



Tổng hợp, đặc trưng và khả năng quang xúc tác của vật liệu nano spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy

Synthesis, characterizations and the photocatalytic ability of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinels prepared by combustion method

Nguyễn Xuân Dũng^{1,*}, Phan Thị Minh Huyền¹

¹ Khoa Hóa học, Trường Đại học Vinh

*Email: dungdhv@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 25/5/2021

Accepted: 25/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, combustion method, spinel ferrites, nanomaterials, photocatalysts

ABSTRACT

In this research, $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0-0,5$) spinel ferrites were synthesized at 500°C by combustion method using glycine and metal nitrates. The powder samples were characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). X-ray analysis showed that all samples have single phase cubic spinel structure. Structural parameters of spinels were also determined from XRD datas. The lattice constants, cell volumes increased with the increase in zinc substitution. The average crystallite sizes of the particles were determined with Zn content from 11 to 16 nm. The TEM images reveals the spherical shapes of nanoparticles with an average particle size less than 20 nm. The photocatalytic activity of the spinels were tested by the degradation of methylene blue (MB) in aqueous solution under visible light. The results showed that Zn doped spinels exhibited higher photocatalytic activity than CoFe_2O_4 . Among all the samples, the maximum degradation efficiency was achieved by the 0.4 Zn substituted cobalt ferrite.

Giới thiệu chung

Với sự đa dạng về thành phần, cấu trúc cũng như khả năng ứng dụng, spinel ferit MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \dots$) thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu. Chúng được sử dụng trong chế tạo linh kiện như: cuộn cảm, lõi dẫn từ, ... trong radio, tivi, thiết bị ghi từ [1-3]. Trong họ vật liệu ferit, CoFe_2O_4 có khả năng thay thế cho kim loại quý để làm xúc tác hóa học và quang xúc tác xử lý các chất màu hữu cơ trong nước. Hạt nano CoFe_2O_4 có tính từ tính tương đối tốt, mặt khác lại rất thân thiện với môi trường. Nó có nhiều ưu điểm vượt

trội hơn so với các loại nano oxit sắt đã nghiên cứu trước đó bởi nó có tính chất hóa lý ổn định, ít bị oxy hóa, tính dị hướng cao, ... Sự pha tạp ion kim loại như Zn, Sr, ... vào spinel ferit có thể cải thiện tính chất hóa lý cũng như tăng khả năng ứng dụng của hệ [4-6].

Hiện nay có rất nhiều phương pháp để tổng hợp vật liệu nano ferit như: Phương pháp hình thành từ pha khí, phương pháp cơ học, phương pháp hóa ướt, ... Trong đó, phương pháp đốt cháy gel là một phương pháp có nhiều ưu điểm trong tổng hợp vật liệu nano [7,8].

Một hướng ứng dụng được quan tâm nhiều đó là ứng dụng vật liệu nano spinel ferit cho mục đích xử lý nước bị nhiễm bẩn. Ngày nay, cùng với sự phát triển kinh tế xã hội là việc phát thải các chất nguy hại, tác động tiêu cực đến môi trường, đặc biệt là môi trường nước [9, 10].

Trong bài báo này, vật liệu nano spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy và đánh giá khả năng phân hủy quang xúc tác của vật liệu tổng hợp.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu

Trộn dung dịch muối nitrat của các kim loại theo tỉ lệ mol tính trước với một lượng xác định dung dịch glycine trong nước. Dung dịch này được khuấy từ liên tục cho đến khi tạo gel nhớt. Để già hóa gel qua đêm sau đó nung ở 500°C trong 90 phút thu được bột sản phẩm.

Đặc trưng vật liệu

Phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys TG/DSC (Setaram, Pháp) với tốc độ nâng nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường không khí từ nhiệt độ phòng đến 800°C .

Sự hình thành và biến đổi pha tinh thể của vật liệu tổng hợp được xác định bằng nhiễu xạ Rơnghen trên thiết bị D8 Advance của hãng Bruker (Đức) với bức xạ có bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Hình thái học và kích thước hạt được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEM 1010 (JEOL, Nhật Bản).

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được đo trên máy JSM 6490-JED 2300 (JEOL, Nhật Bản).

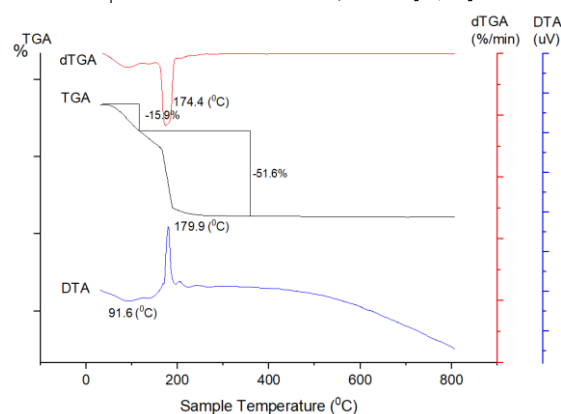
Khả năng quang xúc tác của vật liệu $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ với $x = 0-0,5$ cho phản ứng phân hủy MB sử dụng nguồn sáng từ bóng đèn Halogen (150W). Cho vào cốc thủy tinh dung tích 100 ml 0,1 gam $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ và 50 ml dung dịch MB 8 ppm, khuấy từ ở nhiệt độ thường trong bóng tối 3h cho quá trình hấp phụ MB lên vật liệu đạt cân bằng, sau đó chiếu sáng hỗn hợp bằng bóng đèn halogen (150W) đặt cách bề mặt dung dịch 20 cm. Sau khoảng thời gian 0; 1,5; 3; 4; 4,5 giờ trong điều kiện chiếu sáng, lấy ra 5 ml hỗn hợp, li tâm và lọc bỏ xúc tác. Phần dung dịch sau khi lọc xúc tác được đo mật độ quang. Từ mật độ quang, dựa vào phương trình đường chuẩn xác định được nồng độ MB còn lại.

Dựa vào sự biến đổi của C_t/C_0 theo thời gian (C_t : nồng độ MB còn lại tại thời điểm t; C_0 : nồng độ MB tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ-thời điểm bắt đầu chiếu sáng) có thể đánh giá được khả năng phân hủy quang xúc tác của vật liệu.

Kết quả và thảo luận

Phân tích nhiệt

Kết quả phân tích nhiệt của gel được trình bày ở hình 1. Ở vùng nhiệt độ dưới 1200°C , đường TGA chỉ ra sự mất khối lượng 15,9% tương ứng với một pic thu nhiệt ở $91,60^\circ\text{C}$ trên đường DTA có thể xảy ra quá trình bay hơi nước của gel. Trong khoảng nhiệt độ $120 - 3800^\circ\text{C}$, đường TGA ghi nhận một sự giảm khối lượng mạnh (51,6%) tương ứng trên đường DTA là một pic tỏa nhiệt ($T_{\text{max}} = 179,90^\circ\text{C}$). Sự giảm khối lượng trong quá trình này có thể do sự đốt cháy glycine trong gel với ion nitrat đóng vai trò như là chất oxy hóa. Quá trình đốt cháy gel vừa cung cấp năng lượng cho tổng hợp mẫu vừa tạo ra một lượng lớn khí như H_2O , CO_2 , NO_2 làm cho mẫu xốp và có kích thước hạt nhỏ [11,12].



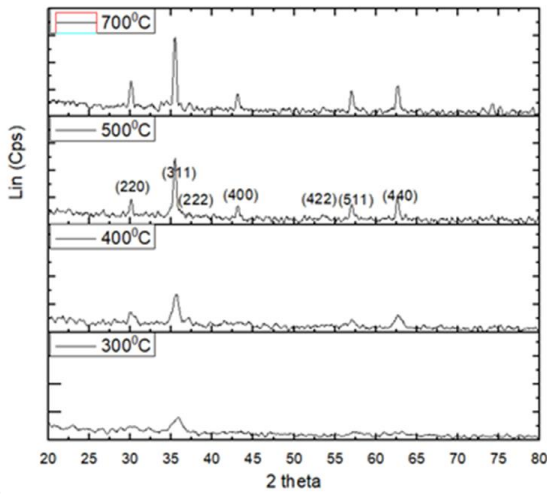
Hình 1: Đường cong TGA và DTA của mẫu gel được điều chế trong các điều kiện: nhiệt độ 800°C , pH = 3, tỉ lệ mol Gly/ion kim loại là 2: 1

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự tạo pha spinel CoFe_2O_4

Các mẫu được điều chế theo tỉ lệ mol glycine và ion kim loại (GL/KL) là 2:1, nhiệt độ tạo gel 80°C và được nung ở các nhiệt độ khác nhau 300, 400, 500 và 700°C trong 90 phút. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các mẫu nung ở các nhiệt độ khác nhau được thể hiện ở hình 2.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 2) chỉ ra mẫu nung ở nhiệt độ 300°C chủ yếu vẫn còn ở trạng thái vô định hình (các pic nhiễu xạ chưa rõ ràng, pic thấp và tù). Mẫu

nung ở 400°C xuất hiện các pic rõ ràng hơn (pic nhọn và cao hơn). Đối với các mẫu nung ở nhiệt độ trên 400°C, tinh thể tạo thành tốt hơn (pic cao và sắc nét).



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở các nhiệt độ nung khác nhau

Các mẫu nung ở nhiệt độ trên 400°C đều đơn pha. Phân tích pha chỉ ra spinel có cấu trúc cubic, vị trí và cường độ tương đối của pic phù hợp với mẫu chuẩn (ICDD #00-01-1121).

Kích thước hạt tinh thể được tính theo công thức Scherrer. Hằng số mạng (a), thể tích ô mạng cơ sở của spinel được xác định dựa vào phần mềm Celref. Khối lượng riêng của tinh thể d (g/cm³) được tính theo công thức sau [13]:

$$d = \frac{3M}{Na^3}$$

Trong đó M là khối lượng spinel (g/mol), N là số Avogadro N=6,022.1023 mol⁻¹, a là hằng số mạng của spinel (cm).

Kết quả xác định hằng số mạng, thể tích ô mạng cơ sở và khối lượng riêng của tinh thể của các mẫu nung ở các nhiệt độ khác nhau được chỉ ra ở bảng 1. Kết quả (bảng 1) cho thấy khi nhiệt độ tăng hằng số mạng tinh thể giảm xuống, khối lượng riêng của tinh thể tăng lên do thể tích ô mạng cơ sở giảm, đồng thời kích thước hạt tinh thể tăng lên do sự kết tụ.

Kết quả phân tích EDX cho thấy tỷ lệ thành phần các nguyên tố phù hợp với công thức hợp thức hợp thức của spinel CoFe₂O₄ cũng như điều kiện tổng hợp mẫu.

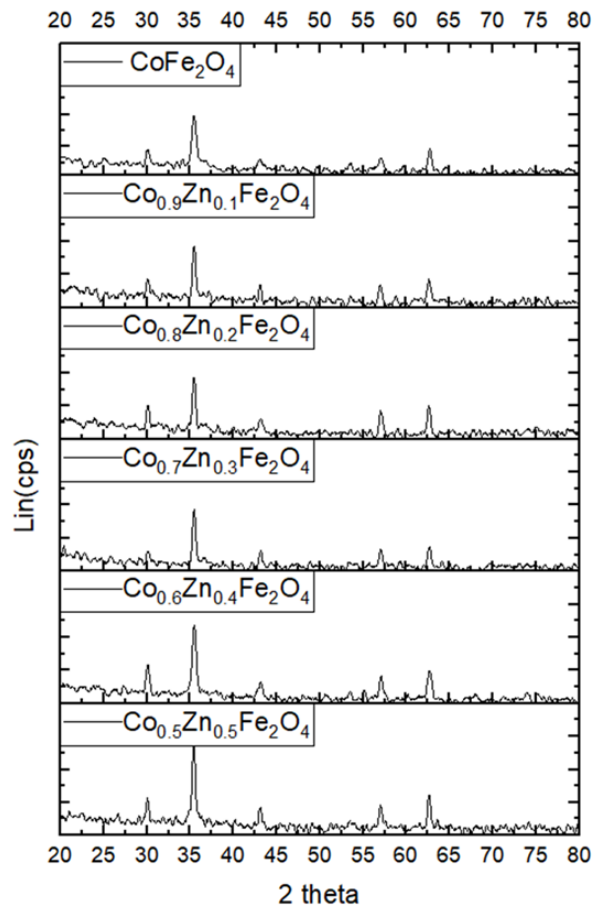
Các kết quả ở trên chỉ ra mẫu nung ở nhiệt độ 500°C có pha spinel đã hoàn thiện. Do đó, các mẫu tiếp theo được tổng hợp ở nhiệt độ nung 500°C.

Bảng 1: Hằng số mạng, thể tích ô mạng cơ sở và khối lượng riêng của tinh thể của các mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ nung (°C)	Hằng số mạng (Å)	Thể tích ô mạng cơ sở (Å ³)	Kích thước hạt D (nm)	Khối lượng riêng của tinh thể (g/cm ³)
300	-	-	-	-
400	8,3961	591,89	10,9	5,265
500	8,3824	588,99	15,5	5,291
700	8,3801	588,50	18,8	5,296

Tổng hợp spinel Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄

Các spinel Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ với hàm lượng pha tạp Zn (x) khác nhau được điều chế cùng điều kiện với mẫu CoFe₂O₄ (mục 3.2.). Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các mẫu được trình bày ở hình 3.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ở nhiệt độ nung 500°C

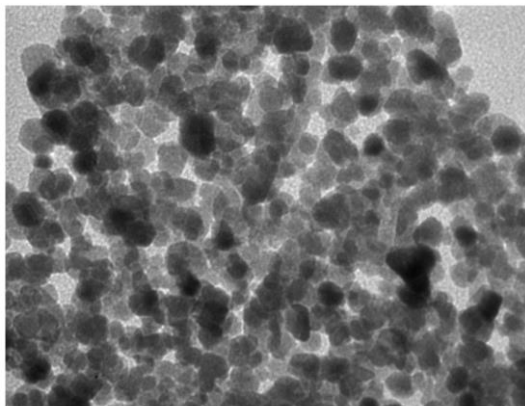
Thông số mạng, kích thước hạt, khối lượng riêng của tinh thể của các mẫu spinel với hàm lượng pha tạp Zn khác nhau được chỉ ra ở bảng 2.

Kết quả (bảng 2) cho biết khi hàm lượng pha tạp Zn (x) vào spinel CoFe_2O_4 tăng thì hằng số mạng, thể tích ô mạng cơ sở tăng tương ứng từ 8,3824-8,4376 Å, 588,99-600,71 Å³. Sự tăng hằng số mạng theo x được giải thích do bán kính ion Co^{2+} (1,16 Å) nhỏ hơn ion Zn^{2+} (1,25 Å) trong cấu trúc tinh thể spinel [14]. Kích thước hạt tinh thể và khối lượng riêng của tinh thể giảm xuống khi tăng hàm lượng Zn pha tạp phù hợp với công trình đã công bố [14].

Ảnh TEM của mẫu CoFe_2O_4 và $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ được chỉ ra ở hình 4. Các hạt có kích thước khá đồng đều và đường kính trung bình dưới 20 nm. Kết quả này phù hợp với kết quả tính toán kích thước hạt tinh thể ở bảng 2.

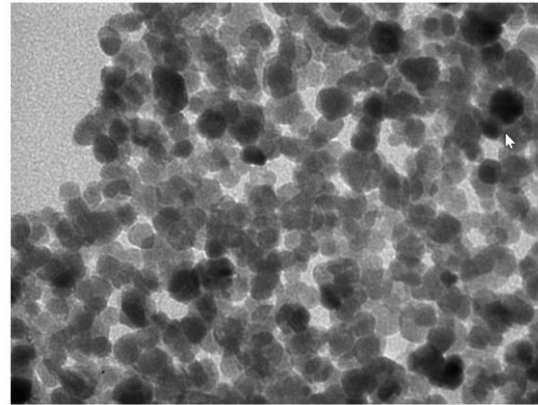
Bảng 2: Hằng số mạng và thể tích ô mạng cơ sở của tinh thể của các mẫu $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	Hằng số mạng (Å)	Thể tích ô mạng cơ sở (Å ³)	Khối lượng riêng của tinh thể (g/cm ³)	Kích thước hạt D (nm)
CoFe_2O_4	8,3824	588,99	5,291	15,5
$\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3961	591,89	5,280	14,6
$\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4053	593,83	5,277	13,4
$\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4145	595,78	5,274	13,0
$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4284	598,73	5,262	12,3
$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4376	600,71	5,259	11,7



Hoa - TEM.001
Print Mag: 208000x @ 51 mm
20 nm

(a)



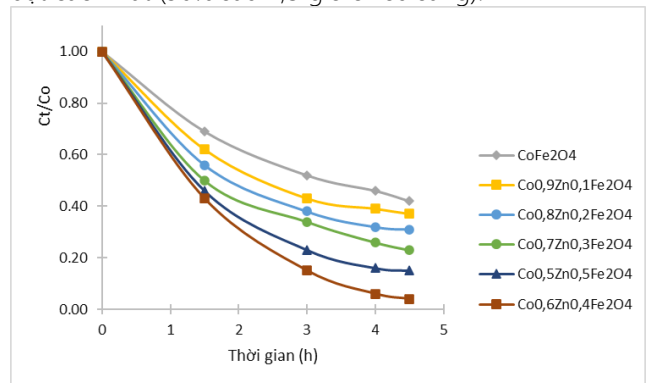
Hoa - TEM.004
Print Mag: 208000x @ 51 mm
20 nm

(b)

Hình 4: Ảnh TEM của mẫu CoFe_2O_4 (a) và $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b)

Đánh giá khả năng phân hủy MB của vật liệu $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá qua phản ứng phân hủy MB trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Đồ thị sự phụ thuộc C_t/C_0 vào thời gian được trình bày ở hình 5. Các mẫu spinel pha tạp Zn có hoạt tính quang xúc tác lớn hơn spinel CoFe_2O_4 không pha tạp. Sự tăng hoạt tính xúc tác có thể do sự pha tạp Zn vào spinel đã làm tăng khuyết tật mạng tinh thể, hạn chế sự tái kết hợp electron và lỗ trống quang sinh (e^-/h^+) hay làm tăng thời gian tồn tại của chúng, do đó làm tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu [15]. Hiệu suất phân hủy MB của mẫu $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ đạt cao nhất (96% sau 4,5 giờ chiếu sáng).



Hình 5: Sự phụ thuộc C_t/C_0 vào thời gian của các mẫu xúc tác khác nhau

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu nano spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-0,5$) bằng phương pháp đốt cháy gel sử dụng tác nhân glycine ở 500°C. Vật liệu tổng hợp <https://doi.org/10.51316/jca.2021.130>

có cấu trúc cubic và đơn pha. Đã xác định được các thông số mạng tinh thể, kích thước hạt, khối lượng riêng của tinh thể của vật liệu. Sự pha tạp Zn vào spinel CoFe_2O_4 không chỉ ảnh hưởng đến các thông số cấu trúc mà còn ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Mẫu spinel pha tạp Zn cho khả năng phân hủy MB tăng lên và đạt cực đại ở mẫu có hàm lượng pha tạp Zn $x=0,4$.

Tài liệu tham khảo

1. T.R. Simbolon, T. Sembiring, M. Hamid, D. A. Hutajulu, M. Rianna, A.M.S Sebayang, A.P Tetuko, E.A. Setiadi, Ginting M. and Sebayang P., *Journal of Aceh Physics Society* 10(2) (2021) 32-35. <https://doi.org/10.24815/jacps.v10i2.18710>
2. Mariosi F.R., Venturini J., da Cas Viegas A. and Bergmann C. P., *Ceramics International* 46(3) (2020) 2772-2779. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.266>
3. Darvina Y., and Desnita D., *Pillar of Physics* 12(2) (2019) 91-97. <http://dx.doi.org/10.24036/6915171074>
4. Asri N. S., *Journal of Technomaterials Physics* 3(1) (2021) 21-28. <https://doi.org/10.32734/jotpv3i1.5548>
5. Somvanshi S. B., Jadhav S. A., Khedkar M. V., Kharat P. B., More S. D., and Jadhav K. M., *Ceramics International* 46(9) (2020) 13170-13179. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.091>
6. Aziz H.S., Khan R.A., Shah F., Ismail B., Nisar J., Shah S.M., Rahim A. and Khan A. R., *Materials Science and Engineering: B* 243 (2019) 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.03.021>
7. Nguyen Xuan Dung, Phan Thi Minh Huyen, Luu Tien Hung, Steffen Schulze, and Michael Hietschold, *International Journal of Nanotechnology* 15(1-3) (2018) 233-241. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2018.089571>
8. Lưu Minh Đại and Nguyễn Xuân Dũng, *Tạp chí hoá học* 48(1) (2010) 18-23.
9. Kefeni K. K., and Bhekhe B. M., *Sustainable Materials and Technologies* 23 (2020) e00140. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>
10. Kefeni K. K., Mamba B. B., and Msagati T. A., *Separation and Purification Technology* 188 (2017) 399-422. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015>
11. Sharma N. D. Verma M. K., Choudhary N., Sharma S. and Singh D., *Materials Science and Technology* 35(4) (2019) 448-455. <https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1569836>
12. Khaliullin S. M., Zhuravlev V. D., and Bamburov V. G., *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 25(3) (2016) 139-148. <https://doi.org/10.3103/S1061386216030031>
13. Setiyani R. I., Yofentina I., and Budi P., *Trans. Tech. Publications Ltd*, 2020, 855.
14. Vinuthna C. H., Ravinder D., Madhusudan R., and Ravinder D., *International Journal of Engineering Research and Applications* 3(6) (2013) 654-660.
15. Naik M. M., Naik H. B., Nagaraju G., Vinuth M., Vinu K., and Viswanath R, *Nano-Structures & Nano-Objects* 19 (2019) 100322. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100322>