TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION Mn²⁺ CỦA OXIT NANO ZnO CÓ PHA TẠP Fe³⁺

Đến tòa soạn 22 - 2 - 2016

Nguyễn Thị Tố Loan, Nguyễn Quang Hải, Lê Thị Bích Ngọc Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

SUMMARY

SYNTHESIS, STUDY STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND ADSORPTION OF ION MN²⁺ ON NANOPARTICLES Fe³⁺ DOPED ZnO

Iron-doped ZnO (IDZ) nanopowders have been synthesized by the low-temperature combustion method using poly (vinyl alcohol) (PVA). The synthesized powder was characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy through (TEM), high energy scattering (EDX). The XRD spectra show that all the samples are heckagonal wurtzit structures. Iron doped ZnO powders with crystallite size of 30 nm have been prepared.

Influences of contact time, initial concentration of the adsorbate, volume of material and the percentage of iron-doped were experimentally. The nanosized Fe^{3+} doped ZnO material yielded maximum sorption capacity 153,85 mg/g for ion Mn^{2+} according to the Langmuir isotherm.

Keywords: Iron doped Zinc Oxide, nanomaterials, combustions, PVA, adsorption.

1. MỞ ĐÂU

Một trong các oxit kim loại chuyển tiếp được nhiều nhà khoa học quan tâm là oxit kẽm vì những ứng dụng phong phú của nó. ZnO được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như công nghệ thực phẩm, sản xuất sơn, cao su, y học...Trong hóa học, ZnO là chất bán dẫn có khả năng xúc tác quang hóa để xử lí môi trường. Ngoài ra, do tính chất chống tia UV và kháng khuẩn nên oxit nano kẽm được ứng dụng trong sản xuất các trang phục y tế và quần áo để bảo vệ tia nắng mặt trời. Một số nghiên cứu cho thấy khi pha tạp thêm một số ion kim loại như Al^{3+} [0], Fe^{3+} [0], Mn^{2+} [0,0]...vào oxit ZnO làm cho những thuộc tính của vật liệu thay đổi đáng kể, làm tăng tính chất quang, điện, từ của oxit ZnO

Trong bài báo này chúng tôi công bố kết quả xác định một số đặc trưng và ứng dụng hấp phụ ion Mn^{2+} của oxit nano ZnO pha tạp Fe^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng họp vật liệu nano ZnO pha tạp 1%Fe³⁺

Lấy 0,03 mol PVA hòa tan vào nước cất, thêm vào đó 0,0099 mol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ và 10⁻⁴ mol Fe(NO₃)₃.9H₂O. Điều chỉnh pH của dung dịch bằng 3. Hỗn hơp được đưa lên máy khuấy từ, khuấy liên tục trong vòng 3h ở nhiệt độ 70⁰C thu được gel màu nâu đỏ. Gel được sấy khô ở 70°C rồi đem nung ở 500⁰C trong 3h thu được vật liệu ZnO-1%Fe³⁺ (IDZ) [0].

2.2. 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 20= 20÷70°, bước nhảy 0,03°. Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của vật liệu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL– 5300 (Nhật Bản) và truyền qua (TEM) JEOL-JEM-1010 (Nhật Bản). Diện tích bề mặt riêng của mẫu được đo trên máy Tri Star 3000 của hãng Micromeritic (USA). Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của vật liệu được xác định trên máy JEOL 6490- Nhật Bản.

2.3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Mn²⁺ của vật liệu IDZ

2.3.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Chuẩn bị các bình tam giác dung tích 100 ml, thêm vào mỗi bình 50 ml dung dịch Mn^{2+} 48,50 mg/l (pH = 4) và 0,05 gam vật liệu IDZ. Tiến hành lắc đều trong khoảng thời gian từ 15 đến 150 phút, lọc bỏ chất rắn sau đó xác định nồng độ của ion Mn^{2+} còn lại sau mỗi khoảng thời gian trên.

2.3.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Lấy 50 ml dung dịch Mn^{2+} có nồng độ 47,2 mg/l (pH=4) vào các bình tam giác có dung tích 100 ml. Thêm vào mỗi bình vật liệu IDZ với các khối lượng khác nhau từ 50 ÷ 200 mg. Tiến hành khuấy đều trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ rồi lọc bỏ chất rắn. Xác định lại nồng độ của Mn^{2+} trong các mẫu.

2.3.3. Ảnh hưởng của % mol Fe³⁺ pha tạp

Cân 50 mg vật liệu ZnO-x% Fe³⁺ với x = $1 \div 10$ cho vào các bình tam giác có dung tích 100 ml. Thêm vào mỗi bình 50 ml dung dịch Mn²⁺ (pH = 4) ở nồng độ 47,58 mg/l. Tiến hành khuấy đều trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ ở nhiệt độ phòng, sau đó lọc bỏ chất rắn rồi xác định nồng độ còn lại của Mn²⁺.

2.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ đầu ion Mn²⁺

Cân 50 mg vật liệu IDZ cho vào các bình tam giác có dung tích 100 ml. Thêm vào mỗi bình trên 50 ml dung dịch Mn^{2+} (pH = 4) ở các nồng độ khác nhau từ 39,06 mg/l ÷ 244,14 mg/l. Tiến hành khuấy đều trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ ở nhiệt độ phòng, sau đó lọc bỏ chất rắn rồi xác định nồng độ còn lại của Mn²⁺.

 $D^{\acute{e}}$ xác định Mn^{2+} chúng tôi sử dụng $(NH_4)_2S_2O_8$ có chất xúc tác là AgNO₃ trong môi trường axit để oxi hóa Mn^{2+} đến MnO_4^- theo phương trình sau:

 $2Mn^{2+}+5S_2O_8^{2-}+8H_2O \rightarrow 2MnO_4^{-}+$ $10SO_4^{2-}+16H^+$

Nồng độ MnO_4^- được xác định bằng phương pháp trắc quang trên máy UV-Vis 1240 ở bước sóng 525nm, cuvet 1cm.

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức: $q=(C_o-C_f).V/m$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t, đặc trưng cho khả năng hấp phụ (mg/g). C_o là nồng độ Mn^{2+} trước khi hấp phụ (mg/l). C_f là nồng độ Mn^{2+} Mn^{2+} ở thời điểm khảo sát (mg/l). V là thể tích dung dịch Mn^{2+} được sử dụng trong quá trình làm hấp phụ (lít). m là khối lượng của vật liệu IDZ (g)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, thành phần pha và hình thái học của vật liệu nano IDZ



Hình 1: Giản đồ XRD của vật liệu **IDZ**

Kết quả giản đồ XRD của mẫu cho thấy, mẫu thu được đều là oxit ZnO đơn pha với các peak đặc trưng của góc 2θ là 31,9°, 34,5°, 36,2°, 47,6°, 56,7°, 62,9°, 66,4°, 68°, 69,1° (JCPDS card No 75-0576).

Để xác định sự có mặt của Fe có trong mẫu chúng tôi tiến hành ghi phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Kết quả cho thấy, mẫu oxit ZnO có chứa hàm lượng Fe là 0,56% (hình 2). Ngoài pic của các nguyên tố Zn, O, Fe không có pic của nguyên tố khác, điều này chứng tỏ mẫu thu được là tinh khiết.



Hình 2: Phổ EDX của vật liệu IDZ

Ånh hiển vi điện tử quét (hình 3) và truyền qua (hình 4) cho thấy, các hạt thu được đều có hình cầu, phân bố khá đồng đều và có kích thước hạt \leq 30 nm. Có lẽ là do bán kính ion của Fe³⁺(0,64 Å) gần với của ion Zn²⁺ (0,72Å) nên có thể thay thế vị trí của ion Zn²⁺ trong mạng tinh thể mà không làm thay đổi cấu trúc wurtzite của ZnO



Hình 3: Ảnh SEM của vật liêu IDZ

Diện tích bề mặt riêng đo theo phương pháp BET của vật liệu IDZ là 24,6 m²/g. Như vậy, khi pha thêm 1%Fe³⁺ vào đã làm tăng diện tích bề mặt riêng của oxit ZnO [0].

3.2. Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Mn của vật liệu

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian

Ånh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ ion Mn^{2+} được chỉ ra ở hình 5. Kết quả cho thấy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ của ion Mn^{2+} là 120 phút.



Hình 5: Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ ion Mn²⁺



Hình 4: Ảnh TEM của vật liệu IDZ

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu



Hình 6: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến dung lượng hấp phụ ion Mn²⁺

Từ kết quả ở hình 6 cho thấy, dung lượng hấp phụ của vật liệu giảm khi khối lượng vật liệu tăng từ 50 \div 200 mg. Nguyên nhân là do khi khối lượng vật liệu tăng, diện tích tiếp xúc của chất hấp phụ tăng làm hiệu suất hấp phụ tăng. Tuy nhiên khi đó mật độ ion Mn^{2+} bị hấp phụ trên một đơn vị diện tích giảm làm dung lượng hấp phụ giảm.

3.2.3. Ảnh hưởng của % mol Fe³⁺ pha tạp

Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Rơnghen cho thấy, khi % mol Fe³⁺ pha tạp vào oxit ZnO tăng từ 1 \div 10 % thì đều thu được đơn pha ZnO và kích thước hạt giảm dần. Ảnh hưởng của % mol Fe³⁺ pha tạp của các mẫu đến dung lượng hấp phụ ion Mn²⁺ được đưa ra ở hình 7. Kết quả cho thấy, khi % Fe³⁺ trong các mẫu tăng thì dung lượng hấp phụ ion Mn²⁺ của các vật liệu tăng. Nguyên nhân có thể là do khi % mol kim loại tăng, kích thước hạt giảm, diện tích bề mặt riêng tăng làm cho khả năng hấp phụ của vật liệu tăng.



Hình 7: Ảnh hưởng của % mol Fe pha tạp đến dung lượng hấp phụ



Hình 8: Ảnh hưởng của nồng độ Mn²⁺ ban đầu đến dung lượng hấp phụ



Hình 9: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ

Ånh hưởng của nồng độ Mn²⁺ ban đầu đến dung lượng hấp phụ của vật liệu được đưa ra ở hình 8.

Từ kết quả ở hình 8 cho thấy, khi tăng nồng độ, dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với ion Mn²⁺ tăng.



Hình 10: Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f đối với sự hấp phụ ion Mn²⁺

Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được chỉ ra ở các hình $9 \div 10$.

Sự hấp phụ ion Mn^{2+} được mô tả khá tốt theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, thể hiện ở hệ số hồi quy khá cao ($R^2 = 0.98$; 0,97). Từ phương trình tuyến tính Langmuir (hình 10) tính được dung lượng hấp phụ cực đại đối với ion Mn^{2+} là 153,85 mg/g và hằng số hấp phụ Langmuir b= 0,012.

4. KÉT LUÂN

4.1. Đã tổng hợp và xác định được các đặc trưng của vật liệu nano ZnO-1%Fe³⁺ (IDZ) về thành phần pha, kích thước hạt, hình thái học, thành phần các nguyên tố trong mẫu.

4.2. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố như thời gian, nồng độ, khối lượng, % mol Fe^{3+} pha tạp đến dung lượng hấp phụ ion Mn^{2+} . Kết quả cho thấy, vật liệu IDZ có khả năng hấp phụ tốt đối với ion Mn^{2+} .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. F.Giovannelli, A. Ngo Ndimba, P. DiaZ-Chao, M. Motelica-Heino, P.I. Raynal, C. Autret, F. Delorme(2014), *"Synthesis of Al- doped ZnO nanoparticles by aqueous coprecipitation"*, Powder Technology, 262, 203-208.

2. C.Aydın, M.S.AbdEl-sadek, Kaibo Zheng, I.S. Yahia, F. Yakuphanoglu (2013), "Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via solgel calcination technique", Optics & Laser Technology, 48, 447-452.

3. J. Han, P.Q. Mantas, A.M.R.Senos (2000), "Grain growth in Mn- doped ZnO", Journal of the European Ceramic Society, 20, pp. 2753- 2758.

4. Liu Yanmei, Wang Tao, Sun Xia Fang Qingqing, Lv Qingrong, Song Xueping, Sun Zaoqi, (2011) *Structural and photoluminescent properties of Ni doped ZnO nanorod arays prepared by hydrothermal method, Applied suface Science*, 257, 6540-6545.

5. Nguyễn Thị Tố Loan, Phạm Thu Hường, Vũ Thị Lụa (2012), "Nghiên cứu tổng hợp oxit nano ZnO và thử hoạt tính quang xúc tác phân hủy xanh metylen", Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Tập 100, số 12, tr 147-151.

6. C. N. R. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham (2004), "*The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*", Wileyvch Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim.