trúc lập phương tâm mặt [1]. Chúng là spinen đảo, vì cấu hình electron hóa trị của ion Ni^{2+} là $3d^8$ nên số phối trí thuận lợi là 6. Các ion Ni^{2+}

nằm trong các hốc bát diện (vị trí B) còn ion Fe^{3+} phân bố vào cả hốc bát diện và hốc tứ diện. Ion Ni^{2+} có bán kính 0,78 Å còn ion Fe^{3+} bán kính 0,67Å. Hằng số mạng tinh thể dạng khối của tinh thể $NiFe_2O_4$ bằng 8,34 Å [2]. Trong cấu trúc hình thành các tương tác siêu trao đổi giữa các ion $Fe^{3+(A)} - Fe^{3+(B)}$, tương tác này khác với tương tác $Ni^{2+(B)} - Fe^{3+(A)}$. Sự phân bố các ion Ni^{2+} và ion Fe^{3+} vào các vị trí A và B đã quyết định tính chất từ của ferit, mặc dù chúng có thành phần hóa học không đổi [3]. Với tính chất từ đặc biệt này, vật liệu spinen nickel ferrite đã được sử dụng trong nhiều ứng dụng như thiết bị điện tử, lưu trữ thông tin, y học,...[4]

Trong những thập kỉ gần đây, vật liệu nickel ferrite nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học trong lĩnh vực xúc tác quang hóa bởi nhiều ưu điểm nổi bật như có tính bền nhiệt, ổn định hóa học và có năng lượng vùng cấm hẹp nên có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến và thích hợp làm vật liệu xúc tác phân hủy quang hóa trong vùng ánh sáng khả kiến [5]. Khi vật liệu hấp thụ năng lượng sẽ tạo ra những tác nhân có hoạt tính oxi hóa rất mạnh như các gốc tự do $*OH$, $*O_2$... có khả năng phân hủy mạnh các hợp chất hữu cơ như phẩm nhuộm, các hợp chất phenol, và cả các tế bào vi khuẩn có hại [6]. Do đó, các hợp chất ferrite được sử dụng rộng rãi trong hoạt động kháng khuẩn, trong phân hủy các chất màu như methylene blue (MB) [7], methyl orange (MO) [8], rhodamine B (RhB)...[9].

Trong nghiên cứu này, vật liệu có cấu trúc spinen nickel ferrite được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt sử dụng các muối sắt, niken và glucose [10]. Trong suốt quá trình thủy nhiệt, glucose sẽ polymer hóa tạo thành các polysaccharide và các cation kim loại sẽ bị hấp phụ bởi polysaccharide tạo thành các phức trung gian kim loại polysaccharide. Các phức trung gian này sẽ phát triển thành hạt cầu đóng vai trò như khuôn cacbon với kích thước microspheres trong đó các cation được phân bố rất đồng đều trên bề mặt và bên trong các hạt cầu cacbon. Vì vậy, khi nung ở nhiệt độ 500°C trong 5h thu được vật liệu độ xốp cao và thành phần các oxit kim loại phân bố khá đồng đều [11, 12].

Vật liệu spinen nickel ferrite sau khi nung được đặc trưng bởi các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), tán xạ năng lượng tia X (EDX). Tính từ của các vật liệu được đo bằng thiết bị từ kế mẫu rung (VSM) trong môi trường khí quyển. Vật liệu cũng được sử dụng để khảo sát khả năng xúc tác quang hóa phân hủy methylene blue trong điều kiện chiếu xạ Vis.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Tất cả các hóa chất được sử dụng trong quá trình tổng hợp vật liệu spinen nickel ferrite và khảo sát quá trình xúc tác phân hủy xanh methylene được mua từ Guangzhou,

Trung Quốc là Glucose (99 %), muối nickecal (II) nitrate (99 %), muối sắt (II) sunfat (99 %), methylene blue (98 %), ethanol (99%).

2.2. Phương pháp đặc trưng vật liệu

Thành phần pha và thành phần nguyên tố của vật liệu spinen nickel ferrite được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Bruker D8 Advance (Đức) và tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Hitachi S4800 (Nhật Bản). Tính từ của các vật liệu được đo bằng thiết bị từ kế mẫu rung (VSM) trong môi trường khí quyển trên thiết bị (VSM, Micro Sence Easy VSM 20130321-02).

2.3. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu nano spinen nickel ferrite được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Đầu tiên, 4 g glucose và 0,03 mol hỗn hợp muối $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (tỉ lệ số mol Fe:Ni = 2:2, 2:1, 1:1) được hòa tan trong 40 mL nước cất tạo thành dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, hỗn hợp dung dịch được đưa vào bình teflon, đậy kín thủy nhiệt ở 185°C trong 8h. Mẫu thu được dung dịch có màu vàng nâu. Chất bột màu đen thu được bằng cách ly tâm qua 3 lần nước cất và 2 lần bằng ancol etylic nguyên chất để loại bỏ tạp chất. Sấy khô mẫu ở 80°C trong 5 giờ, sau đó đem nung sản phẩm ở 500°C trong 5 giờ thu được nickel ferrite hình cầu.

2.4. Khảo sát sự phân hủy xanh methylene của vật liệu

Khả năng ứng dụng làm xúc tác quang của mẫu vật liệu spinen nickel ferrite nung ở 500°C trong 5 h được đánh giá bằng sự phân hủy dung dịch màu methylene blue (MB). Đèn được sử dụng là đèn hơi thủy ngân (Philips, ML 100 W) có bước sóng khoảng 578 nm. Vật liệu được phân tán trong dung dịch MB (trong nước cất nồng độ 20 ppm) với hàm lượng xúc tác là 0,5 g/L, sau đó khảo sát khả năng phân hủy màu theo 3 chế độ như sau: (1) chiếu xạ Vis với sự hiện diện của xúc tác NiFe_2O_4 , (2) Không chiếu xạ Vis và có dùng xúc tác, (3) chiếu xạ Vis mà không có sự hiện diện của chất xúc tác. Nồng độ MB được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến (UV-Vis) trên thiết bị UV-Vis (Spectro 2000 Spectrophotometer) bằng cách đo độ hấp thụ của MB ở bước sóng 665 nm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

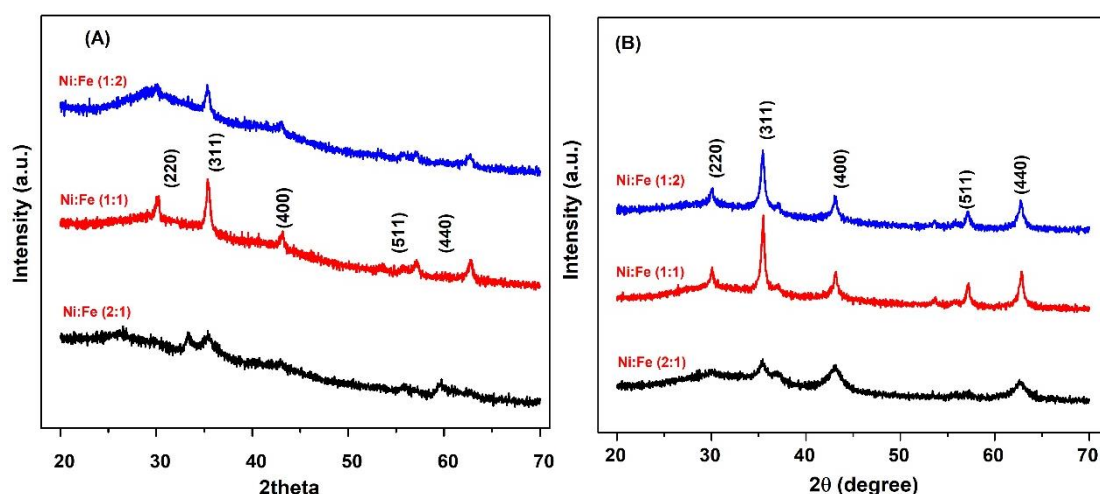
3.1. Đặc trưng của vật liệu spinen nickel ferrite

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu nickel ferrite trước và sau khi nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 h. Kết quả của các mẫu spinen nickel ferrite trước khi nung ở hình 1 A cho thấy quá trình thủy nhiệt các mẫu ở 185°C trong 8 giờ đã hình thành pha tinh thể ferrite spinen NiFe_2O_4 cấu trúc lập phương tâm mặt, các peak nhiễu xạ đặc trưng: (220) tại 30° ; (311) tại 36° ; (440) tại 64° đã khá rõ, cường độ trung bình, các

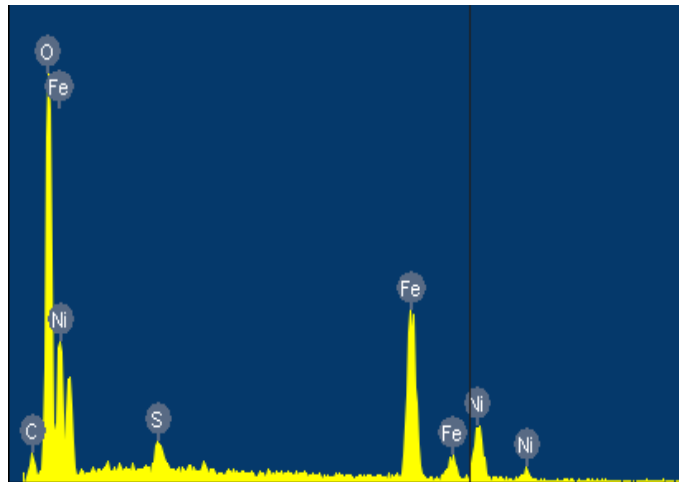
peak (400) tại 44° ; (511) tại 57° trong 2 mẫu tỉ lệ 1:1 và 1:2 chưa rõ nét và cường độ còn thấp, các peak xuất hiện này trùng với vị trí các peak chuẩn của NiFe_2O_4 theo JCPDS số 10-0325 [13], điều đó cho thấy pha tinh thể đã hình thành trong khi thủy nhiệt nhưng chưa hoàn chỉnh. Tuy nhiên, sau khi nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ, các peak nhiễu xạ đặc trưng của spinel nickel ferrite xuất hiện sắc nét và có cường độ cao (hình 1B).

Thành phần nguyên tố có trong vật liệu NiFe_2O_4 được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ tia X. Kết quả phân tích EDX của các mẫu NiFe_2O_4 với các tỉ lệ mol Ni/Fe ban đầu bằng 1:2 khi đã nung 500°C trong 5 giờ được trình bày ở hình 2. Kết quả cho thấy có tồn tại các nguyên tố niken và sắt trong mẫu tổng hợp được. Bên cạnh đó, peak của C xuất hiện có thể do trong quá trình nung chưa hoàn toàn; peak của O và S xuất hiện có thể là từ các muối ban đầu đưa vào để tổng hợp mẫu.

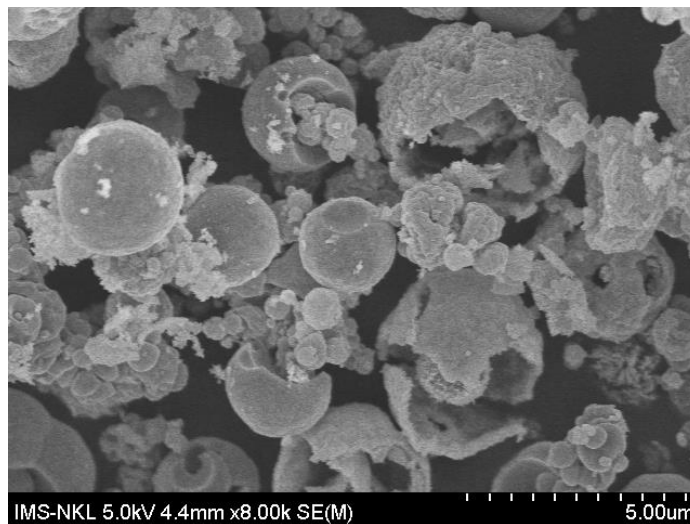
Hình thái của vật liệu được trình bày ở hình 3. Kết quả cho thấy: nickel ferrite có dạng hình cầu xốp, kích thước nano cấp hạt rất nhỏ và sự phân bố hạt đồng đều. Vật liệu có 2 lớp, lớp vỏ là các hạt nickel ferrite bao phủ lớp lõi cacbon sau khi nung 500°C /5 giờ lớp lõi cháy để lại các hạt nickel ferrite hình cầu và một phần cacbon chưa cháy hết trong vật liệu tổng hợp.



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu spinel NiFe_2O_4 ở các tỉ lệ khác nhau trước (A) và sau nung 500°C trong 5 h (B)

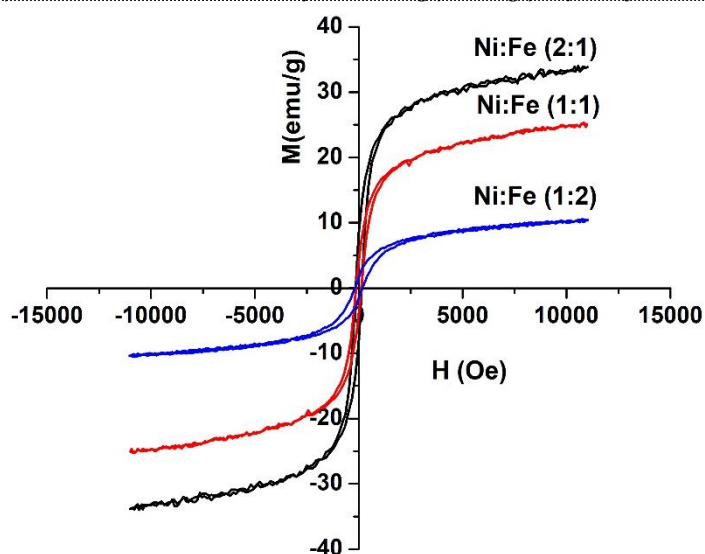


Hình 2. Phổ EDX của mẫu NiFe_2O_4 được tổng hợp từ tỉ lệ mol Ni/Fe ban đầu bằng 1:2.



Hình 3. Ảnh SEM của mẫu NiFe_2O_4 được tổng hợp từ tỉ lệ mol Ni/Fe ban đầu bằng 1:2.

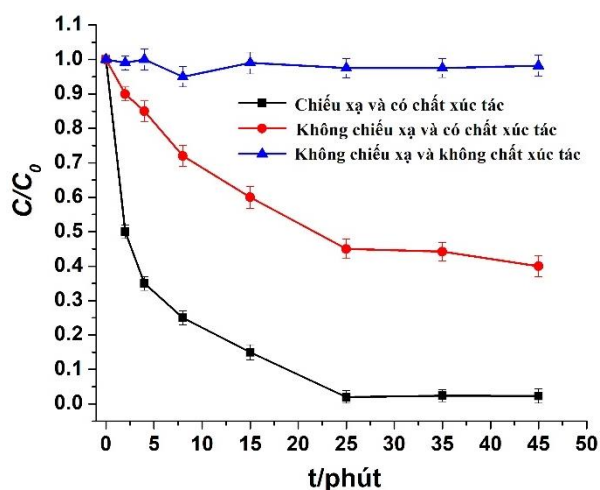
Tính chất từ của vật liệu được xác định bằng phép đo VSM ở nhiệt độ phòng. Các đặc trưng từ tính của mẫu vật liệu nickel ferrite như độ từ bão hòa (M_s), độ từ dư (M_r) và lực kháng từ (H_c) đều tăng dần khi tỉ lệ Fe/Ni tăng trong mẫu (hình 4). Giá trị từ độ bão hòa đều (M_s) ở trong khoảng 10,38-33,86 emu/g; độ từ dư (M_r) 1,57-8,05 emu/g; trong khi lực kháng từ (H_c) từ (-184,83) – (-116,83) Oe. Kết quả này cho thấy, chúng có đặc trưng của từ mềm và siêu thuận từ với lực kháng từ rất nhỏ [14].



Hình 4. Đường cong từ hóa của các mẫu nickel ferrite có tỉ lệ Fe/Ni khác nhau

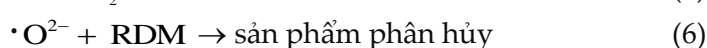
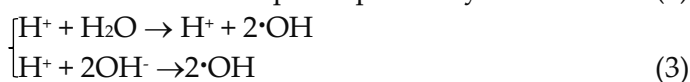
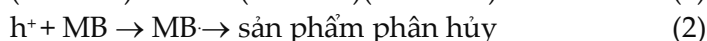
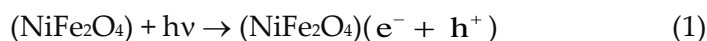
3.2. Nghiên cứu quá trình phân hủy xúc tác quang chất màu methylene blue (MB)

Hình 5 trình bày động học phân hủy xúc tác quang MB của mẫu vật liệu spinen NiFe_2O_4 (tỉ lệ mol Fe:Ni=2:1) trong 3 chế độ: (1) chiếu xạ Vis với sự hiện diện của xúc tác NiFe_2O_4 , (2) Không chiếu xạ Vis và có dùng xúc tác, (3) chiếu xạ Vis mà không có sự hiện diện của chất xúc tác. Kết quả cho thấy, màu MB đã bị loại bỏ hoàn toàn sau 45 phút trong khi khoảng 42 % quá trình khử màu MB xảy ra do sự hấp phụ trên bề mặt của NiFe_2O_4 trong điều kiện khuấy từ (điều kiện tối). Ngoài ra, sự phân hủy MB không được quan sát thấy nếu chỉ chiếu Vis mà không có nickel ferrite. Kết quả chỉ ra rằng NiFe_2O_4 hoạt động như một chất xúc tác quang trong chiếu xạ Vis.



Hình 5. Quá trình phân hủy quang xúc tác cho thuốc nhuộm MB sử dụng NiFe_2O_4 làm xúc tác.

Những kết quả này chỉ ra rằng NiFe_2O_4 có khả năng quang xúc tác làm phân hủy thuốc nhuộm. Cơ chế phân hủy quang hóa của thuốc nhuộm MB trên spinel nickel ferrite có thể được giải thích bằng lý thuyết bán dẫn. Ferrite nicken được chiếu xạ bởi sự kích thích ánh sáng dẫn đến sự chuyển đổi electron trong quỹ đạo $3d^8$, sau đó là sự hình thành cặp electron (e^-) và cặp lỗ (h^+) trên bề mặt chất xúc tác (phản ứng 1). Khả năng oxy hóa cao của lỗ trống (h^+) trong chất xúc tác cho phép oxy hóa trực tiếp thuốc nhuộm (phản ứng 2) hoặc phản ứng với các phân tử nước hoặc ion hydroxyl (OH^-) để tạo ra gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) (phản ứng 3); các gốc hydroxyl này làm các phân tử hữu cơ bị oxy hóa bề mặt (phản ứng 4). Mặt khác, các electron được quang hóa (e^-) làm giảm thuốc nhuộm hoặc phản ứng với O_2 bị hấp phụ trên bề mặt coban ferrite hoặc hòa tan trong nước tạo thành anion gốc ($\text{O}^{\cdot-}$) (phản ứng 5), đây cũng là một ion làm cho MB bị oxy hóa mạnh (phản ứng 6).



4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu có cấu trúc spinel nickel ferrite bằng phương pháp thủy nhiệt. Sau khi nung ở 500°C trong 5 h, vật liệu có cấu trúc xốp, hình cầu và các nguyên tố niken và sắt trong mẫu tổng hợp được phân bố khá đồng đều bằng cách sử dụng khuôn cứng cacbon. Các giá trị đặc trưng từ tính Ms, Mr, Hc của mẫu Niken ferrit tăng dần khi tăng tỷ lệ Fe/Ni, vật liệu thuộc loại từ mềm, siêu thuận từ và có thể sử dụng làm chất xúc tác phân hủy quang hóa ở bước sóng 578 nm, có khả năng phân hủy hoàn toàn xanh Metylen (MB).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Gaudon, Pailhe, Wattiaux and Demourgues, 2009, *Structural defects in $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Zn}, \text{Mg}$) spinels*. Materials research Bulletin 44: 479-484.
- [2]. Casbeer, Sharma and Li, 2012, *Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review*. Separation and Purification Technology 87: 1-14.
- [3]. Harraz, Mohamed, Rashad, Wang and Sigmund, 2014, *Magnetic nanocomposite based on titania-silica/cobalt ferrite for photocatalytic degradation of methylene blue dye*. Ceramics International 40: 375-384.

- [4]. Kefeni, Msagati and Mamba, 2017, *Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device*. Materials Science and Engineering B 215: 37-55.
- [5]. Albuquerque, Tolentino, Ardisson, Moura, Mendonca and Macedo, 2012, *Nanostructured ferrites: Structural analysis and catalytic activity*. Ceramics International 38: 2225 - 2231
- [6]. Casbeer, Sharma and Li, 2012, *Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review*. Separation and Purification Technology 87: 1-14.
- [7]. Samavati and Ismail, 2016, *Antibacterial properties of copper-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method*. Particuology 30: 158 -163.
- [8]. Sharma and Singhal, 2013, *Structural, magnetic and electrical properties of zinc doped nickel ferrite and their application in photo catalytic degradation of methylene blue*. Physica B Condensed Matter 414: 83- 90.
- [9]. Kharisov, Dias and Kharissova, 2014, *Ferrite nanoparticles in the catalytics*. Arabian journal of Chemistry.
- [10]. Sun, X.; Liu, J.; Li, Y, 2006, *Use of Carbonaceous Polysaccharide Microspheres as Templates for Fabricating Metal Oxide Hollow Spheres*. Chem. - Eur. J. 12, 2039–2047.
- [11]. Sun, X.; Li, Y, 2004, *Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles*. Angew. Chem., Int. Ed. 43, 597–601.
- [12]. Padmanathan, N.; Selladurai, S, 2014, *Mesoporous MnCo₂O₄ Spinel Oxide Nan structure synthesized by Solvothermal Technique for Supercapacitor*. Ionics, 20, 479–487.
- [13]. P. Sivakumar; R. Ramesh, A. Ramanand, 2013, *Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles and nanorods*. Journal of Alloys and Compounds 563, 6–11
- [14]. 14. K. Dukenbayev, I.V. Korolkov, D.I. Tishkevich, A.L. Kozlovskiy, S.V. Trukhanov, Y.G. Gorin, E.E. Shumskaya, E.Y. Kaniukov, D.A. Vinnik, M.V. Zdorovets, 2019, *Fe₃O₄ nanoparticles for complex targeted delivery and boron neutron capture therapy*. Nanomaterials 9, 494.

**SYNTHESIS OF NICKEL FERRITE WITH SPINEL FERRITE
BY THE HYDROTHERMAL METHOD AND APPLICATION FOR
PHOTOCATALYTIC DEGRADATION METHYLENE BLUE**

**Ho Van Minh Hai^{1,*}, Nguyen Thi Hai Ngoc^{1,2}, Luong Van Tri³,
Ngo Thuan⁴, Duong Viet Quang⁵**

¹University of Sciences, Hue University

²Pleiku Senior high school, Gia Lai city

³Le Loi senior high school, Pleiku, Gia Lai city

⁴Thua Thien Hue Department of Science and Technology

⁵Center for Disease control and prevention, Quang Binh province

* Email: minhhai061186@gmail.com

ABSTRACT

In the present paper, the synthesis of nickel ferrite with spinel structure from precursors as $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and glucose by hydrothermal process is demonstrated. The different Fe/Ni molar ratios and calcination temperature affected on the structure and morphology, magnetic properties are studied. It is found that the sample with initial molar Ni/Fe of 1/2 calcined at 500 °C for 5 hours provides the single phase of nickel ferrite. The obtained nickel ferrite exhibits the soft magnetic property and high porosity. It can be used as a photo-catalyst for methylene blue degradation.

Keywords: Nickel ferrite; glucose, hydrothermal method, photo-catalyst for methylene blue degradation.

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu có cấu trúc nickel ferrite bằng phương pháp thủy nhiệt ...



Hồ Văn Minh Hải sinh ngày 06/11/1986. Ông tốt nghiệp đại học năm 2009 ngành Hóa Silicat tại Trường Đại học Bách Khoa Đà Nẵng. Năm 2013, ông học thạc sĩ chuyên ngành Hóa Vô cơ tại trường Đại học Khoa học, ĐH Huế. Hiện tại, ông đang công tác tại Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

Lĩnh vực nghiên cứu: vật liệu nano, xúc tác và hấp phụ, điện hóa.



Nguyễn Thị Hải Ngọc hiện bà đang công tác tại trường THPT Pleiku, Tp Gia Lai.

Lĩnh vực nghiên cứu: xúc tác và hấp phụ.



Lương Văn Tri hiện ông đang công tác tại trường THPT Lê Lợi, Tp Gia Lai .

Lĩnh vực nghiên cứu: vật liệu tiên tiến xúc tác và hấp phụ .



Ngô Thuần hiện ông đang công tác tại Sở Khoa học và Công nghệ tỉnh Thừa Thiên Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: vật liệu ứng dụng trong điện hóa.



Dương Viết Quảng hiện ông đang công tác tại Trung tâm Kiểm soát bệnh tật tỉnh Quảng Bình.

Lĩnh vực nghiên cứu: phân tích hóa học.