



DOI:10.22144/ctu.jvn.2018.119

TỔNG HỢP VẬT LIỆU CẤU TRÚC SPINEL NICKEL FERRITE $Ni_xFe_{3-x}O_4$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC

Nguyễn Trương Xuân Minh^{1*}, Huỳnh Kỳ Phương Hạ¹ và Đoàn Văn Hồng Thiện²

¹Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

²Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Trương Xuân Minh (email: ntrxminh@hcmut.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 21/03/2018

Ngày nhận bài sửa: 11/05/2018

Ngày duyệt đăng: 29/10/2018

Title:

Synthesis of nano $Ni_xFe_{3-x}O_4$ with spinel structure with EDTA by sol-gel method and its photocatalytic property

Từ khóa:

Nickel ferrite, sol-gel, EDTA, methylene blue, nickel ferrite, sol-gel, xúc tác quang

Keywords:

EDTA, Methylene Blue, nickel ferrite, sol-gel, photocatalysis

ABSTRACT

Nano ferrite has been published by many previous studies because of its important properties such as magnetic materials and catalysts. In this study, nickel ferrite ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) was prepared by sol-gel method with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as complex agent. The effect of parameters on material structure and properties were investigated such as EDTA (in acid and salt of sodium compounds), calcination temperature, calcination time, the molar ratio of nickel/iron. The XRD results showed that with calcination temperature higher 600 °C the product was formed with spinel structure and single phase. The product had narrow band gap value, about 1.52 eV. Its photocatalytic in wave length of visible light range was investigated with methylene blue solution at wave length of 578 nm and the decomposition yield about 83.4%.

TÓM TẮT

Nano ferrite đã được nhiều nghiên cứu công bố do có nhiều ứng dụng quan trọng như làm vật liệu từ tính và vật liệu xúc tác. Trong nghiên cứu này, nickel ferrite ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với tác nhân tạo phức ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành cấu trúc và tính chất của vật liệu như EDTA (dạng axit và dạng muối của natri), nhiệt độ nung, thời gian nung, tỉ lệ mol nickel/sắt đã được khảo sát. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy các mẫu được nung ở nhiệt độ từ 600 °C trở lên trong thời gian 2 h đều ở dạng đơn pha cấu trúc spinel. Vật liệu có năng lượng vùng cấm (band gap) hẹp, khoảng 1,52 eV, thể hiện hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến, được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy dung dịch màu methylene blue khi chiếu đèn với bước sóng 578 nm, hiệu suất phân hủy khoảng 83,4%.

Trích dẫn: Nguyễn Trương Xuân Minh, Huỳnh Kỳ Phương Hạ và Đoàn Văn Hồng Thiện, 2018. Tổng hợp vật liệu cấu trúc spinel nickel ferrite $Ni_xFe_{3-x}O_4$ bằng phương pháp sol-gel và khảo sát hoạt tính quang xúc tác. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 54(7A): 20-26.

1 GIỚI THIỆU

Với công thức tổng quát là MFe_2O_4 (M là các kim loại như Mn, Co, Mg, Ni, Zn ...), spinel ferrite

được biết đến là loại vật liệu từ có rất nhiều ứng dụng trong thiết bị điện tử, lưu trữ thông tin, y học, chất màu... Gần đây loại vật liệu này được quan tâm rất nhiều trong lĩnh vực quang xúc tác

(Gaudon *et al.*, 2009; Casbeer *et al.*, 2012; Kharisov *et al.*, 2014; Harraz *et al.*, 2014; Kefeni *et al.*, 2017).

Vật liệu ferrite có nhiều ưu điểm nổi bật như có tính bền nhiệt, có sự ổn định hóa học cao và đặc biệt là có năng lượng vùng cấm (band gap) hẹp (<2 eV) nên hiệu quả hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến cao, thích hợp làm vật liệu xúc tác quang trong vùng ánh sáng này. Trong khi đó, những vật liệu xúc tác quang phổ biến khác lại có năng lượng vùng cấm rộng như TiO₂ (3,2 eV), ZnS (3,6 eV), AgVO₃ (2,2 eV), CdS (2,4 eV)... nên chỉ hoạt động tốt trong vùng ánh sáng tử ngoại, vốn chỉ chiếm một phần rất nhỏ trong ánh sáng mặt trời và vì thế không tận dụng được tối đa nguồn năng lượng có sẵn vô tận này. Khi vật liệu hấp thụ ánh sáng mặt trời sẽ tạo ra những tác nhân có hoạt tính oxy hóa rất mạnh như các gốc tự do ·OH, ·O₂ ... 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. Do đó, các hợp chất ferrite trong hoạt động kháng khuẩn, trong phân hủy các chất màu như methylene blue (MB), methyl orange (MO), rhodamine B (RhB)... Kết quả từ các công trình nghiên cứu này mở ra một triển vọng mới trong hoạt động xử lý nước thải và môi trường, đặc biệt là nước thải dệt nhuộm và dư lượng thuốc trừ sâu trong nước thải nông nghiệp (Albuquerque *et al.*, 2012; Casbeer *et al.*, 2012; Samavati *et al.*, 2013; Sharma *et al.*, 2013; Kharisov *et al.*, 2014).

Trong nghiên cứu này, vật liệu Ni_xFe_{3-x}O₄ (x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8) đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel dựa trên quá trình tạo phức chất hữu cơ - kim loại trung gian với tác nhân tạo phức là EDTA. Phương pháp này hiện nay được một số nghiên cứu mới chứng minh khả năng tạo hạt nano rất đồng đều, tốn ít năng lượng, dễ điều khiển các thông số ảnh hưởng bởi vì EDTA là một tác nhân có khả năng tạo phức bền với các ion kim loại. Các phức chất trung gian này có thể liên kết với nhau tạo thành một mạng không gian mà trong đó các ion kim loại như: Fe³⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mg²⁺... được cố định bằng những khung hữu cơ và được phân bố đều trong toàn bộ mạng không gian này. Nhờ vậy, chỉ cần nung ở nhiệt độ thấp (khoảng 500 °C) thì các khung hữu cơ này sẽ bị cháy và hình thành được vật liệu mong muốn với độ phân bố thành phần và kích thước hạt khá đồng đều (Chunxiang Zhang *et al.*, 2010; Hussein *et al.*, 2014).

Vật liệu sau khi tổng hợp được khảo sát các tính chất như kích thước hạt, kết quả phân tích nhiệt TGA-DTA, SEM, XRD, BET, cũng như sẽ khảo sát hoạt tính quang xúc tác với việc ứng dụng

vào phản ứng phân hủy dung dịch màu Methylene Blue trong môi trường ánh sáng khả kiến.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng để tổng hợp ferrite có xuất xứ Trung Quốc là Ni(NO₃)₂·6H₂O (99%), Fe(NO₃)₃·9H₂O (99%), EDTA (dạng muối natri và dạng axit) (99%), chất phân tán ethylene glycol (99%), dung dịch NH₄OH (25 – 28%) để điều chỉnh pH, methylene blue (98%) ứng dụng để khảo sát hoạt tính quang xúc tác của sản phẩm.

2.2 Quy trình tổng hợp vật liệu

Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel thông qua giai đoạn tạo phức chất trung gian với tác nhân tạo phức là EDTA theo quy trình như sau: Cân chính xác muối natri của EDTA (C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂) hoặc EDTA dạng axit cho vào nước cất, khuấy từ gia nhiệt (khoảng 80 °C) và điều chỉnh pH bằng dung dịch NH₄OH (pH khoảng 4.5) cho đến khi dung dịch trong suốt với nồng độ 1M. Sau đó cho dung dịch Fe³⁺ 1 M, dung dịch Ni²⁺ 1 M (với các tỉ lệ mol Fe³⁺/Ni²⁺ khảo sát khác nhau) và ethylene glycol (EG) vào với tỉ lệ mol EDTA : EG là 1:2; tỉ lệ mol tổng kim loại (Fe³⁺ và Ni²⁺): EDTA là 1:2. Hỗn hợp được khuấy từ liên tục ở 80 °C trong 4 h cho đến khi thu được một hệ gel đồng nhất. Gel thu được sẽ được sấy ở 150 – 180 °C trong 2 h. Mẫu sau khi sấy đem nung ở các nhiệt độ và thời gian nung khảo sát khác nhau. Cuối cùng mẫu được nghiền bi (nghiền khô bằng bi Zirconia 5 mm trong 8h) để thu được vật liệu có kích thước nhỏ hơn 100 nm.

2.3 Khảo sát sự phân hủy chất màu methylene blue (MB) của vật liệu

Khả năng ứng dụng làm xúc tác quang của mẫu vật liệu Ni_xFe_{3-x}O₄ (NFO) nung ở 600 °C trong 2 h (NF600) được đánh giá bằng sự phân hủy dung dịch màu methylene blue (MB). Đèn được sử dụng là đèn hơi thủy ngân (Philips, 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 1 g/L, sau đó khảo sát khả năng phân hủy màu theo 3 chế độ khác nhau: (1) Hấp phụ hoàn toàn trong tối trong 50 phút, (2) hấp phụ trong bóng tối 30 phút trước khi chiếu đèn trong 180 phút, và (3) chiếu đèn trong 180 phút không qua bước hấp phụ tối.

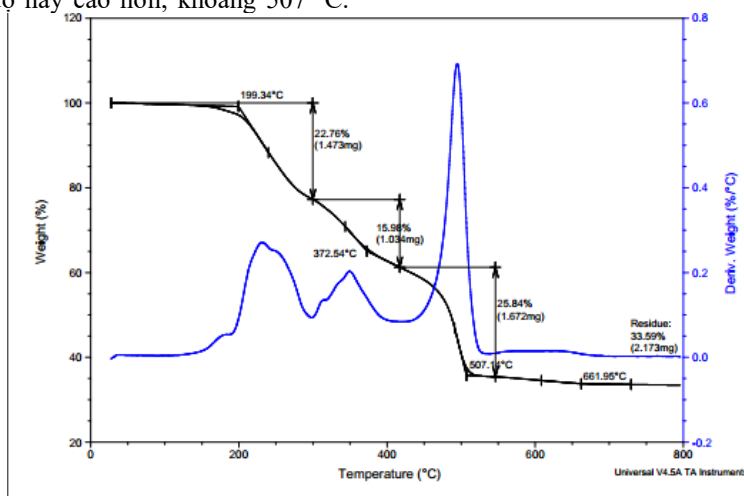
Để đánh giá hiệu suất xử lý MB của vật liệu, sau mỗi 10 phút nồng độ MB được xác định lại bằng phương pháp quang phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến (UV-Vis) trên thiết bị UV-Vis (Spectro 2000 Spectrophotometer) bằng cách đo độ hấp thụ của MB ở bước sóng 665 nm.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

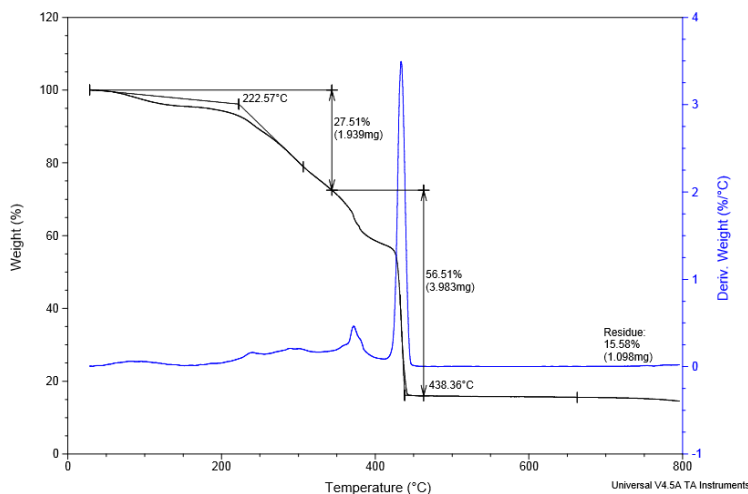
3.1 Khảo sát ảnh hưởng của chất tạo phức EDTA dạng axit và EDTA dạng muối

Trong nghiên cứu này tác nhân tạo phức được sử dụng là EDTA dạng axit và dạng muối của natri. Kết quả phân tích nhiệt TGA – DTA trong Hình 1 và Hình 2 thể hiện có sự khác biệt giữa hai dạng axit và dạng muối của EDTA. Trong khi sử dụng dạng axit thì sau nhiệt độ khoảng 438 °C sự giảm khối lượng hầu như không đáng kể, thì với dạng muối điểm nhiệt độ này cao hơn, khoảng 507 °C.

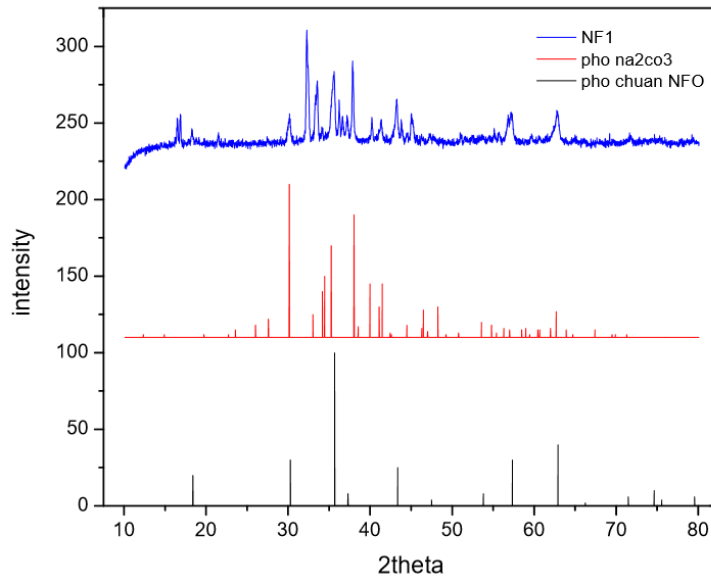
Điều này cho thấy khi dùng EDTA dạng axit làm tác nhân tạo phức thì nhiệt độ nung bắt đầu hình thành vật liệu sẽ thấp hơn so với dùng EDTA dạng muối của natri. Hơn nữa kết quả trên Hình 3 của mẫu sử dụng EDTA dạng muối khi nung ở 700 °C trong 2 h cho thấy ngoài sự hiện diện đầy đủ các peak đặc trưng của phổ chuẩn NFO tại góc 2θ là 30.3°; 35.7°; 43.4°; 57.4° và 62.9° còn có sự xuất hiện nhiều đỉnh không mong muốn khác và đây có thể là của Na₂CO₃ (so sánh với phổ chuẩn của Na₂CO₃). Do đó, trong các khảo sát tiếp theo EDTA dạng axit được sử dụng.



Hình 1: Kết quả phân tích nhiệt TGA của vật liệu tổng hợp bằng EDTA dạng muối



Hình 2: Kết quả phân tích nhiệt TGA của vật liệu tổng hợp bằng EDTA dạng axit



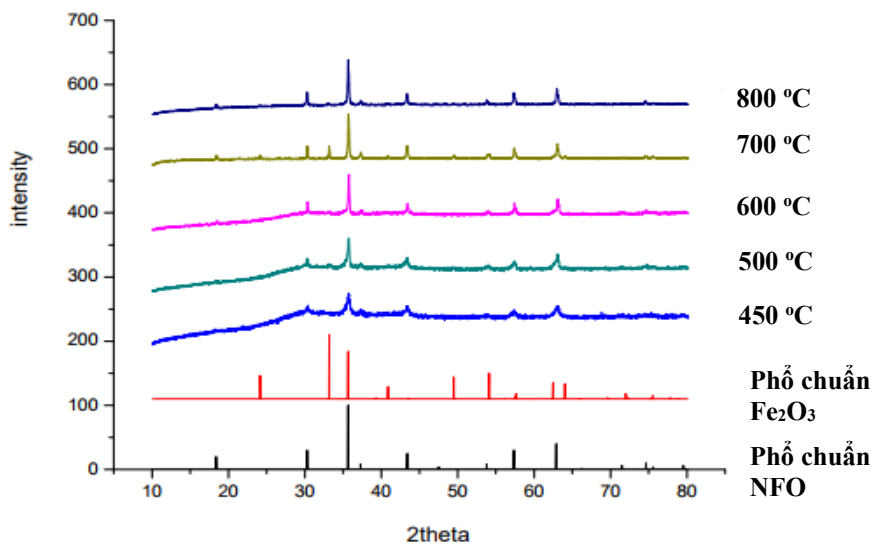
Hình 3: Giải đồ nhiễu xạ tia X mẫu sử dụng EDTA dạng muối

3.2 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Dựa trên kết quả TGA ở Hình 2 để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung, các mẫu được nung ở các nhiệt độ khác nhau được chọn từ 450 °C – 800 °C trong 2 h. Kết quả giải đồ nhiễu xạ XRD ở Hình 4 cho thấy ở 450°C đã xuất hiện các đỉnh đặc trưng theo phổ chuẩn của nickel ferrite ở các vị trí $2\theta = 18^\circ; 30,3^\circ; 35,69^\circ; 43,4^\circ; 57,4^\circ$ và $62,9^\circ$ chứng tỏ vật liệu đã bắt đầu hình thành ở nhiệt độ này. Khi tăng nhiệt độ nung các đỉnh thể hiện càng rõ nét, sắc nhọn cho thấy mức độ tinh thể hóa tăng dần đồng thời kích thước tinh thể cũng tăng từ 9,08 nm đến 40,08 nm thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Kích thước tinh thể theo nhiệt độ nung

Nhiệt độ nung (°C)	Kích thước tinh thể (nm)
450	9,08
500	15,30
600	19,49
700	24,69
800	40,08

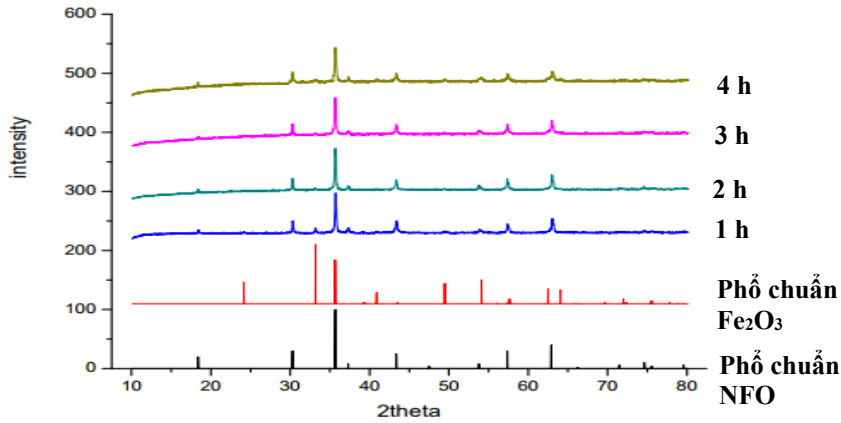


Hình 4: Giải đồ XRD theo nhiệt độ nung

3.3 Ảnh hưởng của thời gian nung

Hình 5 trình bày giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu được tổng hợp ở các thời gian nung khác nhau 1h, 2h, 3h và 4h. Kết quả cho thấy ở tất cả các mẫu đều xuất hiện các peak đặc trưng tương ứng với phổ chuẩn của nickel ferrite ở các vị trí $2\theta = 30,3^\circ$; $35,69^\circ$; $43,4^\circ$; $57,4^\circ$ và $62,9^\circ$ chứng tỏ vật liệu đã bắt đầu hình thành ở các khoảng thời gian này.

Thời gian nung càng tăng thì mức độ tinh thể hóa tăng dần thể hiện ở sự sắc nét và cường độ cao dần của các peak. Tuy nhiên, ở mẫu nung trong 1 h các đỉnh chưa cao và sắc nét bằng các mẫu còn lại, thời gian nung từ 2 h trở lên phổ XRD của các mẫu có thể xem là không khác biệt nhiều. Do đó, để tiết kiệm năng lượng, thời gian nung là 2 h được chọn để tổng hợp các mẫu tiếp theo.

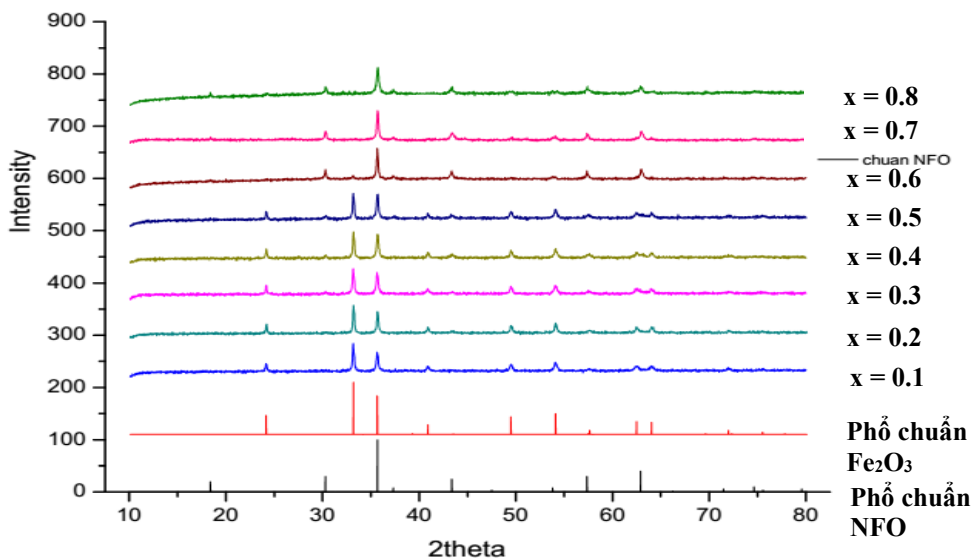


Hình 5: Giản đồ XRD theo thời gian nung

3.4 Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol Fe³⁺/Ni²⁺

Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu NF_x (x là tỉ lệ của Fe³⁺/Ni²⁺ thể hiện trong công thức Ni_xFe_{3-x}O₄), với x có các giá trị lần lượt là 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; và 0,8 được trình bày trong Hình 6. Các kết quả này cho thấy khi tăng dần hàm lượng Ni thì các đỉnh đặc trưng của oxit

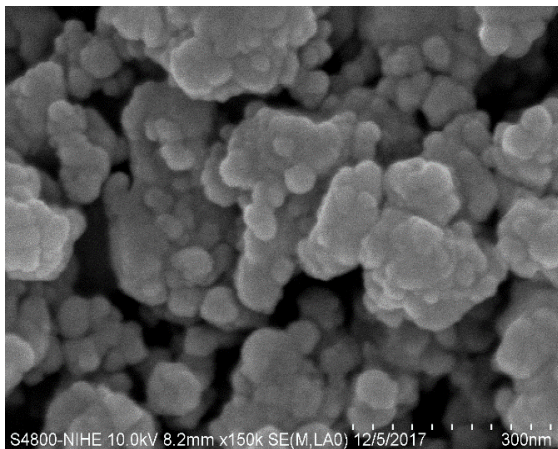
sắt giảm dần. Đồng thời, các đỉnh đặc trưng của NFO cao và rõ dần. Điều này chứng tỏ khi hàm lượng Ni còn nhỏ thì lượng oxit sắt còn dư rất nhiều, và bắt đầu từ khi $x > 0,6$ thì hầu như không còn dư oxit sắt trong sản phẩm. Vì vậy, các mẫu NFO có thể được tổng hợp với các tỉ lệ từ 0,6 trở lên để khảo sát các tính chất khác.



Hình 6: Giản đồ XRD theo tỉ lệ mol Fe³⁺/Ni²⁺

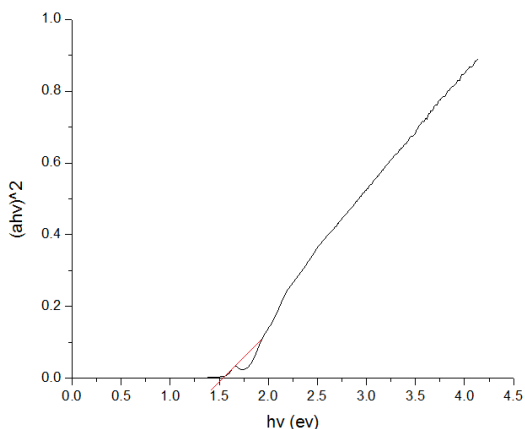
3.5 Khảo sát các tính chất hoá lý của vật liệu

Hình thái bề mặt: Kết quả khảo sát hình thái bề mặt của sản phẩm tổng hợp ở nhiệt độ nung 600 °C trong 2 h cho thấy các hạt tạo thành có dạng gần như hình cầu, kích thước khá đồng đều. Tuy nhiên, kết quả cũng chỉ ra một số vị trí bị kết khối trong quá trình nung chưa đạt được kích thước hạt nhỏ đều do quá trình nghiền bị chưa tốt. Kích thước các hạt rời nhỏ hơn 100 nm. Với kích thước này, sản phẩm có thể phù hợp với ứng dụng trong lĩnh vực quang xúc tác.



Hình 7: Ảnh SEM của mẫu NFO 600 °C, 2 h

Năng lượng vùng cấm: Năng lượng vùng cấm của vật liệu được xác định dựa vào đồ thị vẽ theo phương pháp Tauc (Hình 8). Kết quả xác định cho thấy năng lượng vùng cấm của mẫu được tổng hợp ở điều kiện 600 °C và 2 h là 1,52 eV, kết quả này phù hợp so với các công trình nghiên cứu trước đó. Điều đó cho thấy vật liệu tổng hợp được có thể ứng dụng như xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến.



Hình 8: Đồ thị xác định năng lượng vùng cấm của vật liệu theo phương pháp Tauc

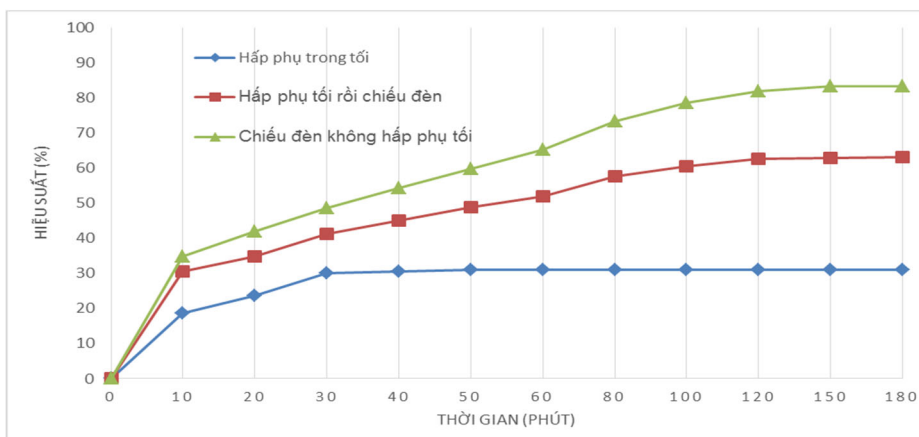
Diện tích bề mặt riêng (BET): Kết quả đo BET của vật liệu NFO tổng hợp ở nhiệt độ nung 600 °C trong 2 h cho thấy vật liệu có diện tích bề mặt riêng khoảng 11,634 m²/g.

3.6 Kết quả phân hủy chất màu Methylene Blue (MB) của vật liệu

Đồ thị trong Hình 9 thể hiện hiệu suất phân hủy MB của vật liệu trong 180 phút theo 3 trường hợp là: (1) hấp phụ hoàn toàn trong tối trong 50 phút, (2) hấp phụ trong tối 30 phút trước khi chiếu đèn trong 180 phút, và (3) chiếu đèn trong 180 phút không qua bước hấp phụ tối. Trong đó, thực tế quá trình (1) cho thấy hiệu suất phân hủy màu là không đổi sau khi tiến hành hấp phụ trong tối 30, 40 và 50 phút, như vậy sau 30 phút quá trình hấp phụ MB lên bề mặt vật liệu đã đạt cân bằng. Để thống nhất cho việc so sánh hiệu suất cả 3 quá trình trong cùng thời gian là 180 phút, giá trị hiệu suất này đã được sử dụng để thể hiện ở các thời điểm sau đó trên đồ thị.

Đồ thị cho thấy sau 180 phút tiến hành xử lý MB, hiệu suất tăng dần theo thứ tự (1) < (2) < (3) tương ứng là 30,9%; 63,1% và 83,4%. Có thể giải thích rằng khả năng xử lý dung dịch màu của vật liệu dựa trên sự hấp phụ các phân tử MB lên bề mặt vật liệu kết hợp với hoạt tính xúc tác quang của vật liệu khi được cung cấp photon ánh sáng đã tạo ra các gốc tự do hoạt động mạnh nên phân hủy phân tử MB, do đó đã làm giảm hàm lượng MB trong dung dịch.

Trong trường hợp (1) khi quá trình được thực hiện hoàn toàn trong bóng tối thì chỉ xảy ra hiện tượng hấp phụ. Trong khi đó, ở trường hợp (3) có thể vừa xảy ra hiện tượng hấp phụ vừa là hiện tượng quang xúc tác khi hệ được chiếu đèn. Sự kết hợp 2 quá trình này đã đưa đến hiệu suất phân hủy màu cao nhất. Ở trường hợp (2) có thể giải thích rằng do quá trình hấp phụ trong bóng tối 30 phút đã làm cho quá trình xúc tác quang diễn ra sau đó kém lại bởi vì các bề mặt xúc tác đã bị hấp phụ bởi các phân tử MB. Kết quả này cũng cho thấy Ni_xFe_{3-x}O₄ đã đóng vai trò làm chất xúc tác quang cho phản ứng phân hủy MB khi chiếu đèn có bước sóng ánh sáng là 578 nm đã chứng tỏ xúc tác có thể hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến (bước sóng 380 – 700 nm). Trong khi các vật liệu khác như TiO₂ chỉ hấp thu được ánh sáng tử ngoại (vốn chiếm lượng rất ít trong ánh sáng mặt trời). Điều này cũng phù hợp với năng lượng vùng cấm hẹp của vật liệu là 1,52 eV trong khi TiO₂ có band gap rộng, khoảng 3,2 eV.



Hình 9: Hiệu suất xử lý màu của vật liệu NFO 600 °C, 2 h ở các điều kiện hấp phụ khác nhau

4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu NFO đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel thông qua bước tạo phức chất trung gian hữu cơ – kim loại với EDTA ở nhiệt độ nung và thời gian nung tương ứng là 600 °C và 2 h. Vật liệu có kích thước hạt nhỏ hơn 100 nm, năng lượng vùng cấm hẹp, khoảng 1,52eV, có hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến thông qua phản ứng phân hủy MB (trong môi trường ánh sáng tạo ra bởi đèn hơi thủy ngân với bước sóng khoảng 578 nm) với hiệu suất phân hủy khoảng 83,4%.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách Khoa – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh thông qua đề tài T911-KTHH-2017-04.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Casbeer, Sharma and Li, 2012, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Separation and Purification Technology* 87: 1-14.

Kharisov, Dias and Kharissova, 2014, Ferrite nanoparticles in the catalytics. *Arabian journal of Chemistry*.

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.

Gaudon, Pailhe, Wattiaux and Demourgues, 2009, Structural defects in AFe₂O₄ (A = Zn, Mg) spinels. *Materials research Bulletin* 44: 479-484.

Kefeni, Msagati and Mamba, 2017, Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. *Materials Science and Engineering B* 215: 37-55.

Albuquerque, Tolentino, Ardisson, Moura, Mendonca and Macedo, 2012, Nanostructured ferrites: Structural analysis and catalytic activity. *Ceramics International* 38: 2225 - 2231

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.

Samavati and Ismail, 2016, Antibacterial properties of copper-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Particuology* 30: 158 -163.

Hussein, Elkady, Rashad and Mostafa, 2014, Structural and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles prepared via EDTA-based sol-gel reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 379: 9-15.

Zhang, Shi, Yang, De and Wang, 2010, Effect of calcination temperature and solution pH value on the structural and magnetic properties of Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ via EDTA-complexing process. *Materials Chemistry and Physics* 123: 551–556.