

Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nhằm ứng dụng xử lý nhanh chất màu methylen xanh trong nước

Phạm Thị Lan Hương¹, Nguyễn Văn Quang^{2*}

¹Khoa Công nghệ Sinh học, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Phenikaa, đường Tố Hữu, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, đường Nguyễn Văn Linh, phường Xuân Hòa, TP Phúc Yên, tỉnh Vĩnh Phúc, Việt Nam

Ngày nhận bài 17/2/2022; ngày chuyển phản biện 21/2/2022; ngày nhận phản biện 16/3/2022; ngày chấp nhận đăng 21/3/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cho thấy tồn tại pha Fe_3O_4 rõ ràng bên cạnh lớp SiO_2 với cấu trúc vô định hình. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) chỉ ra vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có cấu trúc lõi vỏ với kích thước dạng hạt 10-20 nm. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) cho thấy tồn tại các liên kết Fe-O, Si-O-Si đặc trưng cho vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Kết quả phân tích bề mặt riêng (BET) chứng tỏ diện tích bề mặt của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ tăng lên khoảng 4 lần so với Fe_3O_4 . Kết quả đo từ mẫu kế rung (VSM) cho thấy, từ độ bão hòa của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (23,1 emu/g) giảm mạnh so với mẫu Fe_3O_4 (58,1 emu/g) được giải thích là do sự che chắn của lớp phi từ SiO_2 trong mẫu. Nghiên cứu khả năng xử lý xanh methylen (MB) của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cho thấy hiệu suất hấp phụ MB lên đến 88,8% sau thời gian hấp phụ bão hòa 60 phút, cao gấp 3 lần so với mẫu Fe_3O_4 . Mô hình giải thích cơ chế tăng cường hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cũng được đề xuất. Kết quả thu được chứng minh rằng, vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có tiềm năng lớn trong xử lý chất màu trong môi trường nước.

Từ khóa: hạt nano Fe_3O_4 , hấp phụ, vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, xanh methylen.

Chỉ số phân loại: 2.9

1. Đặt vấn đề

Ngày nay, có rất nhiều chất nhuộm màu được sử dụng trong các ngành công nghiệp khác nhau và ước tính 15% chất nhuộm màu trong khoảng 1,6 triệu tấn sản xuất mỗi năm được thải ra môi trường dưới dạng nước thải [1]. Đây không chỉ là mối đe dọa lớn đối với con người mà còn ảnh hưởng tác động mạnh mẽ đến sinh vật biển dù chỉ tồn tại với một lượng nhỏ trong nước [1-5]. Cho đến nay, nhiều công nghệ khác nhau đã được sử dụng để loại bỏ chất màu trong nước, tuy nhiên, phương pháp hấp phụ được đánh giá là triển vọng, hiệu quả và có chi phí thấp so với các loại khác [2-5]. Vì vậy, nghiên cứu tìm ra một loại vật liệu mới nhằm nâng cao hiệu suất hấp phụ các chất nhuộm màu đang là thách thức đối với các nhà khoa học.

Trong những loại vật liệu hấp phụ, các hạt nano Fe_3O_4 đã thu hút nhiều sự quan tâm bởi vì nó dễ phân tách và có độc tính thấp [3]. Nhược điểm lớn nhất của các hạt nano từ tính là dễ bị kết tụ do lực hút lưỡng cực dị hướng [1]. Điều này dẫn đến làm giảm diện tích bề mặt riêng và giảm tính chất hấp phụ của các hạt nano Fe_3O_4 . Vì vậy, để khắc phục nhược điểm này, có thể thay đổi trạng thái bề mặt của các hạt nano Fe_3O_4 hoặc kết hợp với một loại vật liệu phù hợp dưới dạng cấu trúc lõi vỏ, tổ hợp lai hóa [5, 6]. Trong số đó, SiO_2 được xem là vật liệu tổ hợp tốt nhất với Fe_3O_4 vì nó có tính ổn định cao, độc tính thấp, đặc biệt

là có thể bảo vệ các hạt từ tính khỏi tác động nhiệt [7]. Do đó, loại vật liệu này đang được quan tâm sâu rộng trong lĩnh vực xử lý chất nhuộm màu trong môi trường nước.

Cho đến nay đã có nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ như Stober, thủy nhiệt, vi nhũ, sol-gel [1, 8-11]. Đặc điểm chung của các phương pháp này là quy trình chế tạo phức tạp, chi phí cao, thời gian tổng hợp mẫu dài và cần sử dụng nhiều chất hoạt động bề mặt nên khả năng ứng dụng bị hạn chế. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, cấu trúc lõi vỏ có thể tồn tại dưới 2 dạng: thứ nhất, lõi là một hạt được bao bọc bởi lớp vỏ bên ngoài [1, 6]; thứ hai, lõi bao gồm nhiều hạt được bao bọc lớp vỏ bên ngoài [4]. Tính chất hấp phụ của hai cấu trúc này cũng có đặc điểm khác nhau.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển quy trình chế tạo vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có cấu trúc lõi vỏ dạng thứ hai bằng phương pháp đồng kết tủa. Quy trình có tính đơn giản, độ lặp lại cao, thân thiện với môi trường và chi phí thấp. Hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể, các liên kết, tính chất từ sẽ được nghiên cứu chi tiết. Sự tăng cường khả năng hấp phụ MB trong môi trường nước bằng vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cũng được thử nghiệm. Mô hình giải thích cơ chế tăng cường hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ được đưa ra và bàn luận chi tiết.

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenvanquang83@hpu2.edu.vn

Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanocomposite for fast removal of methylene blue from water

Thi Lan Huong Pham¹, Van Quang Nguyen^{2*}

¹Faculty of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Phenikaa University, To Huu Street, Yen Nghia Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

²Faculty of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2,

Nguyen Van Linh Street, Xuan Hoa Ward, Phuc Yen City, Vinh Phuc Province, Vietnam

Received 17 February 2022; revised 16 March 2022; accepted 21 March 2022

Abstract:

In this work, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanocomposites were successfully synthesised via a simple co-precipitation method. X-ray diffraction pattern of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ clearly shows the existence of a main phase of Fe_3O_4 , beside an amorphous structure of SiO_2 . The core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ with an average particle size in the range of 10-20 nm is observed by SEM and TEM images. FTIR spectrum illustrates the Fe-O and Si-O-Si bonds in the sample, indicating the formed nanocomposite of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. The brunauer, emmett and teller surface area analysis of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sample is 4 times higher than that of Fe_3O_4 . The vibrating sample magnetometer data indicated that the saturation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (23.1 emu/g) is strongly decreased in comparison with Fe_3O_4 nanoparticles (58.1 emu/g), explained by the shielding of the SiO_2 nonmagnetic materials. The methylene blue adsorption efficiency in the saturation adsorption time of 60 min for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite is 88.8%, which is 3 times higher than that of Fe_3O_4 nanoparticles. A model explaining the enhanced mechanism in methylene blue adsorption efficiency of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite is proposed. The obtained results show that the synthesised $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite has great potential in dye removal applications from water.

Keywords: adsorption, Fe_3O_4 nanoparticles, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposites, methylene blue.

Classification number: 2.9

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hoá chất

Muối sắt II clorua ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%), muối sắt III clorua ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), natri hydroxide (NaOH, 97%), tetraethyl orthosilicate (TEOS, 99%) và MB ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, $\geq 82\%$) được cung cấp bởi Hãng Sigma-Adrich.

2.2. Tổng hợp các hạt nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Quy trình chế tạo các hạt nano Fe_3O_4 như sau: 0,995 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 2,705 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được hoà tan trong 100 ml nước cất hai lần [6]. Nhỏ từ từ dung dịch NaOH 1 M và khuấy nhẹ đến khi pH11 ta thu được dung dịch chất kết tủa. Lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất đến khi pH7 ta thu được chất kết tủa màu đen. Cuối cùng, sấy chất kết tủa ở trên tại 60°C thời gian 5 giờ trong môi trường chân không để thu được các hạt nano từ tính Fe_3O_4 .

Quy trình chế tạo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cũng được tiến hành các bước tương tự như chế tạo các hạt nano từ tính Fe_3O_4 . Tuy nhiên, lượng TEOS được tính toán sao cho tỷ lệ khối lượng chất tạo thành giữa Fe_3O_4 và SiO_2 bằng 1:0,5.

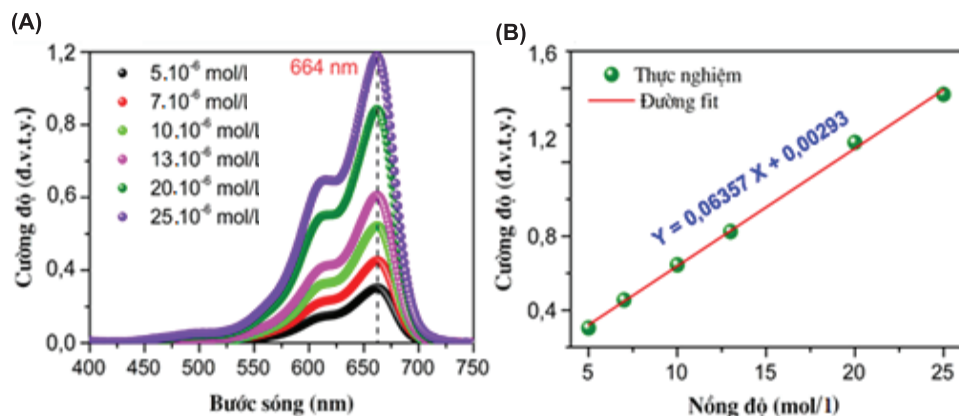
2.3. Phân tích cấu trúc, hình thái và tính chất của vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng XRD sử dụng thiết bị D8 Advance, Bruker. Hình thái bề mặt của các mẫu được quan sát bằng SEM (Hitachi S4800) và TEM (JEOL JEM-1010). Các liên kết và tính chất từ của vật liệu được nghiên cứu bằng FTIR (Nicolet 6700) và VSM (MicroSense EV9). Nghiên cứu khả năng hấp phụ chất màu MB dựa trên phổ hấp thụ UV-Vis đo trên thiết bị SHIMADZU 2450.

2.4. Nghiên cứu hấp phụ MB của các hạt nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Đường chuẩn xác định nồng độ MB được xây dựng bằng cách pha các dung dịch MB với nồng độ 5, 7, 10, 13, 20 và 25 ($\times 10^{-6}$ mol/l), sau đó đo phổ UV-Vis (hình 1A). Đường chuẩn là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc cường độ đỉnh hấp thụ tại bước sóng 664 nm vào nồng độ MB (hình 1B) theo phương trình bậc nhất có dạng $y=0,06357X+0,00132$ ($R^2=0,9978$).

Hấp phụ MB trên vật liệu nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ tiến hành như sau: lấy 100 ml dung dịch MB nồng độ 25×10^{-6} mol/l vào cốc 250 ml, khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ khoảng 200 vòng/phút. Cho 0,03 g vật liệu Fe_3O_4 hoặc $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ thêm vào dung dịch và để trong phòng tối, bắt đầu tính thời gian hấp phụ. Sau các khoảng thời gian 10, 20, 30, 60, 90 và 120 phút, lấy 5 ml dung dịch mẫu bằng pipet, ly tâm để tách vật liệu còn lại trong mẫu. Tiến hành đo phổ hấp thụ UV-Vis và xác định cường độ hấp thụ quang tại bước sóng cực đại 664 nm.



Hình 1. Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch MB với các nồng độ khác nhau (A) và đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ đỉnh 664 nm vào nồng độ MB (B).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định cấu trúc và tính chất vật liệu

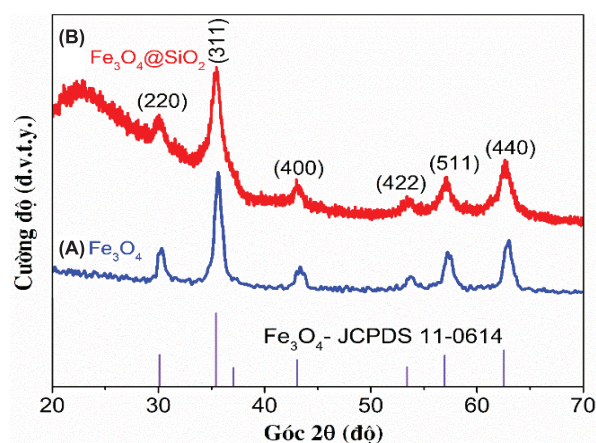
XRD của mẫu Fe₃O₄ (hình 2A) cho thấy tồn tại các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ=30,2, 35,6, 43,3, 45,3, 57,2 và 62,9°, tương ứng với các mặt tinh thể (111), (311), (400), (422), (511) và (440) đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt của vật liệu Fe₃O₄ (theo thẻ chuẩn JCPDS#11-0614), mà không có pha lạ nào khác [12, 13]. Bên cạnh các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho Fe₃O₄, XRD của Fe₃O₄@SiO₂ (hình 2B) cho thấy, có thêm một đỉnh phổ rộng tại góc 2θ~22,7°. Nguồn gốc của dải phổ rộng này được lý giải là do cấu trúc vô định hình của SiO₂ gây ra [3]. So sánh hình 2A và 2B cho thấy, vị trí các đỉnh nhiễu xạ của gián đồ Fe₃O₄@SiO₂ và Fe₃O₄ gần như không thay đổi, chứng tỏ việc tổ hợp SiO₂ với Fe₃O₄ đã không làm thay đổi cấu trúc của các hạt Fe₃O₄ ban đầu. Tuy nhiên, gián đồ có cường độ nhiễu xạ yếu hơn và bán độ rộng lớn hơn so với Fe₃O₄. Điều này được giải thích là do sự che chắn của lớp SiO₂ bên ngoài các hạt Fe₃O₄ của Fe₃O₄@SiO₂. Kết quả này khá phù hợp với các báo cáo trước đây [1-3, 6]. Từ XRD, kích thước tinh thể của Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂ có thể được xác định bởi công thức Scherrer sau:

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (1)$$

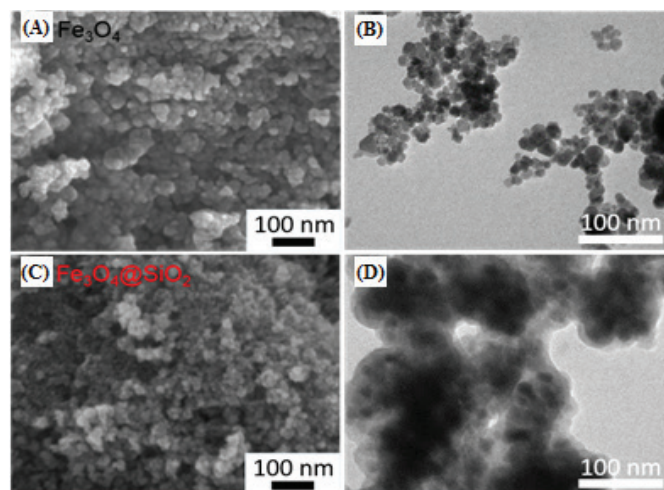
trong đó D là kích thước tinh thể (nm); λ là bước sóng được sử dụng (λ_{Cu}=1,54 Å); β là bán độ rộng; θ là góc nhiễu xạ; K là hệ số có giá trị theo thông số máy.

Tính toán trên đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ=35,6° ứng với mặt tinh thể (311), kích thước của Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂ lần lượt là 7,7 và 5,4 nm. Rõ ràng kích thước tinh thể của Fe₃O₄ lớn hơn so với Fe₃O₄@SiO₂, gián tiếp cho thấy kích thước hạt thu được của Fe₃O₄ có thể lớn hơn Fe₃O₄@SiO₂.

Hình 3 trình bày ảnh SEM và ảnh TEM của mẫu hạt Fe₃O₄ (A, B) và mẫu nano tổ hợp Fe₃O₄@SiO₂ (C, D). Ảnh SEM (hình 3A) cho thấy các hạt Fe₃O₄ với kích thước cỡ 20-30 nm có xu hướng co cụm lại để tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn. Kích thước của các hạt Fe₃O₄ có thể được quan sát rõ ràng hơn trên ảnh TEM (hình 3B). Trong khi đó, các hạt nano tổ hợp Fe₃O₄@SiO₂ (hình 3C) biểu lộ tính xốp và kích thước hạt bé hơn so với các hạt Fe₃O₄.

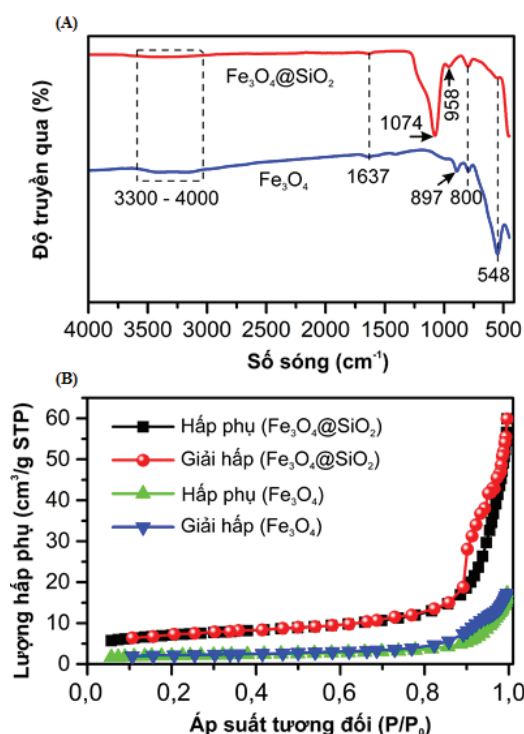


Hình 2. XRD của Fe₃O₄ (A) và Fe₃O₄@SiO₂ (B).



Hình 3. Ảnh SEM và TEM của mẫu hạt Fe₃O₄ (A, B) và Fe₃O₄@SiO₂ (C, D).

Ảnh TEM trên hình 3D cho thấy, hình thái các hạt Fe₃O₄@SiO₂ chia làm hai phần rõ rệt, gồm các hạt màu đen Fe₃O₄ bên trong được bao bởi lớp vỏ SiO₂ bên ngoài để hình thành cấu trúc lõi vỏ Fe₃O₄@SiO₂ với kích thước khoảng 10-20 nm. Kết quả này cũng khá phù hợp với công bố của N.K. Yetim và cs (2020) [3].

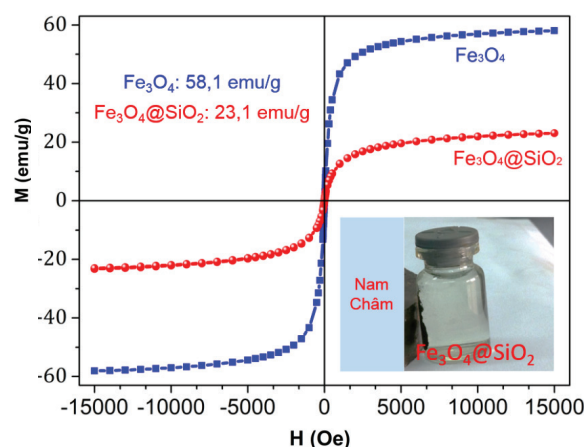


Hình 4. FTIR (A) và đường cong hấp phụ, giải hấp phụ N₂ ở 77K (B) của mẫu hạt Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂.

Hình 4A là FTIR của mẫu hạt Fe₃O₄ và mẫu nano tổ hợp Fe₃O₄@SiO₂. Quan sát FTIR của mẫu Fe₃O₄ cho thấy xuất hiện một số đỉnh hấp thụ mạnh tại các số sóng lần lượt là 548, 800, 897 cm⁻¹ và hai vùng hấp thụ với cường độ yếu hơn tại số sóng 1637 và 3400-3500 cm⁻¹. Các đỉnh hấp thụ tại 548, 800 và 897 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Fe-O của vật liệu Fe₃O₄ [14, 15]. Đỉnh 1637 cm⁻¹ có nguồn gốc từ liên kết C=O của CO₂ trong môi trường [14]. Vùng hấp thụ rộng xung quanh bước sóng 3400-3500 cm⁻¹ liên quan đến liên kết O-H của các phân tử H₂O hấp thụ trên bề mặt của mẫu [15]. So sánh với mẫu Fe₃O₄, FTIR của Fe₃O₄@SiO₂ có hai điểm cần chú ý đó là (i) Sự xuất hiện hai đỉnh hấp thụ mới tại số sóng 897 và 1074 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Si-O-Si và Si-O; (ii) Sự giảm cường độ của đỉnh hấp thụ liên kết Fe-O có thể do sự che chắn của lớp SiO₂ trên bề mặt của các hạt Fe₃O₄ [14]. Kết quả thu được chứng tỏ lớp SiO₂ đã được phủ lên các hạt Fe₃O₄. Hình 4B trình bày đường cong hấp phụ và giải hấp phụ N₂ ở 77K của mẫu Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂. Có thể thấy rằng, đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N₂ của hai mẫu Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂ đều có vòng trễ loại IV (theo phân loại của IUPAC) và diện tích bề mặt có giá trị lần lượt là 8,6252 và 32,2432 m²/g. Điều này chứng tỏ lớp vỏ SiO₂ có thể làm tăng diện tích bề mặt riêng của Fe₃O₄. Kết quả này cũng khá phù hợp với báo cáo của A. Farmany và cs (2016) [16].

Nghiên cứu tính chất từ để biết khả năng thu hồi, tái sử dụng của vật liệu hấp phụ bằng cách sử dụng từ trường ngoài. Đường từ độ bão hòa của mẫu hạt Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂ được trình bày ở hình 5. Từ độ bão hòa (M_s) của Fe₃O₄ và Fe₃O₄@SiO₂ có giá trị lần

lượt là 58,1 và 23,1 emu/g. Rõ ràng M_s của Fe₃O₄@SiO₂ giảm gần 2 lần so với mẫu Fe₃O₄. Các nghiên cứu giải thích rằng, sự giảm từ độ bão hòa của mẫu Fe₃O₄@SiO₂ là do hiệu ứng che chắn bề mặt của các lớp vỏ phi từ SiO₂ bao bọc bên ngoài các hạt nano Fe₃O₄ [17]. Thêm vào đó, hình 5 (hình chèn) cho thấy rõ ràng vật liệu Fe₃O₄@SiO₂ dễ dàng thu hồi bằng từ trường ngoài. Đây là đặc điểm quan trọng trong chế tạo vật liệu xử lý chất màu trong môi trường nước.



Hình 5. Kết quả VSM của mẫu hạt Fe₃O₄ và vật liệu Fe₃O₄@SiO₂.

3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu

Khả năng hấp phụ MB trong nước bằng phương pháp đo phổ hấp thụ UV-Vis. Hiệu suất hấp phụ MB được xác định bởi công thức sau:

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

trong đó C₀ và C lần lượt là nồng độ MB tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mol/l).

Hình 6 biểu diễn phổ UV-Vis thu được sau quá trình hấp phụ trên bề mặt của Fe₃O₄ (A) và Fe₃O₄@SiO₂ (B) trong khoảng thời gian 120 phút. Sự thay đổi của hiệu suất hấp phụ MB theo thời gian được biểu diễn như trên hình 6C. Kết quả cho thấy, sau 20 phút hấp phụ, nồng độ MB giảm khoảng 29% đối với mẫu Fe₃O₄ và 74% với Fe₃O₄@SiO₂. Trong khoảng thời gian 30-120 phút hấp phụ tiếp theo, chúng tôi nhận thấy sự thay đổi hiệu suất hấp phụ MB của mẫu Fe₃O₄ là không đáng kể, chứng tỏ quá trình hấp phụ MB của các hạt Fe₃O₄ đã đạt được trạng thái bão hòa tại thời điểm 20 phút. Tuy nhiên, hiệu suất hấp phụ của Fe₃O₄@SiO₂ tiếp tục tăng và đạt giá trị lớn nhất tại thời điểm 60 phút. Sự mất màu rõ nét của MB sau 60 phút hấp phụ của Fe₃O₄@SiO₂ được chỉ ra trên hình chèn nhỏ của hình 6B. Chúng tôi ước lượng hiệu suất hấp phụ lớn nhất của Fe₃O₄@SiO₂ có giá trị cỡ 88,8%. Có thể thấy rằng, hiệu suất hấp phụ chất màu MB của Fe₃O₄@SiO₂ cao hơn cỡ 3 lần so với Fe₃O₄, điều này chứng tỏ vai trò quan trọng của lớp vỏ SiO₂ trong việc tăng cường hiệu suất hấp phụ MB của các hạt Fe₃O₄ [13, 18]. Để hiểu biết về cơ chế hấp phụ của vật liệu với MB, chúng tôi tiến

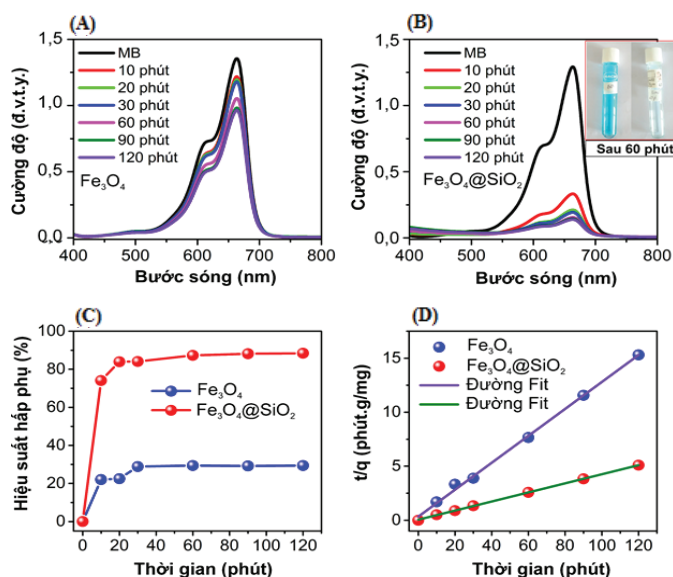
hành nghiên cứu động học hấp phụ của 2 mẫu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ bằng mô hình động học hấp phụ bậc 1 (công thức 3) và động học hấp phụ bậc 2 (công thức 4).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e \frac{k_1 t}{2 \times 303} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

trong đó q_e , q_t tương ứng là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại thời điểm t ; k_1 , k_2 tương ứng là hằng số hấp phụ bậc 1 và bậc 2.

Kết quả nghiên cứu với 2 mô hình cho thấy, số liệu thực nghiệm của chúng tôi phù hợp hơn với mô hình động học bậc 2 so với mô hình động học bậc 1 (đường động học bậc 1 không trình bày ở đây). Theo mô hình động học bậc 2, kết quả khớp hàm t/q_e theo thời gian t được trình bày trên hình 6D. Với hệ số tương quan cao $\sim 99,7\%$ (Fe_3O_4) và $\sim 99,9\%$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) chứng tỏ số liệu thực nghiệm phù hợp với số liệu tính toán theo mô hình động học bậc 2.

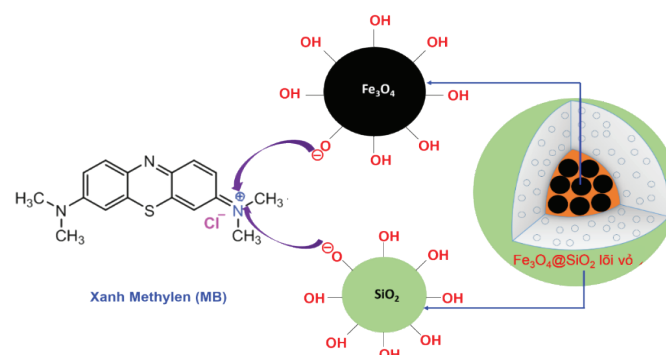


Hình 6. Phổ hấp thụ UV-Vis thu được sau quá trình hấp phụ MB trên bề mặt của các hạt Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Hình ảnh mất màu rõ nét của dung dịch MB sau 60 phút hấp phụ của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ chèn trên hình chèn nhỏ của hình 6B. Đồ thị biểu diễn hiệu suất hấp phụ MB theo thời gian (C) và các đường động học hấp phụ bậc 2 (D) của hai mẫu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Trong môi trường nước, MB là cation tích điện tích dương, bề mặt của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ tích điện tích âm. Cơ chế hấp phụ MB của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ thông qua tương tác tĩnh điện giữa cation và anion (hình 7). Quá trình hấp phụ MB của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ là tổng hợp sự hấp phụ của cả các hạt Fe_3O_4 và lớp vỏ SiO_2 , do đó hiệu suất hấp phụ được tăng cường. Thêm vào đó, lớp vỏ SiO_2 còn có vai trò lớn trong việc ngăn chặn sự kết tụ của các hạt Fe_3O_4 và từ đó làm tăng diện tích bề mặt riêng như được báo cáo bởi A. Farmany và cs (2016) [16]. Sự tăng cường diện tích bề mặt riêng của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

cũng là nguyên nhân chính dẫn đến tăng hiệu suất hấp phụ MB trong nghiên cứu này [1]. So sánh về hiệu suất hấp phụ MB của các công bố gần đây với nghiên cứu này được trình bày ở bảng 1. Dễ dàng thấy rằng, hiệu suất hấp phụ trong nghiên cứu của chúng tôi tương đương với các kết quả công bố gần đây. Tuy nhiên, một số yếu tố khác như pH dung dịch, nhiệt độ, nồng độ SiO_2 cũng ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất hấp phụ MB của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ [1-3, 5, 6, 16]. Vì vậy, cần có sự nghiên cứu một cách hệ thống và chi tiết hơn trong thời gian sắp tới.



Hình 7. Mô hình mô tả cơ chế hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Bảng 1. Hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ của một số nhóm nghiên cứu.

Chất hấp phụ	Phương pháp chế tạo	Điều kiện hấp phụ	Hiệu suất hấp phụ (%)	Tài liệu tham khảo
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Đồng kết tủa	pH=6,5 Nồng độ đầu 50 mg/l, m=20 mg/20ml	90,0	[19]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Thủy nhiệt	pH=8 Nồng độ đầu 10^{-5} M, m=5 mg/20 ml	93,0	[20]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Thủy nhiệt	pH=10 Nồng độ đầu 50 mg/l, m=0,03 g/10 ml	90,0	[1]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Đồng kết tủa	pH=7,4 Nồng độ đầu 25 mg/l/50 ml H_2O , m=0,25 g/75 ml	91,3	[21]
Carboxymethyl cellulose coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Đồng kết tủa	pH=11 Nồng độ đầu 50 mg/l m=0,03 g/10 ml	85,0	[22]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Đồng kết tủa	Nồng độ đầu 25×10^{-4} mol/l, m=0,03 g/250 ml	88,0	Nghiên cứu này

4. Kết luận

Chúng tôi đã phát triển thành công quy trình chế tạo vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản. Kết quả phân tích ảnh SEM, TEM, XRD, FITR, BET và VSM cho thấy, đã phù thành công lớp vật liệu vô định hình SiO_2 lên bề mặt các hạt Fe_3O_4 để tạo thành vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Kích thước của các hạt Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ lần lượt là 20-30 nm và 10-20 nm. Thử nghiệm xử lý chất màu MB cho thấy hiệu suất hấp phụ của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (88,8%) cao hơn gấp 3 lần so với Fe_3O_4 (29,1%). Một cơ chế

hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ đã được đề xuất. Trong đó, tương tác tĩnh điện giữa cation (MB^+) và anion ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2^-$) đóng vai trò chính. Sự tăng cường hiệu suất hấp phụ MB trong mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ được lý giải là do SiO_2 vừa đóng góp trực tiếp vào quá trình hấp phụ và vừa làm tăng diện tích bề mặt riêng của mẫu. Các kết quả thu được chứng tỏ vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có thể được ứng dụng làm chất hấp phụ chất màu trong môi trường nước. Tuy nhiên, nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện như độ dày của lớp vỏ SiO_2 , pH dung dịch, nhiệt độ lên hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cần phải được thực hiện trong thời gian tới.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.32. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F. Subhan, S. Aslam, Z. Yan, et al. (2019), "Effective adsorptive performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core shell spheres for methylene blue: kinetics, isotherm and mechanism", *Journal of Porous Materials*, **26**(5), pp.1465-1474, DOI: 10.1007/s10934-019-00744-8.
- [2] R. Roto, Y. Yusran, A. Kuncaka (2016), "Applied surface science magnetic adsorbent of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption", *Appl. Surf. Sci.*, **377**, pp.30-36, DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.03.099.
- [3] N.K. Yetim, K.B. Fatma, K.M. Mehmet, et al. (2020), "Characterization of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles with fluorescent properties for potential multipurpose imaging and theranostic applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**(20), pp.18278-18288, DOI: 10.1007/s10854-020-04375-7.
- [4] S. Khashan, S. Dagher, S.A. Omari, et al. (2017), "Photo-thermal characteristics of water-based photo-thermal characteristics of water-based $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanofluid for solar-thermal applications", *Materials Research Express*, **4**(5), pp.1-11, DOI: 10.1088/2053-1591/aa6c15.
- [5] J. Xu, C. Ju, J. Sheng, et al. (2013), "Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and its application in lipase immobilization", *Bulletin of The Korean Chemical Society*, **34**(8), pp.2408-2412, DOI: 10.5012/bkcs.2013.34.8.2408.
- [6] D. Yimin, Z. Jiaqi, L. Danyang, et al. (2018), "Preparation of Congo red functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticle and its application for the removal of methylene blue", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **550**(5), pp.90-98, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.04.033.
- [7] G.V.S. Reddy, M. Chandrappa, V.N.P. Gowda, et al. (2017), "Efficient bulk scale synthesis of popular pesticide synthon: tetrachlorothiophene", *Catalysis, Structure & Reactivity*, **3**(3), pp.138-145, DOI: 10.1080/2055074X.2017.1327472.
- [8] A. Palani, J.S. Lee, J. Huh, et al. (2008), "Selective enrichment of cysteine-containing peptides using SPDP-functionalized superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles: Application to comprehensive proteomic profiling", *J. Proteome Res.*, **7**(8), pp.3591-3596, DOI: 10.1021/pr800067x.
- [9] M.H. Dindar, S.A.M. Fathi, M.R. Yafthian, et al. (2010), "Solid phase extraction of copper(II) ions using C18-silica disks modified by oxime ligands", *J. Hazard. Mater.*, **179**(1-3), pp.289-294, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.092.
- [10] C. Hui, C. Shen, J. Tian, et al. (2011), "Core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe_3O_4 seeds", *Nanoscale*, **3**(2), pp.701-705, DOI: 10.1039/C0NR00497A.
- [11] S.K. Rastogi, H. Zhang, C.M. Gibson, et al. (2011), "Antibody@silica coated iron oxide nanoparticles: Synthesis, capture of *E. coli* and SERS titration of biomolecules with antibacterial silver colloid", *J. Nanomedicine Nanotechnol.*, **2**(7), pp.2-9, DOI: 10.4172/2157-7439.1000121.
- [12] A.G. Roca, D. Carmona, N.M. Sancho, et al. (2012), "Surface functionalization for tailoring the aggregation and magnetic behaviour of silicacoated iron oxide nanostructures", *Nanotechnology*, **23**(15), DOI: 10.1088/0957-4484/23/15/155603.
- [13] T.K.H. Ta, M.T. Trinh, N.V. Long, et al. (2016), "Synthesis and surface functionalisation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles with 3-glycidypropyltrimethoxysilane and 1,1'-carbonyldiimidazole for bioapplications", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **504**(5), pp.376-383, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.05.008.
- [14] D.V. Quy, N.M. Hieu, P.T. Tra, et al. (2013), "Synthesis of silica-coated magnetic nanoparticles and application in the detection of pathogenic viruses", *J. Nanomater.*, **2013**, DOI: 10.1155/2013/603940.
- [15] G.S. An, J.S. Han, J.R. Shin, et al. (2018), "In situ synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles via surface treatment", *Ceramics International*, **44**(11), pp.12233-12237, DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.005.
- [16] A. Farmany, S.S. Mortazavi, H. Mahdavi (2016), "Ultrasound-assisted synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core/shell with enhanced adsorption capacity for diazinon removal", *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, **416**, pp.75-80, DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.04.007.
- [17] Y. Wang, D. Sun, G. Liu, et al. (2015), "Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ core-shell structured microspheres and microwave absorption properties", *Adv. Powder Technol.*, **26**(6), pp.1537-1543, DOI: 10.1016/j.apt.2015.08.014.
- [18] N. Selvi, S. Sankar, K. Dinakaran (2013), "Surfactant assisted synthesis and multifunctional features of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{SiO}_2$ core-shell nanostructure", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **24**, pp.4873-4880, DOI: 10.1007/s10854-013-1491-9.
- [19] S.T. Yang, W. Zhang, J. Xie, et al. (2015), " $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles as a high-performance Fenton-like catalyst in a neutral environment", *RSC Adv.*, **5**(7), pp.5458-5463, DOI: 10.1039/C4RA10207J.
- [20] S. Yang, T. Zeng, Y. Li, et al. (2015), "Preparation of graphene oxide decorated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposites with superior adsorption capacity and SERS detection for organic dyes", *J. Nanomater.*, **16**(1), DOI: 10.1155/2015/817924.
- [21] A. Alizadeh, M. Fakhari, Z. Safaei, et al. (2020), "Ionic liquiddecorated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite coated on talc sheets: An efficient adsorbent for methylene blue in aqueous solution", *Inorg. Chem. Commun.*, **121**, DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108204.
- [22] M. Zirak, A. Abdollahiyan, M. Saraei, et al. (2018), "Carboxymethyl cellulose coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanoparticles for methylene blue removal: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies", *Cellulose*, **25**, pp.503-515, DOI: 10.1007/s10570-017-1590-5.