TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY METYLEN XANH CỦA HỆ NANO SPINEL $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0÷0,5)

Đến tòa soạn 20-12-2019

Nguyễn Thị Tố Loan, Nguyễn Thị Yến, Nguyễn Quang Hải
Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên
Nguyễn Thị Thúy Hằng
Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp Thái Nguyên

SUMMARY

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY FOR DEGRADATION OF METHYLEN BLUE OF SPINEL $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x=0-0,5) NANOPARTICLES

$Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x=0÷0.5) nanoparticles have been prepared by a solution combustion method using glycine as fuel. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy. The XRD results showed that the single-phase Zn^{2+} substituted nickel ferrite nanoparticles exhibit partially inverse spinel structure with the crystallite size of 17 –21 nm. The morphology of spinel nanoparticles was observed from SEM images and the elemental mapping of Zn-substituted $NiFe_2O_4$ was obtained by using energy dispersive X-ray technique. The maximum photocatalytic degradation efficiency for $Zn_{0.3}Ni_{0.7}Fe_2O_4$ is around (85.2%) when compared to that of NiFe2O4 whose efficiency is around (59.82%). The improvement in photocatalytic degradation efficiency is due to the effective separation and prevention of electron-hole pair recombination.

Keyword: *Spinel, Zn-substituted $NiFe_2O_4$ nanoparticles, glycine, photocatalytic activity, methylene blue*

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, với sự phát triển mạnh mẽ của nhiều ngành công nghiệp dệt đã và đang làm cho môi trường nước ngày càng bị ô nhiễm bởi các hợp chất hữu cơ. Một trong những phương pháp hiệu quả để xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy là phương pháp oxi hóa nâng cao sử dụng chất xúc tác quang hóa, xúc tác Photo-Fenton như TiO_2, ZnO, CdS, MFe_2O_4. Các spinel ferit, với công thức chung là MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn...) là một trong những vật liệu quang xúc tác nhiều triển vọng do có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến và dễ dàng được tách ra khỏi hệ nhờ từ tính [1-3]. Một số tác giả đã sử dụng chất xúc tác ferit trong phản ứng phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ như metylen xanh [3,4], rhodamin B [5], congo đỏ [6]... Tính chất xúc tác của ferit phụ thuộc vào hình thái học, kích thước hạt, sự thay thế ion trong mạng tinh thể... [7].

Trong nghiên cứu này, vật liệu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x=0÷0,5) được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy dung dịch, sử dụng chất nền là glyxin. Ảnh hưởng của sự thay thế ion Zn^{2+} trong mạng tinh thể tới cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác phân hủy metylen xanh cũng đã được nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính được sử dụng để tổng hợp ferit là $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (Merck), $Zn(NO_3)_2.4H_2O$ (Merck), $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Trung Quốc) và glyxin $C_2H_5NO_2$ (Merck).

2.2. Tổng hợp vật liệu nano $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0 ÷0,5) bằng phương pháp đốt cháy dung dịch

Cân chính xác một lượng glyxin hòa tan vào nước, thêm vào đó các lượng $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và $Zn(NO_3)_2.4H_2O$ thích hợp. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ ở 70°C trong 4 giờ [9]. Sấy khô các mẫu trên và nung ở 500°C trong 3 giờ thu được các vật liệu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0 ÷ 0,5).

2.3. Xác định các đặc trưng của vật liệu

Thành phần pha của mẫu được đo trên máy D8 ADVANNCE Brucker của Đức ở nhiệt độ phòng với góc quét 2θ = 20 ÷ 80°, bước nhảy 0,03°/s với bức xạ CuK_α (λ=0,15406 nm). Kích thước tinh thể trung bình (nm) của oxit được tính theo phương trình Scherrer: $\bar{r} = \frac{0,89.\lambda}{\beta.\cos\theta}$; trong đó: $\bar{r}$ là kích thước tinh thể trung bình (nm), β là độ rộng ứng với nửa chiều cao của pic cực đại (FWHM) tính theo radian, θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với pic cực đại (độ).

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu được đo trên máy JEOL 6490 JED 2300 (Nhật Bản). Phổ tán xạ năng lượng tia X của các mẫu được đo trên máy EMAX (Anh). Phổ hồng ngoại của các mẫu được đo trên máy FTIR Affinity - 1S (Nhật Bản).

2.4. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy metylen xanh của các vật liệu

a. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Chuẩn bị các bình tam giác 250 mL thêm vào đó 200 mL dung dịch metylen xanh 10 mg/L.

Đối với bình 1, thêm 1 mL H_2O_2 rồi chiếu sáng bằng đèn Led (P = 30W).

Đối với bình 2 và 3 thêm 100 mg vật liệu $NiFe_2O_4$, khuấy mẫu 30 phút ở nhiệt độ phòng trong bóng tối cho đạt cân bằng hấp phụ, trích mẫu dung dịch, đem li tâm rồi đo độ hấp thụ quang. Dung dịch còn lại trong bình 2 tiến hành khuấy tiếp trong bóng tối và trong bình 3 được chiếu sáng bằng đèn Led. Cứ sau 30 phút, trích mẫu dung dịch, li tâm lọc bỏ chất rắn, đo độ hấp thụ quang.

Trong các bình 4-9, thêm 100 mg lần lượt các vật liệu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0 ÷0,5). Khuấy các mẫu ở nhiệt độ phòng trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ rồi trích mẫu, đem ly tâm lọc bỏ chất rắn, rồi đo độ hấp thụ quang của dung dịch. Lượng mẫu còn lại trong bình được thêm 1 mL H_2O_2 rồi chiếu sáng bằng đèn Led (P = 30W) và khuấy tiếp trong khoảng thời gian 300 phút. Sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, trích mẫu dung dịch đem li tâm lọc bỏ chất rắn rồi đo độ hấp thụ quang của dung dịch.

b. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2

Chuẩn bị 3 cốc, mỗi cốc chứa 100 ml dung dịch MB nồng độ 10 mg/l và 100 mg vật liệu $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$. Các mẫu được khuấy ở nhiệt độ phòng trong bóng tối cho tới khi đạt cân bằng hấp phụ rồi trích 5 mL mẫu, đem ly tâm lọc bỏ chất rắn, đo độ hấp thụ quang của dung dịch. Các mẫu còn lại được thêm lần lượt 1,0mL; 1,5 mL và 2,0 mL H_2O_2 30% rồi chiếu sáng và khuấy trong 300 phút.

Các dung dịch sau khi li tâm lọc bỏ chất rắn được đo độ hấp thụ quang ở bước sóng từ 400 ÷ 800 nm. Dựa vào đường chuẩn tính được nồng độ của metylen xanh tương ứng là C_o và C_t. Hiệu suất phân hủy MB được xác định bằng công thức

$$H\% = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100$$

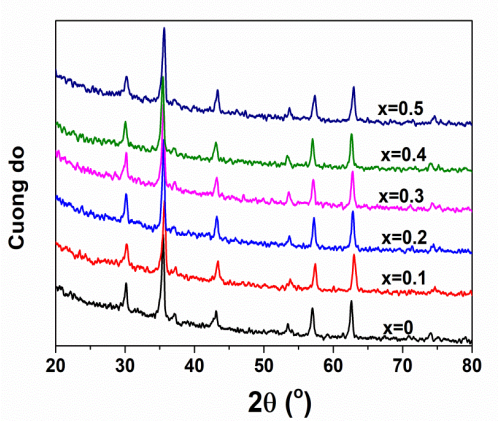
Trong đó: C_o là nồng độ của dung dịch metylen xanh sau khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L); C_t là nồng độ của dung dịch metylen xanh tại thời điểm t phút (mg/L).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Một số đặc trưng của các mẫu vật liệu

Giản đồ XRD của các mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0 ÷ 0,5) khi nung ở 500°C được chỉ ra ở hình 1. Hình 1 cho thấy, trong các mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0 ÷ 0,5) đều thu được đơn pha spinel với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng là (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (533) và

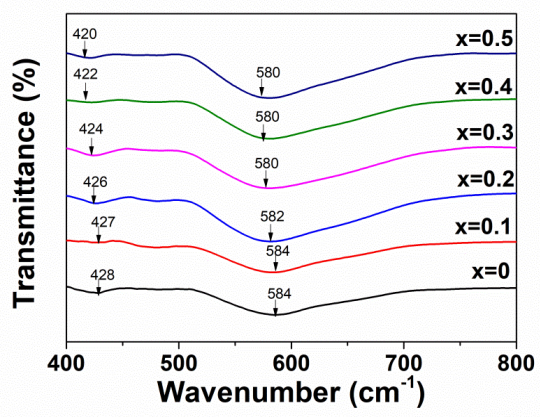
(620). Kích thước tinh thể của các mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0,1 ÷ 0,5) khoảng từ 17-21 nm, lớn hơn kích thước của mẫu $NiFe_2O_4$ tinh khiết không nhiều (bảng 1). Hiện tượng này cũng được quan sát trong trường hợp Zn^{2+} thay thế vào mạng tinh thể $CoFe_2O_4$ [8]. Giá trị hằng số mạng của các mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0,1 ÷ 0,5) đều lớn hơn so với mẫu $NiFe_2O_4$. Sự thay thế ion Zn^{2+} có bán kính ion (0,88Å) lớn hơn của ion Ni^{2+} (0,69 Å) đã làm tăng hằng số mạng [4].



Hình 1.Giản đồ XRD của mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0 ÷0,5) khi nung ở 500°C

Bảng 1. Kích thước tinh thể (r), hằng số mạng (a) và số sóng của các liên kết ở lỗ trống tứ diện (v_1) và lỗ trống bát diện (v_2) của các mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0 ÷ 0,5) khi nung ở 500°C

Stt	Mẫu	r (nm)	a (Å)	v_1 (cm^{-1})	v_2 (cm^{-1})
1	$NiFe_2O_4$	16	8,331	584	428
2	$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Fe_2O_4$	18	8,338	584	427
3	$Zn_{0,2}Ni_{0,8}Fe_2O_4$	21	8,374	582	426
4	$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$	19	8,371	580	424
5	$Zn_{0,4}Ni_{0,6}Fe_2O_4$	19	8,404	580	422
6	$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$	17	8,355	580	420

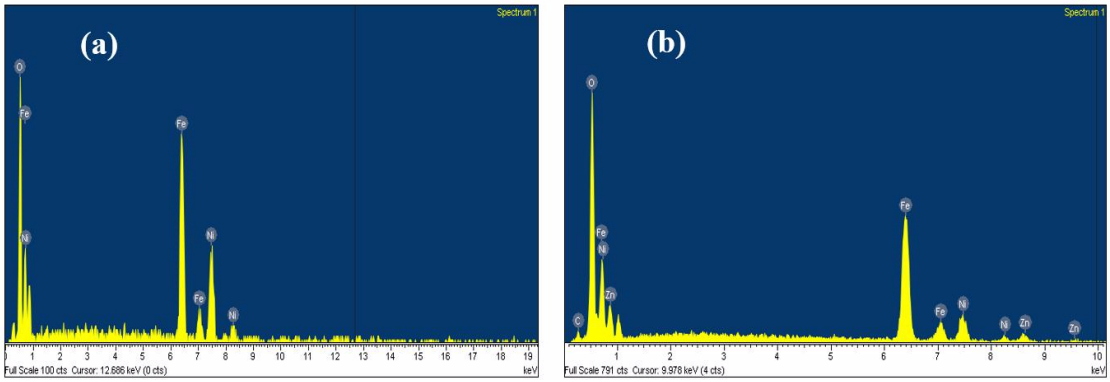


Hình 2. Phổ IR của mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0 ÷0,5) khi nung ở 500°C

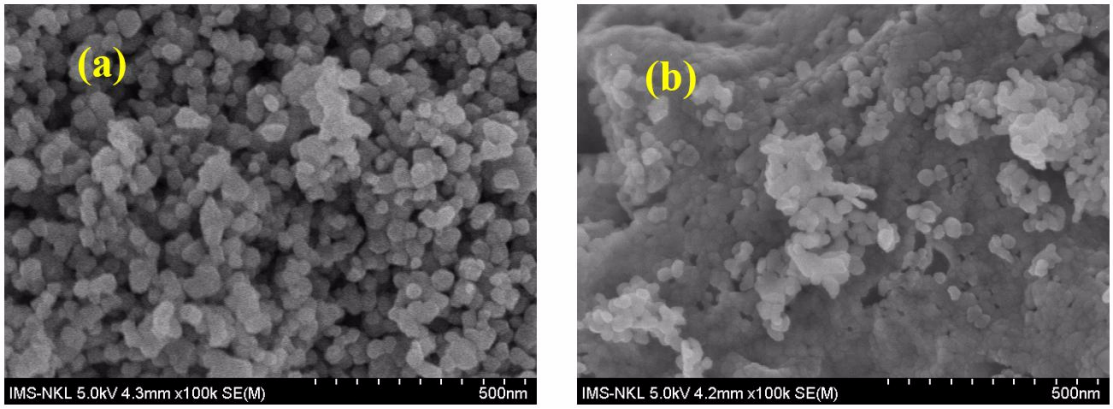
Kết quả đo phổ hồng ngoại (hình 2) cho thấy, trong các mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0 ÷0,5) đều xuất hiện của các pick đặc trưng từ 500 ÷ 600 cm^{-1} và 400 ÷ 500 cm^{-1} được quy kết cho các liên kết M-O ở lỗ trống tứ diện và bát diện tương ứng [4,10]. Sự thay thế ion Zn^{2+} trong mạng tinh thể làm giảm giá trị số sóng dao động của các liên kết trong lỗ trống tứ diện và bát diện [4,8].

Phổ EDX của vật liệu $NiFe_2O_4$ và $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$ được chỉ ra ở hình 3 cho thấy, đều xuất hiện các pic đặc trưng của Ni, Fe, O và Zn đối với mẫu $NiFe_2O_4$ và $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$. Ngoài ra, còn xuất hiện một lượng nhỏ C trong mẫu $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$. Nguyên nhân có thể là do trong mẫu còn một lượng nhỏ hợp chất hữu cơ chưa cháy hết.

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) (hình 4) của mẫu $NiFe_2O_4$ và $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$ khi nung ở 500°C cho thấy, các hạt nano thu được đều có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều, khoảng 20 nm. Như vậy, sự pha tạp Zn^{2+} không làm thay đổi hình thái học của $NiFe_2O_4$.



Hình 3. Phổ EDX của vật liệu $NiFe_2O_4$ (a) và $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$ (b)



Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu $NiFe_2O_4$ (a) và $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$ (b)

3.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy metylen xanh của các mẫu

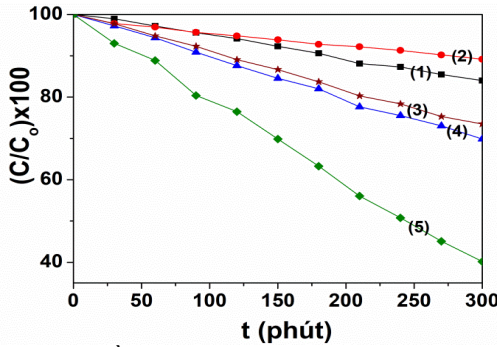
a. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Đồ thị (C/C_o)x100 theo thời gian t (phút) của dung dịch metylen xanh trong các điều kiện khác nhau được đưa ra ở hình 5 và hình 6. Kết quả cho thấy, H_2O_2 cũng có khả năng phân hủy MB, sau 300 phút, hiệu suất phân hủy MB đạt 16,0%. Khi chỉ có mặt vật liệu $NiFe_2O_4$ và tiến hành trong điều kiện không và có chiếu sáng thì hiệu suất phân hủy MB đạt tương ứng là 10,8% và 30,16% sau 300 phút. Với sự có mặt đồng thời của H_2O_2 và chất xúc tác nhưng không được chiếu sáng, chỉ có 26,5% MB bị phân hủy và tăng lên đến 59,82% khi được chiếu sáng. Tác giả [2,7] cho rằng, khi trong hệ có đồng thời H_2O_2, ferit và được chiếu sáng, phản ứng phân hủy chất hữu cơ diễn ra theo cơ chế Photo-Fenton. Do đó hiệu suất phân hủy MB tăng.

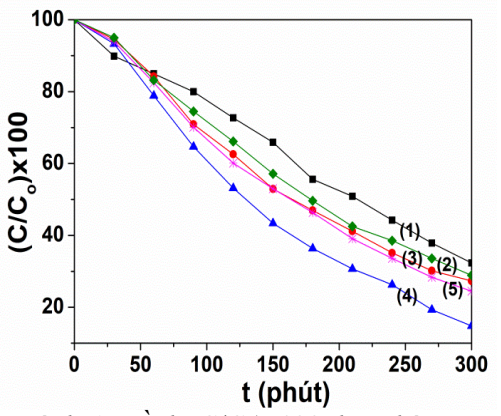
Khi thay thế ion Zn^{2+} vào mạng tinh thể $NiFe_2O_4$ thì hiệu suất phân hủy MB đạt cao nhất đối với $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$ (85,20%), sau đó giảm đối với mẫu $Zn_{0,4}Ni_{0,6}Fe_2O_4$ và $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$. Sự có mặt của ion Zn^{2+} trong mạng tinh thể đã làm giảm khả năng tái tổ hợp của electron và lỗ trống, do đó hoạt tính quang xúc tác được cải thiện. Khi x > 0,3, hiệu suất quang xúc tác giảm do sự thay đổi cấu trúc khi lượng Zn^{2+} thay thế đạt đến bão hòa [5].

Đồ thị biểu diễn đại lượng $\ln(C_o/C_t)$ theo thời gian được đưa ra ở hình 7. Kết quả cho thấy, sự phụ thuộc $\ln(C_o/C_t)$ vào thời gian khi có mặt vật liệu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0÷0,5) tuân theo phương trình đường thẳng với hệ số hồi

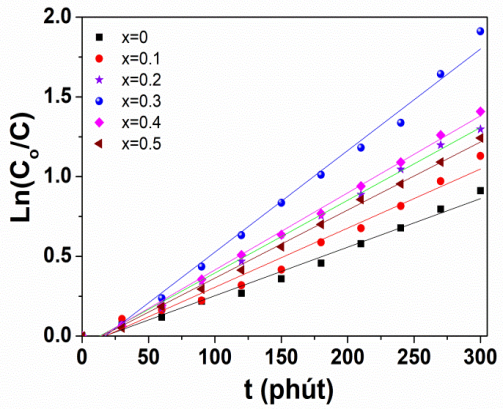
qui cao. Điều này chứng tỏ phản ứng phân hủy MB trên xúc tác $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0÷0,5) tuân theo phương trình động học bậc 1. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả [4].



Hình 5. Đồ thị C/C_o)x100 theo thời gian t khi chỉ có mặt H_2O_2 (1), $NiFe_2O_4$ + bóng tối (2), $NiFe_2O_4$ + chiếu sáng (3), $NiFe_2O_4$ + H_2O_2 + bóng tối (4) và $NiFe_2O_4$ + H_2O_2 + chiếu sáng (5)



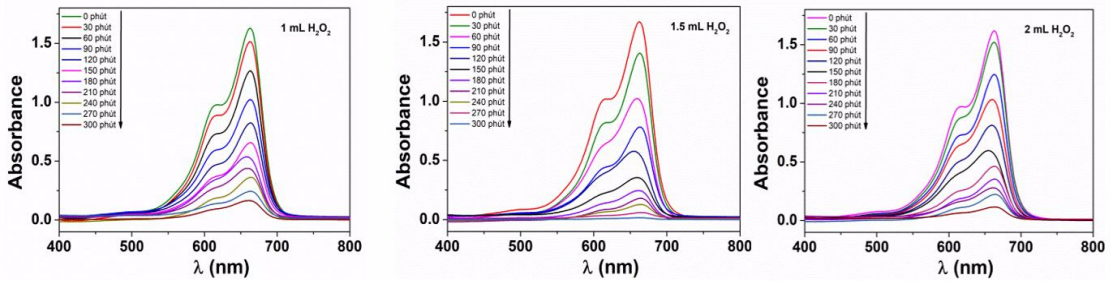
Hình 6. Đồ thị C/C_o)x100 theo thời gian chiếu sáng khi có mặt đồng thời H_2O_2 và $Zn_{0,1}Ni_{0,9}Fe_2O_4$ (1), $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Fe_2O_4$ (2), $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$ (3), $Zn_{0,4}Ni_{0,6}Fe_2O_4$ (4) và $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$ (5)



Hình 7. Sự phụ thuộc của $ln(C_o/C)$ theo thời gian chiếu sáng khi có mặt đồng thời H_2O_2 và $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x=0÷0,5)

b. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2

Phổ UV-Vis của dung dịch MB khi được chiếu sáng với sự có mặt của $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$ và H_2O_2 30% với thể tích khác nhau được đưa ra ở hình 8. Kết quả tính toán cho thấy, khi thể tích H_2O_2 tăng từ 1,0 mL đến 1,5 mL thì hiệu suất phân hủy MB tăng từ 85,2% đến 94,02%. Tuy nhiên, tăng thể tích H_2O_2 lên 2,0 mL thì hiệu suất giảm xuống (87,99%). Điều này được giải thích như sau: khi lượng H_2O_2 trong dung dịch tăng, lượng gốc $^{\bullet}OH$ tạo ra tăng, do đó hiệu suất quang xúc tác tăng. Tuy nhiên, khi lượng H_2O_2 vượt quá một giới hạn nhất định, các gốc $^{\bullet}OH$ dư sẽ phản ứng với H_2O_2 để tạo $HO_2^{\bullet}$ hoặc phản ứng với nhau tạo nên H_2O_2. Do đó làm giảm số lượng gốc $^{\bullet}OH$ nên hiệu suất phân hủy giảm [11].



Hình 8. Phổ UV-Vis của dung dịch MB ở các thời gian khác nhau khi có mặt đồng thời $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$ và H_2O_2 với thể tích khác nhau

4. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp thành công nano spinel $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0 ÷ 0,5) bằng phương pháp đốt cháy dung dịch với chất nền glyxin. Khi nung ở 500°C, các mẫu đều thu được đơn pha spinel, có dạng hình cầu, kích thước khoảng 20 nm. Đã xác định được sự có mặt của các nguyên tố Ni, Fe, Zn, O trong mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0; 0,3). Dao động của các liên kết M-O trong lỗ trống tứ diện và bát diện của các mẫu đã được quan sát trên phổ IR.
- Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi được chiếu sáng với có mặt H_2O_2 và $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0 ÷ 0,5), hiệu suất phân hủy MB đạt tương đối cao. Với sự có mặt của mẫu $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$, hiệu suất phân hủy MB đạt cao nhất sau 300 phút chiếu sáng. Phản ứng phân hủy MB trên xúc tác $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0÷0,5) tuân theo phương trình động học bậc 1. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đến hiệu suất phân hủy MB đã được nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. Pourgolmohammad, S.M. Masoudpanah, M.R. Aboutalebi (2017), "Synthesis of $CoFe_2O_4$ powders with high surface area by solution combustion method: Effect of fuel content and cobalt precursor", *Ceramics International*, 43, 3797-3803.

2. Abul Kalam, Abdullah G. Al-Sehemi, Mohammed Assiri, Gaohui Du, Tokeer Ahmad, Irfan Ahmad, M. Pannipara (2018), "Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H_2O_2/visible light", *Results in Physics,* 8, 1046-1053

3. P. Annie Vinosha, Belina Xavier, D. Anceila, S. Jerome Das (2018), "Nanocrystalline ferrite (MFe_2O_4, M=Ni, Cu, Mn and Sr) photocatalysts synthesized by homogeneous Co-precipitation technique", *Optik*, 157, 441-448

4. Rimi Sharma, Sonal 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,

5. M. Sundararajan, V. Sailaja, L. John Kennedy, J. Judith Vijaya (2017), "Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: Kinetics and mechanism", *Ceramics International*, 43, 540-548.

6. Yang Li, Dan Chen, Shisuo Fan, Ting Yang (2019), "Enhanced visible light assisted Fenton-like degradation of dye via metal-doped zinc ferrite nanosphere prepared from metal-rich industrial wastewater", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 185-192.

7. M. Sundararajan, L. John Kennedy, P. Nithya, J. Judith Vijaya, M. Bououdina (2017), "Visible light driven photocatalytic degradation of rhodamine B using Mg doped cobalt ferrite spinel nanoparticles synthesized by microwave combustion method", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 108, 61-75.

8. M. Sundararajan, L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, Udaya Aruldoss (2015), "Microwave combustion synthesis of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$): Structural, magnetic, optical and vibrational spectroscopic studies", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 140, 421-430.

9. Ali Maleki, Nazanin Hosseini, AliReza Taherizadeh (2018), "Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the glycine-nitrate process", *Ceramics International*, 44, 8576-8581.

10. Tsvetomila Lazarova, Milena Georgieva, Dimitar Tzankov, Dimitrinka Voykova, Lyubomir Aleksandrov, Zara Cherkezova-Zheleva, Daniela Kovacheva (2017), "Influence of the type of fuel used for the solution combustion synthesis on the structure, morphology and magnetic properties of nanosized $NiFe_2O_4$", *Journal of Alloys and Compounds*, 700, 272-283.

11. Macarena Munoz, Zahara M. de Pedro, Jose A. Casas, Juan J. Rodriguez (2015), "Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review", *Applied Catalysis B: Environmental,* 176-177, 249-265.