

CATEGORY		Page
1-	Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Bui Thi Thuy Linh, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	1
2-	Effect of synthesis conditions on methylene blue adsorption capacity of electrochemically prepared graphene - Pham Van Hao, Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Van Dang	9
3-	Study on the preparation of TiO ₂ /SiO ₂ and the treatment capacity of 2-chloroethyl ethyl sulfide on the surface of sensitive equipment and components - Hoang Kim Hue, Le Van Long, Hoang Thanh Thai, Le Minh Thao	15
4-	Synthesis of TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue - Dang Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Thanh Tu	21
5-	Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst - Huynh Minh Thuan, Nguyen Sura, Nguyen Thi Kim Ngan, Nguyen Manh Huan, Do Pham Noa Uy, Nguyen Anh Thu Hang, Nguyen Cong Danh, Nguyen Huu Luong, Nguyen Cat Tien	27
6-	Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Kim Nuong, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	31
7-	Synthesis of Fe ₃ O ₄ /MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity - Nguyen Van Kim, Huynh Thi Minh Thanh	40
8-	Preparation and optimization of the composition of novel nZVI/(Fe-Mn) binary oxide/bentonite adsorbent for removal of reactive yellow 145 dye (RY-145) from aqueous solution - Pham Thi Thanh Huyen, Nguyen Binh Duong, Quan Thi Thu Trang, Phan Thi Ngoc Bich, Pham Van Lam	45
9-	Photocatalytic activities of NiFe ₂ O ₄ /nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method - Nguyen Ngoc Minh, Le Thi Cam Nhung, Truong Cong Duc, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Van Thang, Dinh Quang Khieu, Nguyen Thi Vuong Hoan	52
10-	Synthesis of ZnMn ₂ O ₄ nanostructure via hydrothermal method - Nguyen Le My Linh, Do Mai Nguyen	58
11-	Synthesis and application of Fe-BTC nanocomposites as highly efficient photocatalysts in the dye degradation - Nguyen Ba Manh, Vu Anh Tuan, Le Ha Giang	63
12-	A theoretical study on the influence of non-metal (B, C, N, O, F) doping on the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C ₃ N ₄) - Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha	69
13-	Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite - Nguyen Duc Vu Quyen, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin, Ho Van Minh Hai, Bui Thi Hoang Diem, Dang Do, Ho Thi Thuy Dung	75
14-	Adsorption PO ₄ ³⁻ ion in aqueous solution using ZnO nanomaterials fabricated by electrochemical method - Pham Huong Quynh, Luong Thi Anh, Luu Thi Liu, Ha Nam Phuong, Nguyen Phuong Chi, Nguyen Thanh Trung, Phung Thi Oanh	82
15-	Fischer-Tropsch synthesis over Co/γ-Al ₂ O ₃ catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate - Do Pham Noa Uy, Nguyen Manh Huan, Hoang Van Loc, Luc Minh Chien, Nguyen Thi Chau Giang, Truong Van Nhan, Phan Minh Quoc Bonh, Nguyen Huu Luong, Huynh Minh Thuan	88
16-	Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vu Thi Thanh Tuyen, Vu Vien	94
17-	Synthesis nanocomposite TiO ₂ -ZrO ₂ for photocatalytic degradation of phenol and methylene blue (MB) - Nguyen Thi Hai Yen, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Minh Thao	101
18-	Study on the synthesis of porphyrin-modified copper ferrite as photocatalyst for treatment of MB organic dye in aqueous media - Tran Van Chinh, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Hoai Phuong, Mai Huu Thuan, Tran Van Khanh, Dinh The Dung, Nguyen Thi Hong Phuong, Tran Dai Lam, Lo Duc Duong	107
19-	Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CH ₃ COO ⁻ and NO ₃ ⁻ on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral Cu ₂ O nanoparticles - Nguyen Thi Tuyet Mai, Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Lan, Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Kim Nga, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Nguyen Cong Tu, Trinh Xuan Anh, Truong Thi May, Luu Thi Lan Anh	112
20-	Studying effect of temperature on to formation and red congo absorption ability of copper oxide - Nguyen Thi Lan, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Luu Thi Lan Anh	118



Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano $ZnMn_2O_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt Synthesis of $ZnMn_2O_4$ nanostructure via hydrothermal method

Nguyễn Lê Mỹ Linh, Đỗ Mai Nguyễn

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi – Thành phố Huế

*Email: nlmlinh@hueuni.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 12/8/2020

Accepted: 20/9/2020

Keywords:

$ZnMn_2O_4$, nanomaterial,
hydrothermal method

ABSTRACT

In this study, the spinel-type $ZnMn_2O_4$ material was successfully synthesized via hydrothermal method. Several factors influencing the synthesis of material such as Zn/Mn mole ratio, hydrothermal temperature and calcination temperature were studied. The characterization of expected samples using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared (FTIR), surface area analysis (BET) was conducted. The XRD results indicated that the highly ordered crystalline form of spinel $ZnMn_2O_4$ was synthesized in the conditions: Zn/Mn mole ratio of 1:2, hydrothermal temperature of 120 °C, hydrothermal time of 24 h and calcination temperature of 500 °C.

Giới thiệu chung

Những năm gần đây, vật liệu oxit kim loại có cấu trúc nano đã thu hút nhiều sự chú ý vì tính chất vật lý và hóa học đặc biệt của nó. Những tính chất vật lý và hóa học này phụ thuộc nhiều vào kích thước, hình dạng, thành phần và cấu trúc của tinh thể nano. Nhiều phương pháp hóa học, vật lý, hóa lý được sử dụng để tổng hợp loại vật liệu này. Vấn đề là làm thế nào để kiểm soát kích thước và hình thái vật liệu trong quá trình điều chế. Vật liệu nano spinel $ZnMn_2O_4$ cũng là đối tượng được quan tâm nhiều trong số các nghiên cứu về oxit kim loại chuyển tiếp vì tính chất đặc biệt của nó. Trong tinh thể $ZnMn_2O_4$, oxi được sắp xếp theo một khối đồng khí song song với các mặt tứ diện và bát diện, các cation trung tâm lần lượt là các Zn^{2+} và Mn^{3+} . Các mặt tứ diện ZnO_4 được hình thành bởi Zn^{2+} với O^{2-} lân cận, các mặt bát diện MnO_6 được hình thành bởi Mn^{3+} với O^{2-} lân cận [0]. $ZnMn_2O_4$ được ứng dụng ở nhiều lĩnh vực khác nhau như cảm biến khí, tụ điện siêu tụ, quang xúc tác, pin ion-Liti... [0-0]. Nhiều

phương pháp tổng hợp vật liệu nano spinel đã công bố như keo tụ có sự hỗ trợ vi sóng [0], điện hóa [0, 0], kỹ thuật đồng nóng chảy [0]... Trong nghiên cứu này, vật liệu spinel $ZnMn_2O_4$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc vật liệu đã được khảo sát.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu

Quy trình tổng hợp nano spinel $ZnMn_2O_4$ như sau:

Hòa tan hỗn hợp rắn $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ và $MnSO_4 \cdot H_2O$ với tỉ lệ mol 1:2 vào 20 mL nước cất và 20 mL rượu isopropylic, khuấy đều bằng máy khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút trong 1 giờ. Tiếp theo, vừa khuấy vừa nhỏ từ từ từng giọt đến hết 60 mL dung dịch NaOH 1 M. Khuấy đều hỗn hợp trong 15 phút, sau đó cho toàn bộ hỗn hợp vào bình teflon. Đặt bình teflon vào autoclave, đậy thật kín và sấy ở nhiệt độ 120 °C trong 24 giờ. Sau khi thủy nhiệt, autoclave được để nguội một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Lọc kết tủa thu

được rồi rửa nhiều lần bằng nước cất, sau đó bằng etanol đến khi dịch lọc có pH ≈ 7. Sản phẩm thu được sấy khô ở 80 °C, sau đó nung 500 °C trong 4 giờ.

Trong nghiên cứu này, 3 yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu đã được khảo sát:

- Tỷ lệ mol Zn/Mn: cố định nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, thời gian thủy nhiệt 24 giờ, nhiệt độ nung 500 °C, thay đổi tỷ lệ mol Zn/Mn lần lượt là 1:1; 1:2; 2:1.

- Nhiệt độ thủy nhiệt: cố định tỷ lệ mol Zn/Mn là 1:2, thời gian thủy nhiệt 24 giờ, nhiệt độ nung 500 °C, thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt 80 °C, 100 °C, 120 °C, 130 °C.

- Thời gian thủy nhiệt: cố định tỷ lệ mol Zn/Mn là 1:2, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, nhiệt độ nung 500 °C, thay đổi thời gian thủy nhiệt 6 giờ, 12 giờ, 24 giờ và 36 giờ.

- Nhiệt độ nung: cố định tỷ lệ mol Zn/Mn là 1:2, thời gian thủy nhiệt 24 giờ, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, thay đổi nhiệt độ nung 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C.

Đặc trưng vật liệu

Thành phần pha của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 Advanced Buckler, Đức) với tia phát xạ CuKα. Các dao động của liên kết được đo trên máy FT-IR 8010M (Shimadzu). Hình thái bề mặt vật liệu được đo trên máy SEM JMS-5300LV. Đặc trưng xốp của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitơ ở 77K trên thiết bị Tri Star 3000 (Mỹ). Trước khi đo, các mẫu được xử lý chân không ở 110 °C trong 6 giờ.

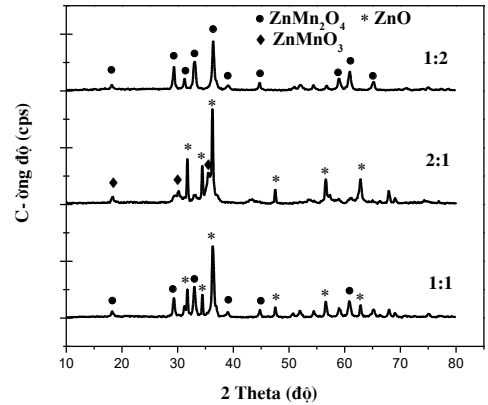
Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Zn/Mn

Như đã trình bày ở phần thực nghiệm, vật liệu ZnMn₂O₄ được tổng hợp ở những tỷ lệ mol Zn/Mn khác nhau 1:1, 2:1, 1:2. Giải đồ XRD của các mẫu này được trình bày ở hình 1.

Từ hình cho thấy giải đồ XRD của mẫu tổng hợp ở tỷ lệ mol Zn/Mn = 1:1 và 1:2 xuất hiện các pic đặc trưng cho pha tinh thể bốn phương (tetragonal) ZnMn₂O₄ thuộc nhóm không gian I41/adm (JCPDS 24–1133) ở 2θ khoảng 18,40°; 29,32°; 33,07°; 35,86°; 60,88° tương ứng với các mặt phản xạ (101); (112); (103); (211); (224). Cường độ nhiễu xạ của các pic này mạnh và tăng dần khi tăng tỷ lệ mol Zn/Mn từ 1:1 lên 1:2. Trong khi mẫu tổng hợp ở tỷ lệ mol Zn/Mn = 1:2 cho một pha tinh thể bốn phương ZnMn₂O₄ duy nhất thì mẫu tổng hợp ở tỷ lệ mol Zn/Mn = 1:1 còn có pic nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể lục phương ZnO ở 2θ khoảng 32,02°; 34,78°; 36,2°; 47,29°; 56,35°; 63,34° tương ứng với các

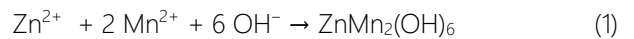
mặt phản xạ (100), (002), (101), (102), (110), (103). Điều này chứng tỏ vật liệu ZnMn₂O₄ tổng hợp ở tỷ lệ mol Zn/Mn = 1:1 chưa tinh khiết.



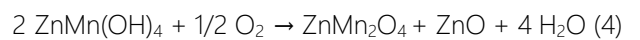
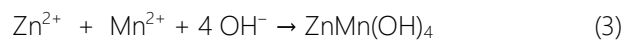
Hình 1: Giải đồ XRD các mẫu tổng hợp ở những tỷ lệ mol Zn/Mn khác nhau

Riêng đối với mẫu tổng hợp ở tỷ lệ mol Zn/Mn = 2:1 không xuất hiện pic đặc trưng cho pha tinh thể ZnMn₂O₄ mà chỉ gồm 2 pha ZnO và ZnMnO₃. Pic đặc trưng cho pha tinh thể ZnMnO₃ ở 2θ khoảng 18,34°; 30,37° tương ứng với các mặt phản xạ (111); (220). Pic đặc trưng cho pha tinh thể ZnO sắc nét với cường độ mạnh cho thấy ở tỷ lệ mol Zn/Mn = 1:1, vật liệu tổng hợp chủ yếu chứa các tinh thể ZnO có cấu trúc trật tự. Trong điều kiện khảo sát, các pha tinh thể ZnMn₂O₄, ZnMnO₃, ZnO có thể tạo thành theo các phản ứng sau:

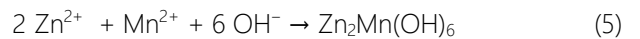
- Tỷ lệ mol Zn/Mn = 1:2



- Tỷ lệ mol Zn/Mn = 1:1



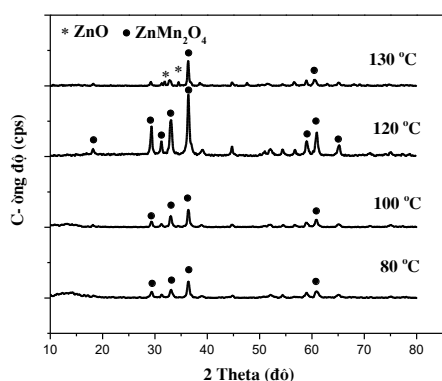
- Tỷ lệ mol Zn/Mn = 2:1



Từ kết quả XRD nhận thấy tỷ lệ mol Zn/Mn khác nhau ảnh hưởng đến thành phần pha của vật liệu tổng hợp. Vật liệu tổng hợp ở tỷ lệ mol Zn/Mn = 1:2 chỉ chứa một pha tinh thể bốn phương ZnMn₂O₄ nên tỷ lệ mol Zn/Mn = 1:2 được chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

Ở phần thực nghiệm, vật liệu ZnMn₂O₄ được tổng hợp ở những nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau: 80 °C, 100 °C, 120 °C và 130 °C. Giải đồ XRD của các mẫu này được trình bày ở hình 2.



Hình 2: Giản đồ XRD các mẫu tổng hợp ở những nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

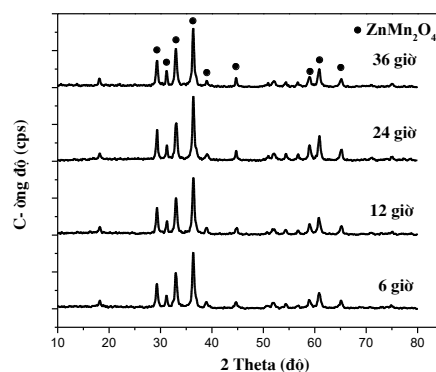
Từ hình 2, nhận thấy ở nhiệt độ thủy nhiệt 80 °C và 100 °C, đều xuất hiện các pic nhiễu xạ của pha tinh thể bốn phương ZnMn_2O_4 ở 2θ khoảng 18,40°; 29,32°; 33,07°; 35,86°; 60,88° (JCPDS 24–1133). Tuy nhiên, cường độ nhiễu xạ của các pic này yếu, chứng tỏ độ trật tự của vật liệu này kém. Như vậy, tinh thể bốn phương ZnMn_2O_4 đã hình thành ở nhiệt độ 80 °C, song vẫn chưa hoàn thiện về cấu trúc. Khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt lên 120 °C, các pic nhiễu xạ đặc trưng cho spinel ZnMn_2O_4 có cường độ cao và rất sắc nét, chứng tỏ ở nhiệt độ 120 °C các tinh thể tạo thành đã hoàn chỉnh và có độ trật tự cao. Tiếp tục tăng nhiệt độ thủy nhiệt lên đến 130 °C, cường độ pic nhiễu xạ spinel ZnMn_2O_4 giảm xuống rõ rệt cho thấy cấu trúc trật tự của vật liệu đã bị phá vỡ, đồng thời xuất hiện pha tinh thể ZnO với các pic đặc trưng cường độ yếu của các mặt phản xạ (100), (002) (JCPDS 36–1451).

Từ kết quả XRD nhận thấy nhiệt độ thủy nhiệt thích hợp là 120 °C nên nhiệt độ này được chọn làm điều kiện thực nghiệm cho những nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

Thời gian thủy nhiệt cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến các hạt nano tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Các mẫu tổng hợp trong điều kiện: tỉ lệ mol Zn/Mn = 1:2, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, nhiệt độ nung 500 °C, thời gian thủy nhiệt thay đổi lần lượt là 6 giờ, 12 giờ, 24 giờ và 36 giờ.

Hình 3 là giản đồ XRD của các mẫu thủy nhiệt ở những thời gian khác nhau. Kết quả XRD cho thấy thời gian thủy nhiệt trong điều kiện khảo sát không ảnh hưởng nhiều đến thành phần pha tinh thể. Tất cả các mẫu đều có các pic phản xạ đặc trưng cho pha tinh thể spinel ZnMn_2O_4 (JCPDS 24–1133), hoàn toàn không có các pic đặc trưng của các oxit khác, chứng tỏ vật liệu thu được là tinh khiết.



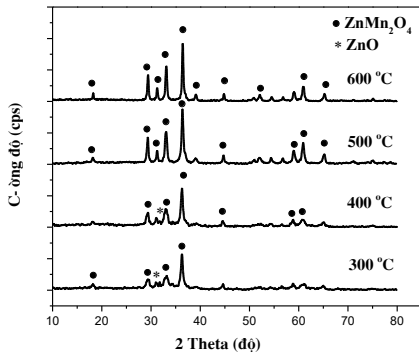
Hình 3: Giản đồ XRD của các mẫu với thời gian thủy nhiệt khác nhau

Từ giản đồ XRD nhận thấy ở thời gian thủy nhiệt 6 giờ cường độ các pic nhiễu xạ khá mạnh, cho thấy tinh thể đã hình thành. Kéo dài thời gian thủy nhiệt lên 12 giờ, 24 giờ, các pic nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể ZnMn_2O_4 có cường độ mạnh dần, chứng tỏ độ trật tự của tinh thể được cải thiện theo thời gian thủy nhiệt. Tiếp tục tăng thời gian thủy nhiệt lên 36 giờ, cấu trúc trật tự spinel ZnMn_2O_4 dường như ít thay đổi, điều này thể hiện qua các pic nhiễu xạ có cường độ mạnh trên giản đồ XRD. Như vậy nhiệt độ thủy nhiệt không ảnh hưởng đến thành phần pha của vật liệu nhưng ảnh hưởng đến sự hoàn thiện cấu trúc của vật liệu. Để rút ngắn thời gian thủy nhiệt nhưng vẫn đảm bảo mẫu có cấu trúc tinh thể tốt nhất, thời gian thủy nhiệt 24 giờ được chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến thành phần pha của vật liệu được nghiên cứu thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X. Các mẫu tổng hợp với điều kiện: tỉ lệ mol Zn/Mn = 1:2, nhiệt độ thủy nhiệt là 120 °C, thời gian thủy nhiệt là 24 giờ, nhiệt độ nung thay đổi 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C. Hình 4 là giản đồ XRD của các mẫu ở những nhiệt độ nung khác nhau.

Kết quả nhận được từ giản đồ XRD khá thú vị, nhiệt độ nung ảnh hưởng đến thành phần pha của vật liệu. Ở nhiệt độ nung 300 °C, 400 °C pha tinh thể thu được ngoài ZnMn_2O_4 còn có ZnO (JCPDS 36–1451). Các pic nhiễu xạ đặc trưng cho pha ZnMn_2O_4 có cường độ yếu, không sắc nhọn. Khi tăng nhiệt độ nung lên 500 °C, 600 °C thì chỉ thu được pha tinh thể spinel là ZnMn_2O_4 với cường độ pic nhiễu xạ sắc nhọn hơn so với mẫu nung ở 300 °C, 400 °C, chứng tỏ ở các nhiệt độ này tinh thể hình thành tốt nhất. Tuy vậy để tiết kiệm năng lượng, nhiệt độ nung 500 °C là phù hợp để thu được vật liệu có cấu trúc trật tự tốt nhất trong nghiên cứu này.

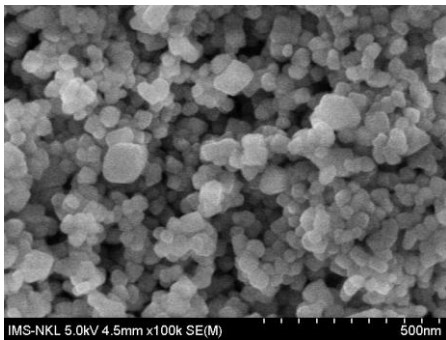


Hình 4: Giảm đồ XRD các mẫu tổng hợp ở những nhiệt độ nung khác nhau

Tóm lại, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu ZnMn₂O₄ bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng quá trình tổng hợp vật liệu ZnMn₂O₄ cho thấy điều kiện thích hợp để tổng hợp vật liệu này là: tỉ lệ mol Zn/Mn là 1:2, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, nhiệt độ nung 500 °C.

Đặc trưng vật liệu tổng hợp ở điều kiện thích hợp

Mẫu tổng hợp ở điều kiện thích hợp được nghiên cứu sâu hơn bằng hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại (IR) và đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ nitơ. Hình 5 là ảnh SEM của vật liệu ZnMn₂O₄ tổng hợp ở điều kiện tốt nhất.

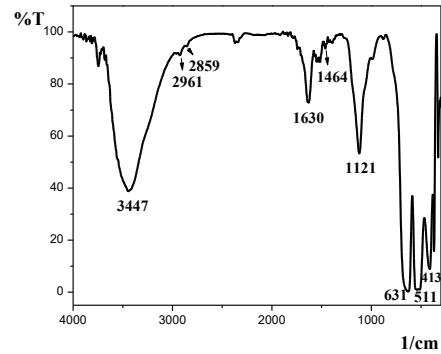


Hình 5: Ảnh SEM của vật liệu ZnMn₂O₄

Ảnh SEM của vật liệu ZnMn₂O₄ gồm các hạt nano tựa hình lập phương và hình cầu, kích thước các hạt nằm trong khoảng 30 nm – 120 nm. Liên quan đến cơ chế hình thành của các hạt nano, nhiều công bố cho rằng các hạt nano được hình thành theo cơ chế tạo mầm và tăng trưởng [0]. Trong nghiên cứu này, sự hình thành các hạt nano ZnMn₂O₄ có thể tuân theo cơ chế như vậy, trong đó tạo mầm có thể xảy ra khi dung dịch muối Zn²⁺, Mn²⁺ tan trong hỗn hợp isopropanol và nước được thêm vào natri hidroxit và sự tăng trưởng của hạt trong quá trình khuấy trộn dung dịch. Isopropanol đóng vai trò quan trọng trong sự hình thành các hạt nano ZnMn₂O₄ về phương diện kích

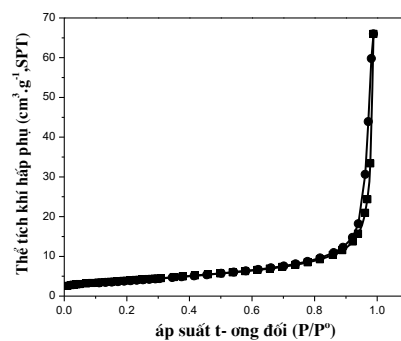
thước và hình thái. Ngoài ra, từ hình 4 nhận thấy các hạt nano hình thành có kích thước không đồng đều, sự sắp xếp các hạt nano làm xuất hiện nhiều khe trống trong vật liệu.

Hình 6 trình bày phổ IR của mẫu khảo sát.



Hình 6: Phổ IR của vật liệu ZnMn₂O₄

Từ hình 6, nhận thấy phổ hồng ngoại của mẫu tổng hợp bao gồm các pic đặc trưng ở số sóng 3447 cm⁻¹, 2961 cm⁻¹, 2859 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹, 1464 cm⁻¹, 1121 cm⁻¹, 631 cm⁻¹, 511 cm⁻¹, 413cm⁻¹. Pic ở số sóng 3447 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết O – H của nước hấp phụ vật lý, pic ở số sóng 1630 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng δ_{H-O-H} [0]. Pic ứng với số sóng 2859 cm⁻¹, 2961 cm⁻¹ ứng với dao động hóa trị liên kết C–H của các nhóm CH₂, CH₃ [0], pic 1464 cm⁻¹ ứng với dao động biến dạng liên kết C–H của các nhóm CH₂ [0] , pic 1121 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C–O [0], chứng tỏ isopropanol vẫn còn trong mẫu và có thể nằm sâu trong các mao quản nên không bị phân hủy khi nung vật liệu ở nhiệt độ 500 °C. Pic hấp thụ mạnh ứng với số sóng 511 cm⁻¹ và 631 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết Mn–O trong mạng bát diện và pic ở số sóng 413 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết Zn–O trong mạng tứ diện [0,0]. Điều này khẳng định vật liệu ZnMn₂O₄ đã được hình thành, kết quả phù hợp với sự phân tích XRD ở trên.

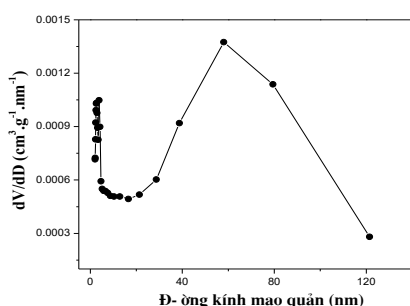


Hình 7: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của mẫu ZnMn₂O₄

Tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của mẫu ZnMn₂O₄ được nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ N₂ ở 77 K. Hình 7 và hình 8 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ và đường phân bố mao quản mẫu ZnMn₂O₄ khảo sát. Hình 6 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của mẫu ZnMn₂O₄.

Từ hình 7 nhận thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ của mẫu ZnMn₂O₄ thuộc loại III, vòng trễ xuất hiện ở vùng áp suất tương đối cao (P/P° = 0,8 – 1,0) có thể liên quan đến khoảng trống hình thành giữa các hạt nano kề nhau. Theo lý thuyết BET (Brunauer Emmett - Teller), diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu tính được lần lượt là 13,83 m²/g và 0,102 cm³/g. Diện tích bề mặt của vật liệu chủ yếu do sự đóng góp của diện tích bề mặt ngoài (S_{ext} = 13,12 m²/g), còn diện tích vi mao quản không đáng kể (S_{mic} = 0,71 m²/g). So với nghiên cứu của M. Qiu và cộng sự (S_{BET} = 17,3 m²/g) [0], H. Barkhordari và cộng sự (S_{BET} = 11,0 m²/g) [0], diện tích bề mặt của vật liệu tổng hợp khác biệt một ít, điều này có thể do sự khác nhau về hình thái của ZnMn₂O₄ có cấu trúc nano. Ngoài giá trị diện tích bề mặt riêng thì kích thước mao quản và đường phân bố kích thước mao quản cung cấp những thông tin cần thiết đặc trưng cho vật liệu rắn xốp. Đường phân bố kích thước mao quản của mẫu ZnMn₂O₄ được trình bày ở hình 8. Kết quả cho thấy kích thước mao quản giữa các hạt nano tập trung ở khoảng 2,7 nm và 58,1 nm.

Các giá trị bề mặt riêng, thể tích mao quản, đường kính mao quản của mẫu ZnMn₂O₄ được tổng kết ở bảng 3.1.



Hình 8: Đường phân bố kích thước mao quản của mẫu ZnMn₂O₄

Bảng 1: Các thông số đặc trưng cho tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của mẫu ZnMn₂O₄

Mẫu	S _{BET} (m ² /g)	S _{mic} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
ZnMn ₂ O ₄	13,83	0,71	13,12	0,102	31,15

S_{mic}: Diện tích vi mao quản tính bằng phương pháp t-plot

S_{ext}: Diện tích bề mặt ngoài tính bằng phương pháp t-plot

V_p: Thể tích mao quản tính từ nhánh giải hấp phụ bằng phương pháp BJH

D_p: Đường kính mao quản

Kết luận

Đã đã tổng hợp thành công vật liệu spinel ZnMn₂O₄ bằng phương pháp thủy nhiệt. Thành phần pha của sản phẩm phụ thuộc vào các điều kiện thủy nhiệt như: tỉ lệ mol Zn/Mn, nhiệt độ thủy nhiệt, thời gian thủy nhiệt và nhiệt độ nung. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu ZnMn₂O₄ có cấu trúc tinh thể hoàn thiện được tổng hợp ở điều kiện thích hợp là: tỉ lệ mol Zn/Mn là 1:2, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, thời gian thủy nhiệt 24 giờ, nhiệt độ nung 500 °C. Các hạt nano spinel có kích thước nằm trong khoảng từ 30 – 120 nm được hình thành theo cơ chế tạo mầm và tăng trưởng.

Tài liệu tham khảo

- LinLin Wang, Z. Wu, K. Tang, X. Zhang, M. Zhang, D. Zhao, J. Xu, International Journal of Electrochemical Science, 10 (2015) 6714–6720.
- W. Dang, F. Wang, Y. Ding, C. Feng, Z. Guo, Journal of Alloys and Compounds, 690 (2017) 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.304>.
- M.Y. Nassar, E. A. El-Moetyb, M. F. El-Shahat, RSC Advances, 7 (2017) 43798–43811. <https://doi.org/10.1039/C8CY00436F>.
- M. Qiu, Z. Chen, Z. Yang, W. Li, Y. Tian, W. Zhang, Y. Xua, H. Cheng, Catalysis Science & Technology, 8 (2018) 2557–2566. <https://doi.org/10.1039/C8CY00436F>.
- J.P. Morán-Lázaro, E.S. Guillen-López, F. López-Urias, E. Muñoz-Sandoval, O. Blanco-Alonso, H. Guillén-Bonilla, A. Guillén-Bonilla, V. M. Rodríguez-Betancourt, M. Sanchez-Tizapa, María de la Luz Olvera-Amador, Sensors, 18 (2018) 701–714. <https://doi.org/10.3390/s18030701>
- H. Barkhordari, H. Heydari, A. Nosrati, J. Mohammadi, Ionics 25 (2019) 275–285. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2565-8>.
- B. Ameri, S. S. H. Davarani, H. R. Moazami, H. Darjazi, Journal of Alloys and Compounds, 720 (2017) 408–416. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.271>
- S.K. Parida, Jyoshnarani Mohapatra, D.K. Mishra, Materials Letters, 181 (2016) 116–118. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.180>
- W. Xue, H. He, J. Zhu, P. Yuan, Spectrochimica Acta Part A 67 (2007) 1030–1036. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.09.024>.
- F. Kooli, C. Martin, V. Rives, Langmuir 13 (1997) 2303–2306. <https://doi.org/10.1021/la960583j>.

