

Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng màng chitosan - ferrite từ tính có cấu trúc quang học

Đặng Thị Thanh Nhân^{1,2*}, Lê Lâm Sơn¹, Lê Quốc Thắng²

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

Đến Tòa soạn 20-5-2018; Chấp nhận đăng 01-6-2018

Abstract

In this work, iridescent chiral nematic mesoporous chitosan nanofibers are used as scaffolds to fabricate composite materials resemble magnetic photonic paper-like membrane. The thermal removal of the chitosan template in the composites affords spinel CoFe_2O_4 nanostructures. These resulting materials are characterized by using Scanning electron microscope (SEM), Powder X-ray diffraction (XRD), Infrared spectroscopy (IR), and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The application of the ferrite/chitosan composites and the calcined ferrite nanomaterials are further proved by investigating the adsorption capacity of methylene blue in aqueous media.

Keywords. Chitosan, cobalt ferrite, nano spinel, magnetic, absorption capacity.

1. MỞ ĐẦU

Nano spinel ferrite có dạng MFe_2O_4 (với $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}, \dots$) là một trong số các dạng vật liệu nano từ tính được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm do cấu trúc tinh thể của chúng cho phép điều chỉnh các tính chất từ. Ngoài ra, các ferrite này còn có thể được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác như cảm biến,^[9] pin lithium ion,^[4] xúc tác,^[7] ... Nếu chỉ dùng các phản ứng hóa học thông thường để điều chế các kết tủa nanoferrite này thì vật liệu thu được thường không có cấu trúc mao quản (porous) và vì vậy làm hạn chế một số đặc tính của vật liệu, đặc biệt là từ tính. Nhiều nghiên cứu đã sử dụng phương pháp Templating trong việc định hình cấu trúc mao quản của hạt nanoferrite và vật liệu thu được có những đặc tính tốt hơn, có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.^[2,3,5]

Việc sử dụng CTS làm chất nền để điều chế CoFe_2O_4 đã được một số nhóm nghiên cứu tiến hành.^[2,3] Tuy nhiên, các nghiên cứu này đã không chú ý đến cấu trúc trật tự (hierarchical structure) của vật liệu nền. Việc sắp xếp các hạt nano vào các cấu trúc trật tự này có thể tạo thành các dạng vật liệu có các đặc tính mới sinh ra từ cấu trúc mao quản và sự tương tác giữa các khối cấu trúc riêng lẻ. Vì vậy, việc lựa chọn khuôn có cấu trúc trật tự để định hướng cho việc tổng hợp các nano spinel ferrite là cần thiết và có thể tạo ra các vật liệu từ tính mới với các đặc tính nổi bật hơn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng màng CTS có cấu trúc trật tự, sắp xếp theo hình xoắn ốc để làm chất nền định hình cho việc tổng hợp $\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$ và CoFe_2O_4 . Hai vật liệu thu được có cấu trúc trật tự, đồng nhất, và có từ tính tốt. $\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$ giữ nguyên cấu trúc của màng CTS quang học ban đầu và có từ tính của CoFe_2O_4 . Hai vật liệu còn được nghiên cứu khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ. Đây là một trong những nghiên cứu đầu tiên sử dụng màng CTS có cấu trúc mao quản làm chất nền trong việc điều chế các ferrite từ tính, thu được các vật liệu có cấu trúc mới và khả năng hấp phụ chất màu tốt.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

CTS (DDA = 80-90 %) điều chế từ vỏ cua. Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , NaOH được mua từ hãng Xilong Scientific (Trung Quốc) với độ tinh khiết $\geq 99,0\%$, riêng $\text{NaOH} \geq 96,0\%$.

2.2. Điều chế màng chitosan có cấu trúc xoắn quang học

Màng chitosan có cấu trúc xoắn quang học được điều chế từ vỏ cua theo quy trình đã công bố trước đây.^[8] Vỏ cua được khử protein bằng dung dịch

NaOH 5 % đun nóng rồi khử khoáng bằng dung dịch HCl 5 % thu được chitin. Tiến hành deacetyl hóa chitin bằng dung dịch NaOH 50 % ở 90 °C trong 8 giờ, rửa sạch bằng nước cất rồi sấy ở 40 °C trong 24 giờ thu được màng chitosan màu trắng, óng ánh (hình 1a) có DDA ~ 80-90 %. Màng chitosan có cấu trúc xoắn quang học này được sử dụng làm chất định hình cấu trúc để điều chế CTS@CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄.

2.3. Điều chế màng chitosan@CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄

Hòa tan 31,938 gam (0,118 mol) FeCl₃. 6H₂O và 14,298 gam (0,060 mol) CoCl₂.6H₂O vào 150 mL etanol 96^o thu được dung dịch hỗn hợp A có màu xanh lục. Ngâm ~ 2,00 gam màng CTS được điều chế ở trên vào dung dịch A trong 1-2 giờ, để khô tự nhiên trong không khí 30 phút sau đó sấy khô trong tủ sấy 40 °C trong 2-3 giờ. Lặp lại quá trình trên 2-3 lần thu được màng CTS có màu xanh lục, óng ánh (hình 1b). Ngâm màng CTS trên vào 300 mL dung dịch hỗn hợp gồm 14,406 gam (0,360 mol) NaOH và 27,300 gam (0,270 mol) KNO₃ ở 90 °C trong 6 giờ. Quá trình thủy nhiệt kết thúc thu được ~ 2,90 gam màng CTS@CoFe₂O₄ có màu đen (hình 1c). Tiến hành nung màng CTS@CoFe₂O₄ trong không khí ở 700 °C trong 6 giờ với tốc độ gia nhiệt 2 °/phút thu được ~ 0,80 gam nano CoFe₂O₄ (hình 1d).

2.3. Các phương pháp đặc trưng

Các mẫu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp sau: Phổ hồng ngoại (IR) được đo trên máy IR-Prestige-21 spectrometer (Shimadzu) trong vùng có bước sóng từ 400-4000 cm⁻¹. Phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD) được ghi trên máy nhiễu xạ Ronghen Advance Bruker D8 X-ray diffractometer, sử dụng nguồn bức xạ CuK_α với bước sóng λ = 1,5406 Å, góc quét 2θ thay đổi từ 10-80°. Ảnh chụp trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) được ghi trên máy Jeol JSM-6490LV, quan sát ở vị trí mặt cắt và vị trí bề mặt của màng ở các độ phân giải khác nhau. Từ tính của vật liệu được xác định trên từ kế mẫu rung DMS 880.

2.4. Đánh giá khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ

Hai vật liệu CTS@CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄ được tiến hành nghiên cứu khả năng hấp phụ chất màu xanh methylene (MB) ở pH = 7. Chuẩn bị 2 bình tam giác 100 mL, thêm vào mỗi bình 20 mL dung dịch MB nồng độ 20 ppm. Sau đó, thêm vào bình thứ nhất 80 mg CoFe₂O₄ và bình thứ hai 200 mg CTS@CoFe₂O₄. Tiến hành lắc ở nhiệt độ phòng và

khảo sát khả năng hấp phụ MB ở các thời gian khác nhau (5ph, 10ph, 20ph, 30ph, ...). Dùng nam châm và li tâm để loại bỏ chất rắn, trích mẫu dung dịch MB và xác định hàm lượng chất màu còn lại trong dung dịch bằng phương pháp quang phổ electron (UV-Vis). Độ hấp thụ quang được đo ở bước sóng 664 nm, sử dụng máy UV- 1800 spectrophotometer (Shimadzu).

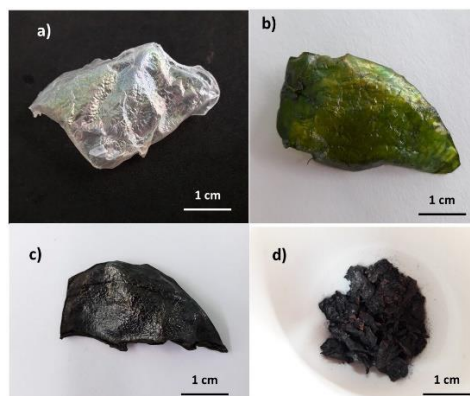
Dung lượng hấp phụ MB của các vật liệu được tính bằng công thức sau:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \text{ (mg/g)}$$

Trong đó: C₀ (mg/L) là nồng độ của dung dịch MB ban đầu và C_t (mg/L) là nồng độ của dung dịch MB tại thời điểm t, đo ở bước sóng 664 nm, V (L) là thể tích của dung dịch MB, m (g) là khối lượng của vật liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ 2,00 gam màng CTS, chúng tôi thu được 2,90 gam màng CTS@CoFe₂O₄ có màu đen (hình 1c). Tiến hành nung 2,90 gam CTS@CoFe₂O₄ trong không khí ở 700 °C trong 6h thu được ~0,80 gam nano spinel CoFe₂O₄ (hình 1d). Hai vật liệu CTS@CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄ được đặc trưng bằng các phương pháp IR, XRD, SEM và từ tính.

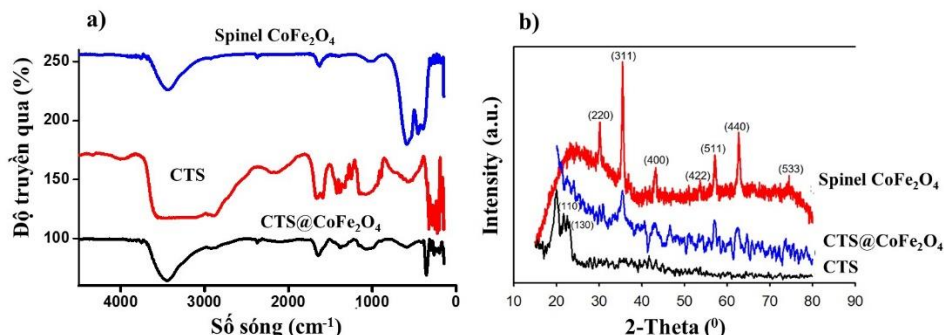


Hình 1: (a) CTS điều chế từ vỏ cua (b) Màng CTS sau khi xử lý với hỗn hợp muối FeCl₃ và CoCl₂ (c) Màng CTS@CoFe₂O₄ (d) CoFe₂O₄ thu được sau khi nung màng CTS@CoFe₂O₄

Phổ IR (hình 2a) của CTS@CoFe₂O₄ thu được các tín hiệu của CTS như 3200-3550 cm⁻¹ (dao động của các liên kết O-H và N-H chồng lên nhau), 1645 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C=O trong nhóm amit, 1590 cm⁻¹ (N-H trong amit bậc I), và 1070 cm⁻¹ (cầu liên kết C-O-C giữa các đơn vị glucosamine). Tuy nhiên, độ giãn rộng của đỉnh peak ở 3200-3550 cm⁻¹ của CTS@CoFe₂O₄ đã giảm đi nhiều so với CTS. Điều này chứng tỏ đã có sự tạo

liên kết giữa nhóm hydroxyl và amino với Fe và Co, kết quả là làm giảm số lượng nhóm OH và NH₂ trong CTS@CoFe₂O₄ so với CTS ban đầu. Phổ IR của CTS@CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄ đều ghi nhận sự

xuất hiện của tín hiệu của các liên kết Fe-O và Co-O trong cấu trúc spinel ở 588 cm⁻¹ (mặt tứ diện) và 355 cm⁻¹ (mặt bát diện).^[2]



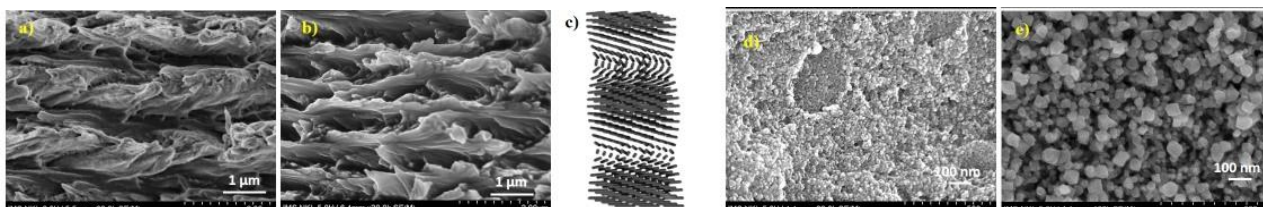
Hình 2: Phổ IR (a) và phổ XRD (b) của CTS, CTS@CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄

Kết quả đo phổ XRD của CTS@CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄ (hình 2b) đều ghi nhận các pic nhiễu xạ ứng với các mặt phản xạ (220), (311), (400), (440), (533) đặc trưng cho cấu trúc tinh thể nano spinel của vật liệu cobalt ferrite.^[2] Các pic này đều rõ và sắc nét ghi nhận các tinh thể CoFe₂O₄ đã có sự sắp xếp một cách trật tự trên nền cấu trúc quang học của màng CTS. Quá trình tạo liên kết giữa Co và Fe với chuỗi sợi nano CTS đã không phá vỡ cấu trúc xoắn lớp trật tự của màng CTS ban đầu. Các kết quả này cũng được ghi nhận rõ ràng hơn trong ảnh SEM của CTS@CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄.

Chúng tôi đã sử dụng ảnh SEM để nghiên cứu cấu trúc và hình thái học của vật liệu coban ferrit (hình 3). Ảnh SEM mặt cắt của CTS@CoFe₂O₄ đã cho thấy sự giữ nguyên cấu trúc xoắn lớp trật tự của màng CTS ban đầu. Các lớp có bề dày trung bình khoảng 1 μm bao gồm các sợi nano CTS và các hạt ferrit xếp chồng lên nhau theo kiểu xoắn ốc. Sau khi nung màng CTS@CoFe₂O₄ thu được các hạt nano CoFe₂O₄. Từ hình ảnh SEM của CoFe₂O₄, ta thấy các hạt nano này có cấu trúc tinh thể spinel và kích thước đồng đều nhau, khoảng 50 nm. Mặt khác, các

hạt nano CoFe₂O₄ không dính chùm với nhau, tạo tính xốp của vật liệu CoFe₂O₄ tổng hợp được.

Các kết quả XRD và SEM của CTS@CoFe₂O₄ và CoFe₂O₄ đã chứng minh sự hình thành các hạt tinh thể nano CoFe₂O₄ trên nền CTS của vật liệu CTS@CoFe₂O₄ và vì vậy đã tạo ra tính chất từ cho vật liệu này. Đường cong từ hóa của hai vật liệu tổng hợp được có tính chất phi tuyến tính và thuận nghịch (hình 4), đó là một đường cong điển hình cho vật liệu từ mềm có lực kháng từ và từ dư thấp.^[3,6] Kết quả cho thấy ở nhiệt độ phòng độ từ hóa bão hòa đạt giá trị ~ 50 emu/g đối với CoFe₂O₄ và ~ 10 emu/g đối với CTS@CoFe₂O₄. Điều này có thể được giải thích là do hàm lượng ferrite trong màng CTS@CoFe₂O₄ là khá cao (~31 %). Những kết quả này phù hợp với các kết quả đã được công bố trước đây. Hơn thế nữa, từ tính của vật liệu lai CTS@CoFe₂O₄ trên nền CTS quang học được đánh giá là tốt hơn so với dạng vật liệu này trên một số nền khác^[5] và CoFe₂O₄ thu được trong nghiên cứu này có từ tính cao hơn so với cobalt ferrite điều chế từ một số phương pháp khác.^[2]



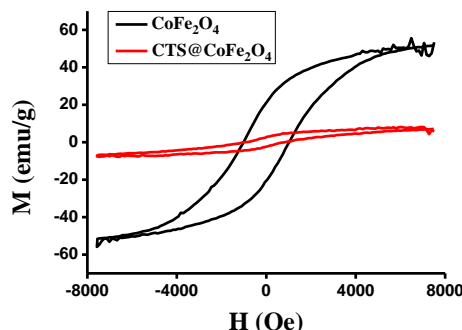
Hình 3: Ảnh SEM chụp mặt cắt của màng (a) CTS@CoFe₂O₄ (b) CTS ban đầu (c) Hình mô phỏng cấu trúc xoắn trái kiểu tròn ốc của màng CTS ban đầu và màng CTS@CoFe₂O₄ điều chế được (d) Ảnh chụp bề mặt màng CTS@CoFe₂O₄ (e) Ảnh SEM chụp hạt nano spinel CoFe₂O₄ điều chế được sau khi nung loại bỏ CTS

Các vật liệu nano ferrite thường được ứng dụng để làm chất hấp phụ trong quá trình xử lý chất màu

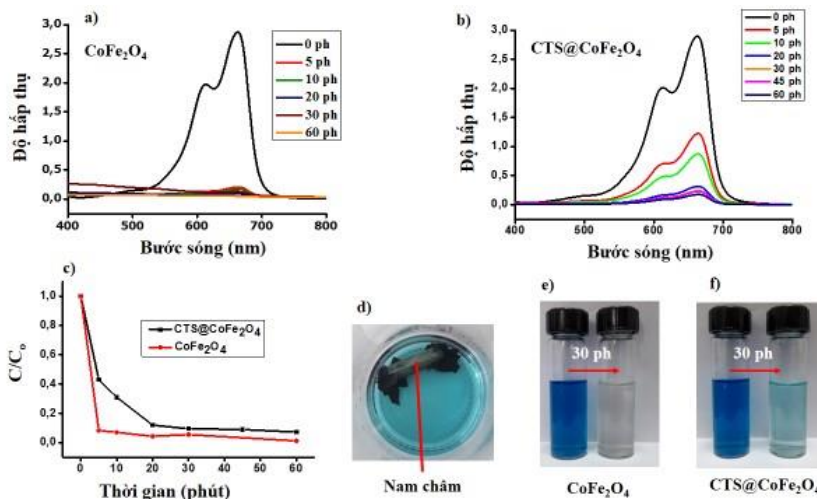
hữu cơ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã lựa chọn MB để thử khả năng hấp phụ của các vật liệu

điều chế được. Kết quả khảo sát với dung dịch MB 20 ppm ở pH = 7 cho thấy trong thời gian ngắn khoảng 20-30 phút, quá trình hấp phụ đã gần như đạt được trạng thái cân bằng. Dung lượng hấp phụ sau 60 phút của CoFe_2O_4 là 4,3 mg/g và $\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$ là 1,6 mg/g. Đặc biệt nano spinel CoFe_2O_4 hấp phụ rất nhanh chất màu MB, sau 5 phút đã hấp phụ gần như hoàn toàn chất màu với dung lượng hấp phụ là 4,0 mg/g (hình 5a,b,c). Khả năng hấp phụ này được đánh giá là tốt hơn so với một số vật liệu ferrite được điều chế từ các nguồn khác.^[1] Điều này được giải thích là nhờ vào đặc tính sắp xếp có trật tự của màng $\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$ và cấu trúc xốp của các hạt nano spinel CoFe_2O_4 được điều chế thông qua templating lên màng CTS có cấu trúc quang học. Hơn thế nữa, nhờ có từ tính cao, các vật liệu này có thể thu hồi một cách dễ dàng bằng cách sử dụng nam châm (hình 5d). Với những kết quả này,

$\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$ và CoFe_2O_4 điều chế ở trên có thể được xem như là một vật liệu từ tính tiềm năng ứng dụng trong công nghệ xử lý môi trường, đặc biệt là nước thải chứa chất màu hữu cơ.



Hình 4: Đường cong từ hóa của 2 mẫu $\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$ và CoFe_2O_4



Hình 5: Phổ UV-Vis của các dung dịch MB ở các thời điểm khác nhau trong quá trình hấp phụ bởi (a) CoFe_2O_4 (b) $\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$ (c) Biểu đồ biểu diễn khả năng hấp phụ chất màu MB của hai vật liệu $\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$ và CoFe_2O_4 . (d) Thu hồi vật liệu sau khi hấp phụ bằng nam châm. Dung dịch MB trước và sau khi hấp phụ bởi hai vật liệu (e) CoFe_2O_4 và (f) $\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$

4. KẾT LUẬN

Lần đầu tiên màng CTS có cấu trúc xoắn lớp trật tự được sử dụng làm chất nền để tổng hợp hai vật liệu từ tính là màng $\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$ và nano spinel CoFe_2O_4 . Kết quả nghiên cứu cho thấy màng $\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$ có cấu trúc xoắn trái quang học của CTS ban đầu và có từ tính của hạt nano CoFe_2O_4 . Loại bỏ chất nền thu được nano CoFe_2O_4 có dạng hình khối spinel, kích thước hạt đồng đều, khoảng 50 nm. Bước đầu nghiên cứu cho thấy, $\text{CTS@CoFe}_2\text{O}_4$ và nano spinel CoFe_2O_4 có khả năng hấp phụ tốt chất màu MB. Đây sẽ là cơ sở mở ra những nghiên cứu sâu hơn về việc sử dụng vật liệu hữu cơ có cấu trúc trật tự để làm chất nền trong điều

chế các ferrite. Mặt khác, hướng nghiên cứu đáp ứng được xu hướng tìm kiếm các dạng vật liệu rẻ tiền, thân thiện với môi trường, có thể xử lý vấn đề ô nhiễm nước, đặc biệt là các nguồn nước thải có chứa chất màu hữu cơ.

Lời cảm ơn. Chúng tôi xin chân thành cảm ơn TS. Nguyễn Thanh Định (Đại học British Columbia, Canada) đã giúp đỡ đo một số đặc trưng cho các mẫu vật liệu trong nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Doan Thi Thuy Ai. Study of Absorption Ability of CoFe_2O_4 /Bentonite Material for Methylene Blue

- Dye, *Journal of Science and Development*, **2013**, *11*(2), 236-238.
2. T. Ahmad, H. Bae, Y. Iqbal, I. Rhee, S. Hong, Y. Chang, J. Lee, D. Sohn. Chitosan-coated nickel-ferrite nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2015**, *381*, 151-157.
 3. S. Briceño, J. Suarez, G. Gonzalez. Solvothermal synthesis of cobalt ferrite hollow spheres with chitosan, *Materials Science & Engineering C*, **2017**, *78*, 842-846.
 4. Y. Chu, Z. Fu, Q. Qin. Cobalt ferrite thin films as anode material for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, **2004**, *49*(27), 4915-4921.
 5. M. Giese, L. K. Blusch, M. Schlesinger, G. R. Meseck, W. Y. Hamad, M. Arjmand, U. Sundararaj, M. J. MacLachlan. Magnetic Mesoporous Photonic Cellulose Films, *Langmuir*, **2016**, *32*, 9329-9334.
 6. F. Hong, C. Yan, Y. Si, J. He, J. Yu, B. Ding. Nickel Ferrite Nanoparticles Anchored onto Silica Nanofibers for Designing Magnetic and Flexible Nanofibrous Membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 20200-20207.
 7. M. Kooti, M. Afshari. Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes, *Scientia Iranica*, **2012**, *19*(6), 1991-1995.
 8. Dang Thi Thanh Nhan, Tran Thi Van Thi, Le Quoc Thang, Nguyen Thanh Dinh, Structural transformation of crystalline nanofibrils into amorphous sheets of water-soluble chitosan, *Viet Nam Journal of Chemistry*, **2017**, *55*(5E34), 526-530.
 9. A. Šutka, K. A. Gros. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2016**, *222*, 95-105.

Liên hệ: Đặng Thị Thanh Nhân

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Huế

Số 34, Lê Lợi, thành phố Huế, Việt Nam

E-mail: nhanhoasp@gmail.com, dangthithanhnhan@dhsphue.edu.vn

Điện thoại: +84- 982208193.