

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT
VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY METHYLEN XANH
CỦA NANO SPINEL CoFe_2O_4 PHA TẠP La^{3+}**

Đến tòa soạn 20-11-2019

Nguyễn Thị Tố Loan, Đào Thị Thu Hoài, 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, PROPERTY
AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY FOR DEGRADATION
OF METHYLEN BLUE OF LA-DOPED COFe_2O_4 NANOPARTICLES**

$\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0 \div 0.1$) nanoparticles have been prepared by a solution combustion method using urea as fuel. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy. The XRD results showed that the single-phase La^{3+} substituted cobalt ferrite nanoparticles exhibit partially inverse spinel structure with the crystallite size of 10–17 nm, which was also confirmed by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The effects of La substitution on the magnetic properties were investigated by vibrating sample magnetometer methods. The magnetic measurements show that the saturation magnetization (M_s) decreases from $x = 0$ to $x = 0.07$, due to because of the decrease in the total moments with the La^{3+} substitution. Moreover, the photocatalytic activity of doped samples increased via the increasing of La concentration, which was investigated using methylene blue dye under visible lights.

Keyword: Spinel, La-doped CoFe_2O_4 , solution combustion, photocatalytic activity, methylene blue

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu spinel ferit với công thức chung là MFe_2O_4 (M là các ion kim loại như Zn, Co, Mn, Cu...) được biết đến nhiều do tính chất điện, quang và từ của chúng, nhất là khi có kích thước nanomet [1]. Khi được pha tạp các ion vào mạng tinh thể, nhiều tính chất lý, hóa của ferit được tăng cường cho các ứng dụng như làm chất quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm [2,3], làm tác nhân kháng khuẩn [4,5], vật liệu lưu trữ năng lượng điện [6]...Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, sự pha tạp ion kim loại làm ảnh hưởng đến cấu trúc, tính chất quang, điện và từ [7-9] của các ferit. Trong số

các spinel ferit, CoFe_2O_4 là vật liệu có tính cứng vừa phải, độ từ bão hòa cao, nhiệt độ Curie cao và có tính ổn định hóa học lớn [1,7,10]. Ảnh hưởng của một số ion như La^{3+} [6,11], Eu^{3+} [7], Zn^{2+} [2]...đến tính chất của CoFe_2O_4 đã được đề cập tới. Trong nghiên cứu này, chúng tôi công bố kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của ion La^{3+} đến cấu trúc, tính chất từ và hoạt tính quang xúc tác phân hủy metylen xanh của CoFe_2O_4 tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy dung dịch, sử dụng chất nền là ure.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu nano $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0\div0,1$) bằng phương pháp đốt chảy dung dịch

Cân chính xác một lượng ure hòa tan vào nước, thêm vào đó các lượng $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thích hợp. Các hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ ở 70°C trong 4 giờ [10]. Sấy khô và nung các mẫu trên ở 600°C trong 3 giờ thu được các vật liệu $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07$ và $0,1$) và được kí hiệu lần lượt là LCF0, LCF1, LCF3, LCF5, LCF7, LCF10.

2.2. Xác định các đặc trưng của vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu được đo trên máy D8 ADVANCE Brucker của Đức với $\lambda = 0,15406$ nm ở nhiệt độ phòng, góc quét $2\theta = 20\div70^\circ$, bước nhảy $0,030^\circ/\text{s}$, điện áp 30KV, cường độ ống phát $0,03\text{A}$. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM) của các mẫu được đo trên máy JEOL 6490 JED 2300 (Nhật Bản) và JEOL-JEM-1010 (Nhật Bản). Phổ tán xạ năng lượng tia X của các mẫu được đo trên máy EMAX Energy (Anh). Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) của các mẫu được đo trên máy U – 4100 (Hitachi, Nhật Bản). Đường cong từ trễ của mẫu được đo trên hệ từ kế mẫu rung (VSM).

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

Chuẩn bị các bình tam giác 250 mL thêm vào đó 100 mL dung dịch metylen xanh 10 mg/L. Đối với bình 1, thêm 1 mL H_2O_2 rồi chiếu sáng bằng đèn compac (P = 40W).

Đối với bình 2, thêm 50 mg vật liệu LCF0, 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 được chiếu sáng bằng đèn compac. Cứ sau 30 phút, trích mẫu dung dịch, li tâm lọc bỏ chất rắn, đo độ hấp thụ quang.

Thêm 50 mg mỗi vật liệu LCF0÷LCF10 lần lượt vào các bình 3÷8. Khuấy các mẫu ở nhiệt độ phòng trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ rồi trích mẫu, đem li tâm lọc bỏ chất rắn, đo độ hấp thụ quang. Thêm 1mL

H_2O_2 30% vào phần mẫu còn lại, chiếu sáng bằng đèn compac và khuấy tiếp trong thời gian 300 phút. Cứ sau 30 phút, trích mẫu dung dịch, li tâm lọc bỏ chất rắn, đo độ hấp thụ quang. Độ hấp thụ quang của các mẫu đo ở bước sóng từ $400 \div 800$ nm.

Từ giá trị độ hấp thụ quang cực đại, dựa vào đường chuẩn để tính nồng độ metylen xanh tương ứng. Hiệu suất phân hủy của MB được xác định bằng công thức sau:

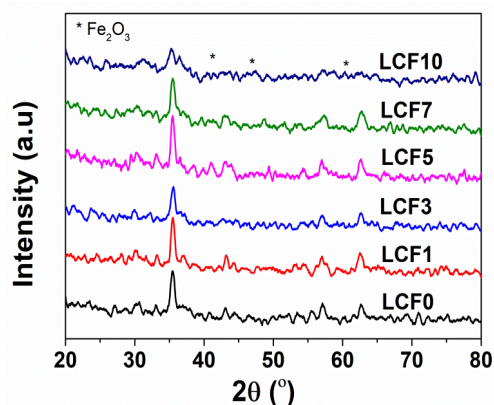
$$H\% = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\%$$

Trong đó: C_o là nồng độ của MB sau khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L). C_t là nồng độ của MB tại thời điểm t (mg/L).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Một số đặc trưng của các mẫu vật liệu

Giản đồ XRD được chỉ ra ở hình 1 cho thấy, các mẫu từ LCF0÷LCF7 đều xuất hiện đơn pha của CoFe_2O_4 với các peak đặc trưng của góc 2θ tương ứng là $30,28^\circ$; $35,0^\circ$; $37,0^\circ$; $42,7^\circ$; $53,2^\circ$; $56,2^\circ$; ứng với thanh chuẩn số 002-1045[10]. Mẫu LCF10 ngoài pha của CoFe_2O_4 còn xuất hiện pha của Fe_2O_3 . Kích thước tinh thể của các mẫu từ LCF1÷LCF10 đều nhỏ hơn so với mẫu LCF0 (bảng 1). Hiện tượng này cũng được quan sát thấy trong trường hợp CoFe_2O_4 pha tạp La^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel [12].



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu LCF0÷LCF10 khi nung ở 600°C

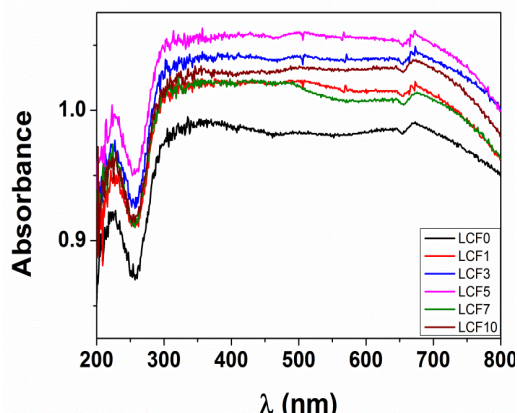
Bảng 1. Kích thước tinh thể (r) và giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) của mẫu LCF0÷LCF10 nung ở 600°C

Tên mẫu	LCF0	LCF1	LCF3	LCF5	LCF7	LCF10
r (nm)	17	13	12	13	11	10
E_g (eV)	1,21	1,06	1,01	0,96	0,90	0,85

Phổ DRS (hình 2) cho thấy, các mẫu LCF0÷LCF10 đều hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến. Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu được xác định bằng phương trình Wood-Tauc [13]:

$$\alpha \cdot h\nu = A (h\nu - E_g)^n$$

Trong đó: α là độ hấp thụ quang; $h\nu$ là năng lượng của photon; A là hằng số; E_g là năng lượng vùng cấm; n là hằng số và $n=2$ đối với chất bán dẫn thẳng.

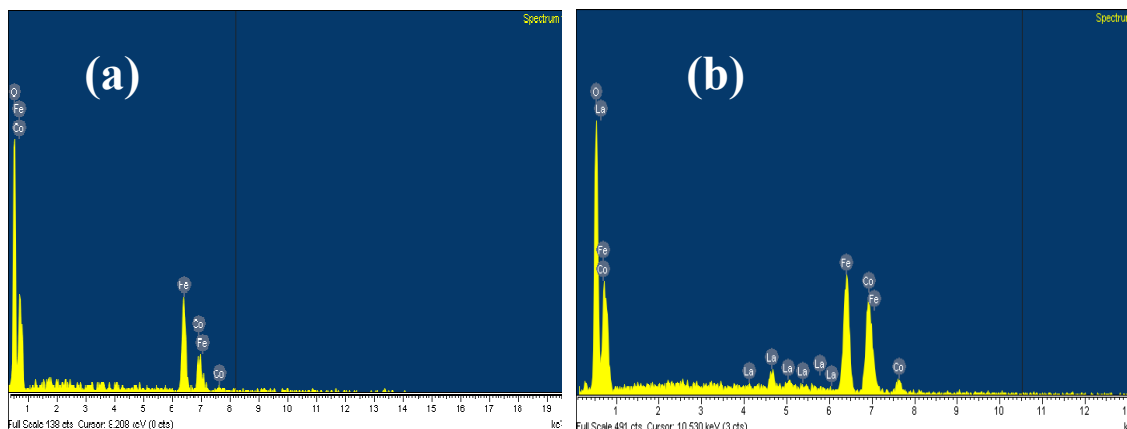


Hình 2. Phổ DRS của mẫu LCF0 ÷ LCF10

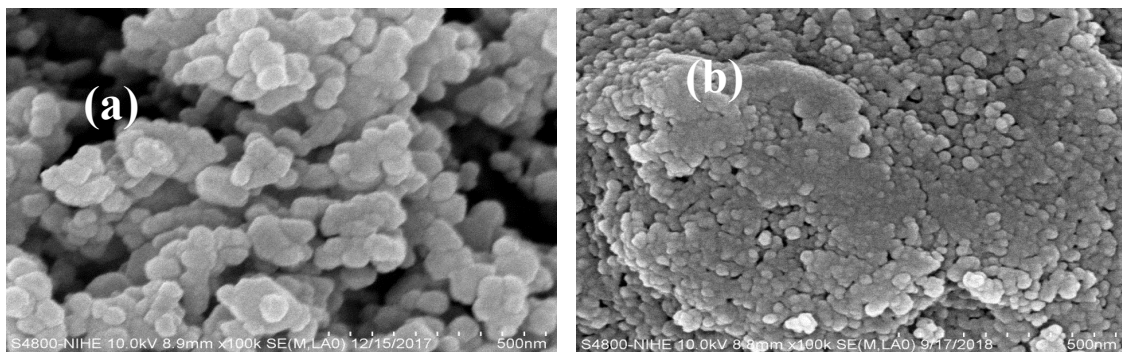
Kết quả cho thấy, giá trị năng lượng vùng cấm của mẫu LCF0÷LCF10 giảm dần (bảng 1). Mẫu LCF10 có năng lượng vùng cấm là nhỏ nhất.

Phổ EDX của vật liệu LCF0 và LCF7 được chỉ ra ở hình 3. Từ hình 3 cho thấy, trong cả hai mẫu đều xuất hiện các pic đặc trưng của Co, Fe, O và nguyên tố La trong mẫu LCF7, ngoài ra không có pic của nguyên tố khác. Điều này chứng tỏ mẫu thu được là tinh khiết. Hàm lượng % của La trong mẫu LCF7 (4,04%) tương đối phù hợp với giá trị tính theo lý thuyết (5,18%).

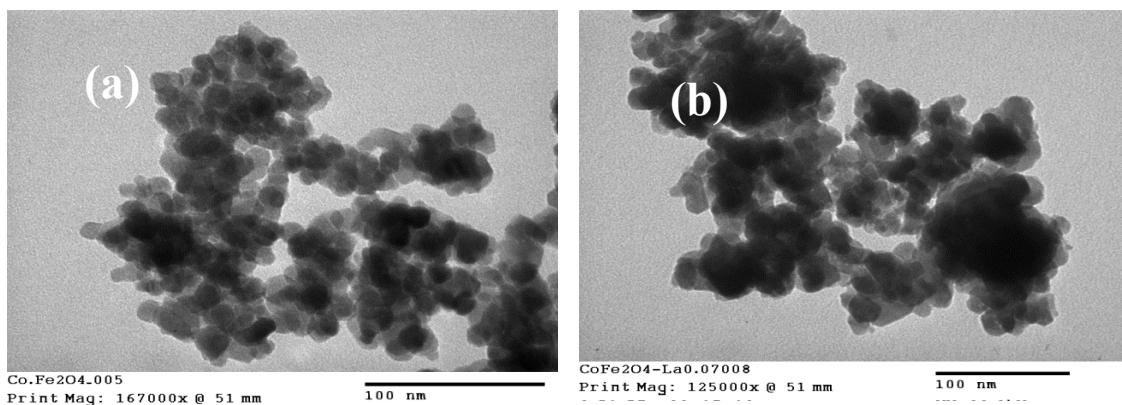
Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) (hình 4) và truyền qua (TEM) (hình 5) của mẫu LCF0 và LCF7 khi nung ở 600°C cho thấy, các hạt nano thu được đều có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều. Như vậy, sự pha tạp La^{3+} không làm thay đổi hình thái học của $CoFe_2O_4$. Tuy nhiên, kích thước hạt của mẫu LCF7 nhỏ hơn so với mẫu LCF0. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ giản đồ XRD.



Hình 3. Phổ EDX của mẫu LCF0 (a) và LCF7 (b)



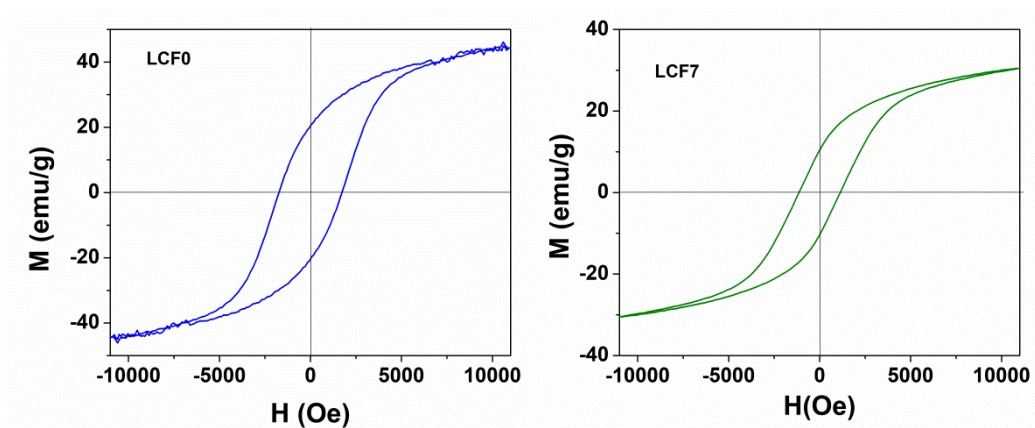
Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu LCF0 (a) và LCF7 (b)



Hình 5. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu LCF0 (a) và LCF7 (b)

Đường cong từ trễ của mẫu LCF0 và LCF7 được chỉ ra ở hình 6. Kết quả cho thấy, giá trị độ bão hòa từ (M_s), độ từ dư (M_r) và lực kháng từ (H_c) của mẫu LCF7 đều nhỏ hơn mẫu LCF0 (bảng 2). Sự pha tạp La^{3+} có lẽ ảnh hưởng đến

sự phân bố ion trong mạng tinh thể và làm biến đổi từ tính của CoFe_2O_4 [14]. Vật liệu LCF0 và LCF7 đều thuộc loại vật liệu từ cứng và có thể dễ dàng tách ra khỏi dung dịch sau phản ứng [14,15].



Hình 6. Đường cong từ trễ của mẫu LCF0 và LCF7

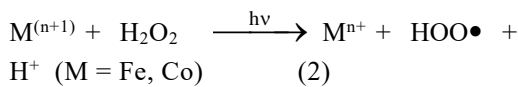
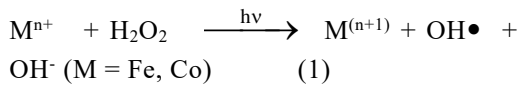
Bảng 2. Độ bão hòa từ (M_s), độ từ dư (M_r) và lực kháng từ (H_c) của mẫu LCF0 và LCF7

Mẫu	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
LCF0	44,4	20,74	1683,84
LCF7	30,48	10,23	1155,96

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

Đồ thị $(C/C_0) \times 100$ theo thời gian t (phút) của dung dịch metylen xanh trong các điều kiện khác nhau được đưa ra ở hình 7. Kết quả cho thấy, H_2O_2 cũng có khả năng phân hủy MB, sau 300 phút, hiệu suất phân hủy MB đạt 25,02%. Khi được chiếu sáng và chỉ có mặt vật liệu LCF0, 17,74% MB bị phân hủy (hình 7a). Khi có mặt đồng thời của H_2O_2 và chất xúc tác (hình 7b), hiệu suất phân hủy MB của các mẫu từ LCF0÷LCF7 tăng từ 45,36÷77,6% và giảm xuống 73,4% đối ở mẫu LCF10 sau 300 phút chiếu sáng.

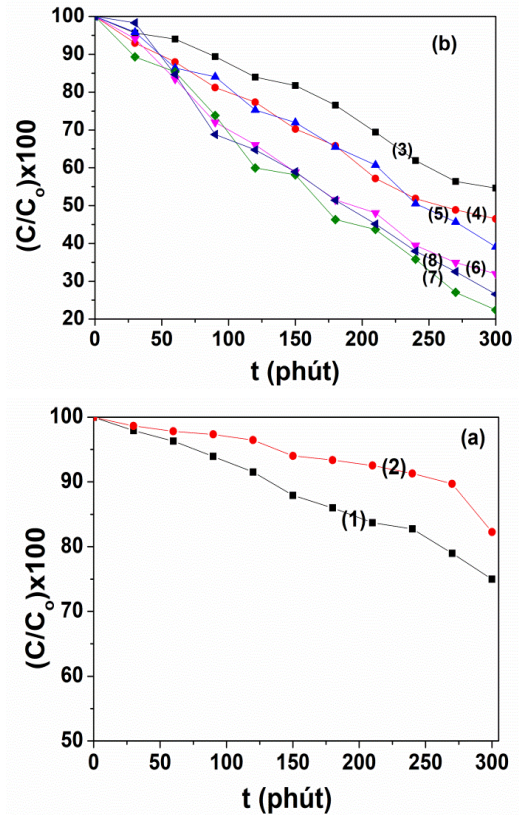
Theo các tác giả [16], khi hệ được chiếu sáng thích hợp, với sự có mặt của H_2O_2 và ferit phản ứng phân hủy hợp chất hữu cơ diễn ra theo cơ chế photo-Fenton. Các cation ($M=Fe, Co$) có mặt trong $CoFe_2O_4$ với sự có mặt H_2O_2 (là chất oxy hóa) xảy ra phản ứng Fenton theo các phản ứng sau:



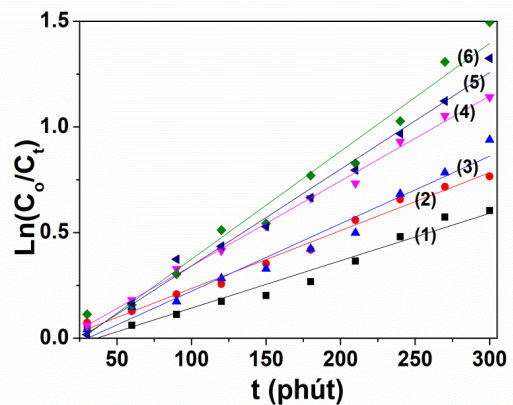
$OH\bullet$ là nhân tố chính trong quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ. Do vòng $Fe(II,III)$ và $Co(II,III)$ nên tính bền của hệ ferit được tồn tại trong suốt quá trình phân hủy và các tác nhân $OH\bullet$ được tiếp tục tạo ra.

Theo tác giả [6], La^{3+} không tham gia vào quá trình photo-Fenton. Tuy nhiên, do ion La^{3+} có bán kính ion (1,216 Å) lớn hơn của ion Fe^{3+} (0,65 Å) nên chúng sẽ thay thế một phần ion

Fe^{3+} trong các lỗ trống bát diện, làm thay đổi hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.



Hình 7. Đồ thị $(C/C_0) \times 100$ theo thời gian khi chỉ có mặt H_2O_2 (1), LCF0 (2) và khi có mặt đồng thời H_2O_2 và LCF0 ÷ LCF10 (3-8)



Hình 8. Sự phụ thuộc $\ln(C/C_0)$ vào thời gian t khi có mặt đồng thời H_2O_2 và LCF0 (1), LCF1 (2), LCF3 (3), LCF4 (4), LCF7 (5) và LCF10 (6)

Để xác định yếu tố động học của phản ứng, chúng tôi tiến hành tính đại lượng $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian và đưa ra ở hình 8. Kết quả cho thấy, sự phụ thuộc $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian khi có mặt vật liệu LCF0 ÷ LCF10 tuân theo phương trình đường thẳng với hệ số hồi qui cao. Điều này chứng tỏ phản ứng phân hủy MB trên xúc tác LCF0 ÷ LCF10 tuân theo phương trình động học bậc 1. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả [16].

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được các vật liệu LCF0÷LCF10 bằng phương pháp đốt cháy dung dịch với chất nền là ure. Các mẫu LCF0÷LCF7 khi nung ở 600°C đều thu được đơn pha của CoFe_2O_4 . Kích thước tinh thể của các mẫu LCF1 ÷ LCF10 đều nhỏ hơn so với mẫu LCF0. Đã xác định được sự có mặt của các nguyên tố Co, O, Fe và La trong các mẫu LCF0 và LCF7. Các mẫu thu được là tinh khiết. Các hạt oxit của mẫu LCF0 và LCF7 đều có dạng hình cầu, phân bố

khá đồng đều. Khi pha tạp La^{3+} hình thái học của CoFe_2O_4 không thay đổi nhưng kích thước hạt của mẫu LCF7 nhỏ hơn so với mẫu LCF0.

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến hiệu suất phân hủy metylen xanh. Khi có mặt đồng thời H_2O_2 , các vật liệu LCF0÷LCF7 và được chiếu sáng 300 phút, hiệu suất phân hủy MB tăng từ 45,36 đến 77,6% và giảm xuống 73,4% với mẫu LCF10. Phản ứng phân hủy MB trên các hệ xúc tác tuân theo phương trình động học bậc 1.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tetiana Tatarchuk, Mohamed Bououdina, Wojciech Macyk, Olexander Shyichuk, Natalia Paliychuk, Ivan Yaremiy, Basma Al-Najar, Michał PaciaStructural (2017), “Optical, and Magnetic Properties of Zn-Doped CoFe_2O_4 Nanoparticles”, *Nanoscale Research Letters*, 12, 141, DOI 10.1186.
2. 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(1), 540-548.

3. 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.

4. Jesudoss SK, Vijaya JJ, Kennedy LJ et al (2016), “Studies on the efficient dual performance of $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel nanoparticles in photodegradation and antibacterial activity”, *J Photochem Photobiol B*, 165, 121-132.

5. Keziban Atacan, Münteha Özacar, Mahmut Özacar (2018), “Investigation of antibacterial properties of novel papain immobilized on tannic acid modified $\text{Ag}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 720-731.

6. Rajendran Indhrajothi, Ignacimuthu Prakash, Manne Venkateswarluc and Nallani Satyanarayana (2015), “Lanthanum ion (La^{3+}) substituted CoFe_2O_4 anode material for lithium ion battery applications”, *Royal Society of Chemistry*, 89, 68-78.

7. M.A. Almessiere, Y. Slimani, A.D. Korkmaz, N. Taskhandi, M. Sertkol, A. Baykal, Sagar E. Shirsath, İ. Ercan, B. Özçelik (2019), “Sonochemical synthesis of Eu^{3+} substituted CoFe_2O_4 nanoparticles and their structural, optical and magnetic properties”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 58, 104621.

8. V. Manikandan, Juliano C. Denardin, S. Vigniselvan, R.S. Mane (2018), “Structural, dielectric and enhanced soft magnetic properties of lithium (Li) substituted nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles”, *Journal of*

Magnetism and Magnetic Materials, 465, 634-639.

9. Ljubica Andjelković, Marija Šuljagić, Mladen Lakić, Dejan Jeremić, Predrag Vulić, Aleksandar S. Nikolić (2018), "A study of the structural and morphological properties of Ni-ferrite, Zn-ferrite and Ni-Zn-ferrites functionalized with starch", *Ceramics International*, 44(12), 14163-14168.

10. Ali Maleki, Nazanin Hosseini, AliReza Taherizadeh (2018), "Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the glycine-nitrate process", *Ceramics International*, 44(7), 8576-8581.

11. Rimi Sharma, S. Bansal, Sonal Singhal (2016), "Augmenting the catalytic activity of CoFe_2O_4 by substituting rare-earth cations into the spinel structure", *RSC Advances*, 6, 71676-71691.

12. M.A. Khana, M.J. Rehman, K. Mahmood, I. Ali, M.N. Akhtar, G. Murtazae, I. Shakirf and M.F. Warsi (2015), "Augmenting the catalytic activity of CoFe_2O_4 by substituting rare earth cations into the spinel structure", *Ceram. Int.*, 41, 2286-2293.

13. 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.

14. Aiman Zubair, Adeel Hussain Chughtai, Muhammad Naeem Ashiq (2017), "Structural, morphological and magnetic properties of Eu-doped CoFe_2O_4 nano-ferrites", *Results in Physics*, 7, 3203-3208

15. C.H. Chiaa, S. Zakariaa, M. Yusoff, S.C. Goh, C.Y. Haw, Sh. Ahmadi, N.M. Huang, H.N. Limc (2010), "Size and crystallinity-dependent magnetic properties of CoFe_2O_4 nanocrystals", *Ceramics International*, 36, 605-609.

16. Rajan Babu D, Venkatesan K. (2017), "Synthesis of nanophasic CoFe_2O_4 powder by self-igniting solution combustion method using mix up fuels", *Journal of Crystal Growth*, 467, 184-197.