

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP NANO ZnFe_2O_4 BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL CITRATE ỨNG DỤNG LÀM XÚC TÁC PHÂN HUỖ CHẤT MÀU HỮU CƠ DƯỚI BỨC XẠ MẶT TRỜI

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Lê Hải Đăng¹, Trần Đức Anh¹, Vũ Việt Doanh^{2*}

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Khoa Dược, Trường Đại học Kinh doanh và Công nghệ Hà Nội

*E-mail: vuvietdoanh.hnue@gmail.com

SUMMARY

STUDY ON SYNTHESIS OF NANO ZnFe_2O_4 BY SOL-GEL CITRATE METHOD APPLIED AS A CATALYST TO DECOMPOSE ORGANIC PIGMENTS UNDER SOLAR RADIATION

In this study, nano spinel ZnFe_2O_4 was synthesized by the sol-gel citrate method. The structural, morphological, optical, and photocatalytic properties of ZnFe_2O_4 were studied. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the ZnFe_2O_4 powder was polycrystalline in nature. Scanning electron microscopy (SEM) images confirmed that the synthesized particles were nanoparticles with sizes ranging from 25 to 30 nm. The band gap energy (E_g) of ZnFe_2O_4 was determined to be 1.93 eV at room temperature. ZnFe_2O_4 exhibited the ability to absorb visible light and functioned as an efficient photocatalyst for the degradation of methylene blue. Moreover, the material demonstrated good reusability and could be easily recovered using an external magnetic field.

Keywords: Spinel ZnFe_2O_4 , sol-gel citrate, methylene blue, photocatalytic activity.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, quang xúc tác trên cơ sở sử dụng các oxide bán dẫn được biết đến như là một công nghệ xanh trong xử lý nước ô nhiễm chất màu hữu cơ [1]. Vật liệu từ tính có cấu trúc spinel ZnFe_2O_4 với ưu điểm nổi bật như vùng cấm hẹp ($\sim 1,9$ eV), khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng vùng khả kiến, độ ổn định cao, thân thiện với môi trường, đa dạng phương pháp tổng hợp và chi phí thấp đã được chứng minh có hiệu quả trong ứng dụng quang xúc tác dị thể phân huỷ chất màu hữu cơ [2-9]. Ngoài ra, nhờ có từ tính nên ZnFe_2O_4 có thể được thu hồi

bằng từ trường ngoài và tái sử dụng [2]. Hơn thế nữa, các hạt từ tính ZnFe_2O_4 cũng có hoạt tính giống như peroxidase nội tại, có thể phản ứng với H_2O_2 để tạo ra gốc tự do $\cdot\text{OH}$, từ đó nâng cao hiệu suất xử lý chất màu hữu cơ [9-11]. Hiện nay, một số phương pháp được sử dụng để tổng hợp ZnFe_2O_4 bao gồm: đồng kết tủa, thủy nhiệt, sol-gel, vi nhũ tương, dung môi nhiệt [10, 12] và phương pháp hóa học xanh sử dụng chiết xuất từ thực vật [13-15].

Trong bài báo này, hạt nano spinel ZnFe_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel citrate và nghiên cứu hoạt

tính quang xúc tác phân hủy chất màu methylene blue dưới bức xạ mặt trời, trong điều kiện có mặt H_2O_2 .

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

Hoà tan hỗn hợp gồm 14,54 gam iron(III) nitrate nonahydrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), 5,26 gam zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) và 34,02 gam citric acid monohydrate ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) trong dung dịch chứa 20 mL nước cất và 30 mL ethylene glycol ($C_2H_6O_2$). Hỗn hợp được gia nhiệt lên $80^\circ C$ và khuấy liên tục với tốc độ 400 vòng/phút trong 3,0 giờ đến khi thu được gel. Lấy một lượng nhỏ mẫu gel để phân tích nhiệt, phần còn lại sấy ở $120^\circ C$ trong 12 giờ để loại bỏ dung môi, thu được xerogel. Trên cơ sở phép phân tích nhiệt, mẫu xerogel được nghiền và nung ở nhiệt độ thích hợp trong môi trường không khí với tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$ để tạo ra sản phẩm $ZnFe_2O_4$.

2.2. Xác định đặc trưng cấu trúc và tính chất

Nhiệt độ nung được xác định dựa vào kết quả phân tích nhiệt (TGA/DTA) trên máy DTG-60H-Shimadzu. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên máy D8Advance, $K_\alpha(Cu)$, $\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$ với góc quay $2\theta = 10^\circ$ đến 70° . Phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR) được ghi trên thiết bị quang phổ hồng ngoại biến đổi Nicolet iS10. Hình thái học và thành phần hoá học được xác định bằng thiết bị SEM S-4800. Năng lượng vùng cấm (E_g) được xác định bằng phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến (DRS: UV-Vis) sử dụng thiết bị Jasco-V670. Tính chất từ của vật liệu được xác định bởi hệ đo từ kế mẫu rung Microsance EZ9.

2.3. Thử hoạt tính quang xúc tác

Điều kiện thử hoạt tính quang xúc tác của

các ngày thí nghiệm được tiến hành dưới ánh sáng tự nhiên trong khung giờ $11 \div 14h$, nhiệt độ $28 \div 30$, độ ẩm $33 \div 35\%$, chỉ số tia UV $7 \div 8$, mật độ mây che phủ $37 \div 52\%$.

Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng xúc tác $ZnFe_2O_4$: Thực hiện lần lượt với các cốc chứa 0, 50, 100 và 150 mg mẫu và 100 mL methylene blue (kí hiệu là MB) nồng độ 10 mg/L, khuấy hỗn hợp trong bóng tối 30 phút với tốc độ 200 vòng/phút để đạt cân bằng hấp phụ. Tiếp tục khuấy và phơi hệ phản ứng dưới ánh sáng mặt trời, cứ sau 30 phút lấy ra 4 mL đem li tâm, loại bỏ chất rắn và lấy dung dịch đem đo quang ở bước sóng 664 nm để xác định nồng độ MB còn lại.

Khảo sát ảnh hưởng của sự có mặt H_2O_2 : Chuẩn bị 4 cốc chứa 100 mL dung dịch MB nồng độ 10 mg/L và 100 mg mẫu $ZnFe_2O_4$, khuấy trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Thêm tiếp lần lượt 0 mL 0,05; 0,10 hoặc 0,15 mL H_2O_2 30 %. Hỗn hợp được khuấy với tốc độ 200 vòng/phút và phơi dưới ánh sáng mặt trời, cứ sau 30 phút lấy 4 mL đem li tâm, loại bỏ chất rắn, lấy dung dịch đem đo quang ở bước sóng 664nm để xác định nồng độ MB còn lại.

Hiệu suất phân hủy MB được tính theo công thức:

$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (1)$$

Xác định hằng số tốc độ của phản ứng theo phương trình giả động học bậc 1.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = \ln \frac{A_0}{A_t} = k \cdot t \quad (2)$$

Trong đó: C_0 (mg/L) là nồng độ của dung dịch MB ban đầu ứng với giá trị mật độ quang A_0 ; C_t (mg/L) là nồng độ của dung dịch MB tại thời điểm t phút ứng với giá trị mật độ quang A_t .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc và tính chất của vật liệu

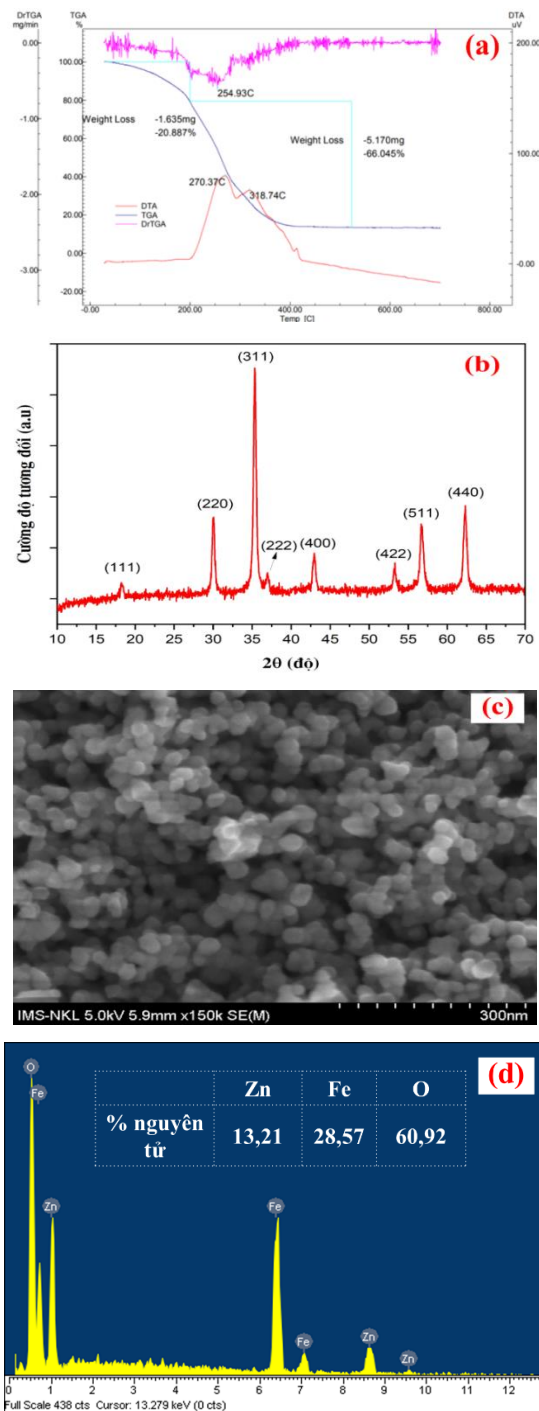
Hình 1a là giản đồ phân tích nhiệt TGA/DTA của mẫu gel ZnFe_2O_4 , đo từ nhiệt độ phòng đến 700°C và tốc độ gia nhiệt 10°C/phút . Quan sát đường TGA cho thấy sự giảm khối lượng trong 2 khoảng nhiệt độ $30 - 200^\circ\text{C}$ và $200 - 450^\circ\text{C}$. Theo đó, khoảng thứ nhất tương ứng với quá trình bay hơi của nước và dung môi hữu cơ đã sử dụng khi tổng hợp vật liệu, độ giảm khối lượng được xác định là 20,877%. Khoảng thứ hai có độ giảm khối lượng 66,045%, đồng thời trên đường DTA xuất hiện hai đỉnh cực đại tại $270,37^\circ\text{C}$ và $318,74^\circ\text{C}$, ứng với quá trình cháy và phân hủy gel. Khi nhiệt độ lớn hơn 450°C khối lượng mẫu gần như không thay đổi. Điều này cho phép dự đoán, ở nhiệt độ trên 450°C , sự hình thành tinh thể ZnFe_2O_4 sẽ thuận lợi. Từ kết quả phân tích nhiệt và bằng thực nghiệm, mẫu spinel ZnFe_2O_4 đã được tạo ra khi nung ủ xerogel ở 500°C trong 3 giờ.

Kết quả đo nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu sau nung ủ được đưa ra ở Hình 1b. Số liệu cho thấy, chế độ xử lý nhiệt là phù hợp nên đã thu được ZnFe_2O_4 đơn pha với cấu trúc ferit spinel như mong đợi, với sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440). Từ độ mở rộng nửa vạch phổ của đỉnh nhiễu xạ (311), tính được kích thước trung bình của tinh thể theo công thức Debye-Scherrer là $\approx 24\text{ nm}$.

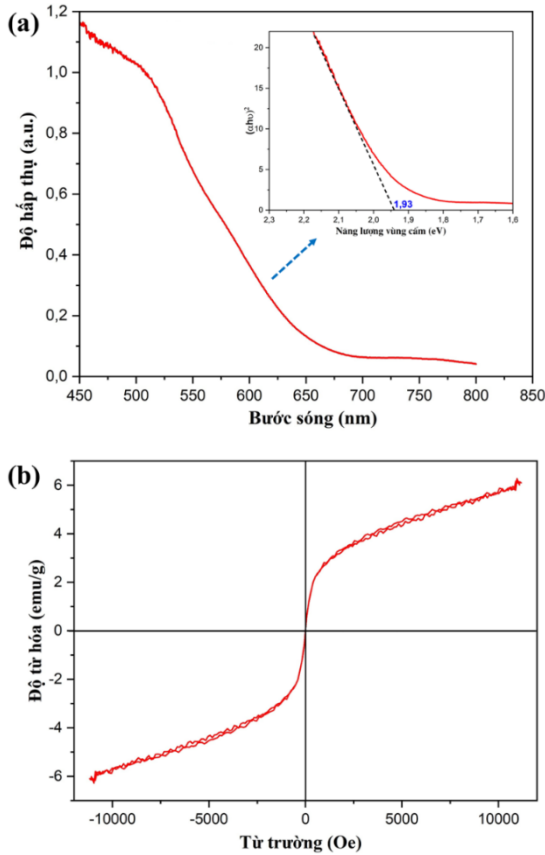
Hình 1c là ảnh SEM của mẫu vật liệu. Quan sát ảnh cho thấy các hạt được hình thành trong vật liệu có dạng tựa cầu, có kích thước từ 25 đến 30 nm, tương đối phù hợp với kết quả thu được từ phổ nhiễu xạ tia X.

Quan sát phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) ở Hình 1d thấy xuất hiện đầy đủ

các peak đặc trưng của các nguyên tố trong mẫu (Zn, Fe, O) và không thấy xuất hiện peak của nguyên tố lạ. Tỷ lệ mol giữa nguyên tố Zn và Fe phù hợp với tỉ lệ đã sử dụng khi tổng hợp.



Hình 1. Giản đồ phân tích nhiệt (a), giản đồ XRD (b), ảnh SEM (c) và phổ EDX (d) của mẫu ZnFe_2O_4



Hình 2. Phổ DRS: UV-Vis (a) và đường cong từ trễ (b) của mẫu ZnFe₂O₄

Hình 2a là kết quả phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại - khả kiến của các mẫu vật liệu. Giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) được tính theo công thức:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{max}} \quad (eV) \quad (3)$$

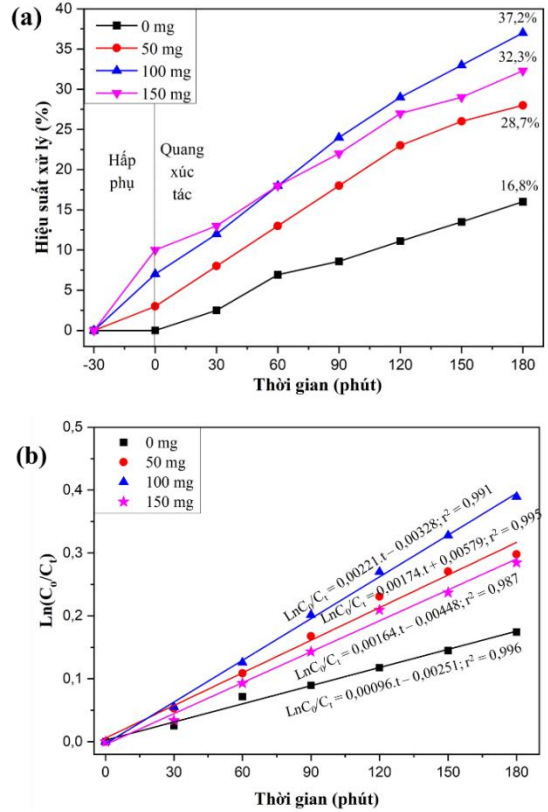
Trong đó λ_{max} là bước sóng hấp thụ cực đại của mẫu, được xác định từ giao điểm giữa đường tiếp tuyến với bờ hấp thụ và trục hoành.

Kết quả thu được E_g của mẫu là 1,93 eV. Như vậy, mẫu vật liệu ZnFe₂O₄ có khả năng hấp thụ bức xạ mặt trời để thực hiện phản ứng quang xúc tác.

Kết quả xác định tính chất từ của vật liệu ZnFe₂O₄ trong vùng từ trường ngoài -11 đến 11 kOe được đưa ra ở Hình 2b. Giá trị từ độ bão hòa M_s tại 300K của mẫu là 6 emu/g, phù hợp cho khả năng thu hồi xúc

tác bằng từ trường ngoài sau quá trình quang xúc tác.

3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu



Hình 3. Hiệu suất phân hủy MB (a) và phương trình động học (b), khi sử dụng lượng ZnFe₂O₄ khác nhau

Hình 3a là kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lượng xúc tác đến hiệu suất phân hủy MB. Khi tăng khối lượng xúc tác từ 0 đến 100 mg thì hiệu suất phân hủy MB sau 180 phút tăng từ 16,8% lên 37,2%. Như vậy, trong cùng điều kiện về nồng độ MB và thời gian phản ứng, khi khối lượng vật liệu tăng sẽ làm tăng số lượng tâm xúc tác, đồng thời dưới bức xạ mặt trời sẽ làm tăng số lượng hạt electron và lỗ trống (e^- và h^+) trên vật liệu, dẫn đến làm tăng tốc độ phản ứng sinh ra các gốc tự do $\cdot OH$, từ đó hiệu suất phân hủy MB tăng. Tuy nhiên, khi lượng vật liệu tăng từ 100 đến 150 mg, hiệu suất phân hủy MB giảm, chỉ còn 32,3%. Nguyên nhân có thể là khi

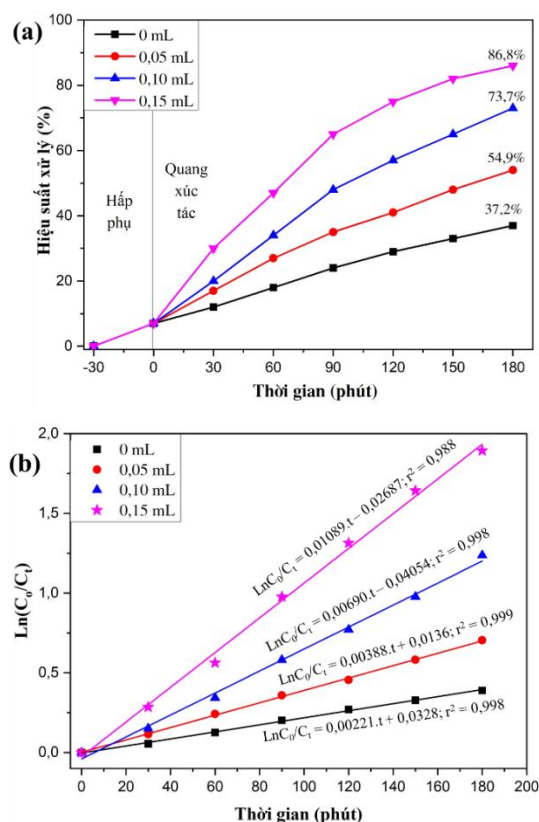
lượng xúc tác vượt ngưỡng nào đó sẽ cản trở sự hấp thụ bức xạ mặt trời của các tâm hoạt động trên vật liệu, làm cản trở hoạt động của tâm xúc tác, dẫn đến hiệu suất phản ứng phân hủy giảm.

Sự phụ thuộc của $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian khi lượng mẫu ZnFe_2O_4 khác nhau được thể hiện trong Hình 3b. Kết quả cho thấy sự tuyến tính giữa giá trị $\ln(C_0/C_t)$ và thời gian t , hệ số hồi quy $r^2 \approx 1$, chứng tỏ phản ứng phân hủy MB có chất xúc tác ZnFe_2O_4 đã tuân theo phương trình động học bậc nhất, tương tự kết quả nghiên cứu của Guangren Qian và cộng sự [4]. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng của mẫu ZnFe_2O_4 ứng với các khối lượng 0, 50, 100 và 150 mg lần lượt là 0,00096 phút⁻¹; 0,00174 phút⁻¹; 0,00221 phút⁻¹ và 0,00164 phút⁻¹. Khối lượng vật liệu ZnFe_2O_4 là 100 mg cho hiệu suất phân hủy và hằng số tốc độ cao hơn nên được chọn cho nghiên tiếp theo về ảnh hưởng của sự có mặt H_2O_2 .

Hiệu suất phân hủy MB khi chỉ sử dụng ZnFe_2O_4 trong nghiên cứu này vẫn còn thấp, một phần do thí nghiệm quang xúc tác được thực hiện dưới ánh sáng mặt trời tự nhiên có cường độ bức xạ không ổn định, đặc biệt chịu ảnh hưởng bởi mật độ mây che phủ. Bên cạnh đó, sự tái tổ hợp nhanh của các cặp electron - lỗ trống cũng làm giảm hiệu quả tạo gốc tự do. Vì vậy, để nâng cao hiệu suất quang xúc tác, H_2O_2 đã được bổ sung vào hệ quang xúc tác nhằm đóng vai trò chất nhận electron, góp phần hạn chế quá trình tái tổ hợp e^-/h^+ và tạo thêm gốc tự do $\cdot\text{OH}$.

Hiệu suất phân hủy MB sử dụng 100 mg ZnFe_2O_4 và lượng H_2O_2 khác nhau theo thời gian được biểu thị trên Hình 4a. Kết quả cho thấy, khi có H_2O_2 thì hiệu suất phân hủy cao hơn và tăng khi tăng thể tích H_2O_2 đã dùng. Khi tăng lượng H_2O_2 tức là tăng lượng chất sinh ra gốc tự do $\cdot\text{OH}$ theo cơ chế Fenton dị thể [7], gốc $\cdot\text{OH}$ là

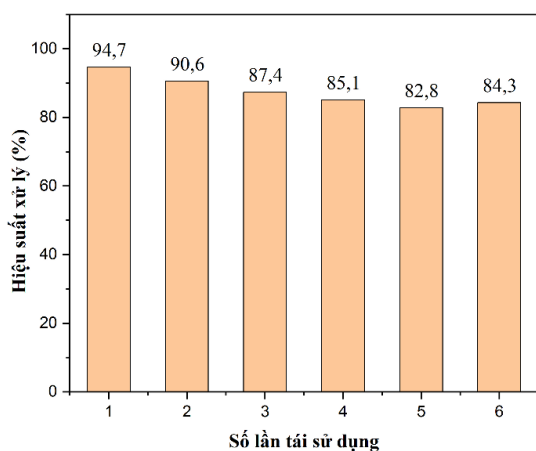
tác nhân phân hủy mạnh chất MB. Kết quả sau 180 phút, hiệu suất phân hủy 100 mL MB 10 mg/L của 100 mg ZnFe_2O_4 khi thêm 0 mL, 0,05 mL, 0,1 mL, 0,15 mL H_2O_2 lần lượt là 37,2%, 54,9%, 73,7%, 86,8%.



Hình 4. Hiệu suất phân hủy MB (a) và phương trình động học (b), khi sử dụng ZnFe_2O_4 và lượng H_2O_2 khác nhau

Phản ứng phân hủy MB khi sử dụng thêm H_2O_2 cũng tuân theo phương trình động học bậc nhất. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng lần lượt là 0,00221 phút⁻¹; 0,00388 phút⁻¹; 0,00690 phút⁻¹; 0,01089 phút⁻¹, tương ứng với thể tích H_2O_2 sử dụng là 0 mL; 0,05 mL; 0,1 mL; 0,15 mL H_2O_2 (Hình 4b).

Mẫu ZnFe_2O_4 sau khi sử dụng làm quang xúc tác đã được thu hồi bằng nam châm, sấy khô và tái sử dụng. Kết quả ở Hình 5 cho thấy, sau 5 lần thí nghiệm trong cùng điều kiện, hoạt tính quang xúc tác của mẫu ZnFe_2O_4 giảm nhưng không đáng kể.



Hình 5. Hiệu suất phân hủy MB khi sử dụng ZnFe_2O_4 và H_2O_2 trong 3 giờ sau 5 lần tái sử dụng

Với khả năng quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời, có thể tái sử dụng nhiều lần và dễ dàng thu hồi bằng từ trường ngoài, cùng với hiệu suất phân hủy MB được cải thiện khi kết hợp với H_2O_2 , vật liệu ZnFe_2O_4 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel citrate cho thấy tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong xử lý các chất màu hữu cơ.

4. KẾT LUẬN

Sử dụng phương pháp sol-gel citrate đã chế tạo thành công vật liệu ZnFe_2O_4 dạng bột. Các đặc trưng cơ bản của vật liệu đã được khảo sát. Vật liệu có cấu trúc spinel, các hạt nano dạng tựa cầu với kích thước khoảng 25-30 nm, tỷ lệ nguyên tố $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ phù hợp với tỉ lệ đưa vào khi tổng hợp vật liệu. Phổ DRS cho thấy vật liệu có khả năng hấp thụ mạnh bức xạ mặt trời, E_g là 1,93 eV.

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB dưới bức xạ mặt trời đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy thời gian, khối lượng mẫu và sự có mặt của H_2O_2 có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất phân hủy MB. Hiệu suất phân hủy 100 mL MB 10 mg/L đạt 86,8% khi sử dụng 100 mg ZnFe_2O_4 và 0,15 mL H_2O_2 . Quá trình phân hủy MB tuân theo phương trình động học bậc 1. Vật liệu ZnFe_2O_4 có từ tính nên có thể thu hồi bằng từ trường ngoài. Vật liệu

ZnFe_2O_4 có khả năng tái sử dụng nhiều lần.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kefeni K. K., Mamba B. B. (2020). Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment. *Sustainable Materials Technologies*, 23, e00140.
2. Oliveira T. P., Marques G. N., Castro M. A. M., Costa R. C. V., Rangel J. H. G., Rodrigues S. F., Dos Santos C. C., Oliveira M. M. (2020). Synthesis and photocatalytic investigation of ZnFe_2O_4 in the degradation of organic dyes under visible light. *Journal of Materials Research Technology*, 9(6), 15001-15015.
3. Cai C., Liu J., Zhang Z., Zheng Y., Zhang H. (2016). Visible light enhanced heterogeneous photo-degradation of Orange II by zinc ferrite (ZnFe_2O_4) catalyst with the assistance of persulfate. *Journal of Cleaner Production*, 165, 42-52.
4. Cao Z., Zhang J., Zhou J., Ruan X., Chen D., Liu J., Liu Q., Qian G. (2017). Electroplating sludge derived zinc-ferrite catalyst for the efficient photo-Fenton degradation of dye. *Journal of Environmental Management*, 193, 146-153.
5. Feng J., Zhang Z., Gao M., Gu M., Wang J., Zeng W., Lv Y., Ren Y., Fan Z. (2019). Effect of the solvents on the photocatalytic properties of ZnFe_2O_4 fabricated by solvothermal method. *Materials Chemistry Physics*, 223, 758-761.
6. Li R., Hu H., Ma Y., Liu X., Zhang L., Zhou S., Deng B., Lin H., Zhang H. (2020). Persulfate enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A over wasted batteries-derived ZnFe_2O_4 under visible light. *Journal of Cleaner Production*, 276, 124246.
7. Yadav N., Chaudhary L., Sakhare P.,

- Dongale T., Patil P., Sheikh A. (2018). Impact of collected sunlight on ZnFe₂O₄ nanoparticles for photocatalytic application. *Journal of Colloid Interface Science*, 527, 289-297.
8. Fu Y., Wang X. (2011). Magnetically separable ZnFe₂O₄-graphene catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(12), 7210-7218.
9. Leichtweis J., Welter N., Vieira Y., Storck T. R., Clasen B., Silvestri S., Carissimi E. (2023). Use of a new ZnFe₂O₄/biochar composite for degradation and ecotoxicity assessment of effluent containing methylene blue dye. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 440, 114676.
10. Ajormal F., Moradnia F., Taghavi Fardood S., Ramazani A. (2020). Zinc Ferrite Nanoparticles in Photo-Degradation of Dye: Mini-Review. *Journal of Chemical Reviews*, 2(2), 90-102.
11. Cao Y., Ren Y., Zhang J., Xie T., Lin Y. (2021). Activation of H₂O₂ by photo-generated electrons for enhanced visible light driven methylene blue degradation with ZnFe₂O₄/BiVO₄ heterojunction. *Optical Materials*, 121, 111637.
12. Munoz M., De Pedro Z. M., Casas J. A., Rodriguez J. J. (2015). Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 249-265.
13. Nguyen N. T. T., Nguyen T. T. T., Nguyen D. T. C., Van Tran T. (2023). Green synthesis of ZnFe₂O₄ nanoparticles using plant extracts and their applications: a review. *Science of The Total Environment*, 872, 162212.
14. Amani A. M., Danaie P., Vaez A., Gholizadeh R., Firuzyar T., Dehghani F., Mosleh-Shirazi S. (2022). Rutin precursor for the synthesis of superparamagnetic ZnFe₂O₄ nanoparticles: experimental and density functional theory. *Applied Physics A*, 128(8), 696.
15. Saridewi N., Utami D. J., Zulys A., Nurbayti S., Putri A. R., Kamal R. (2024). Utilization of Lidah mertua (*Sansevieria trifasciata*) extract for green synthesis of ZnFe₂O₄ nanoparticle as visible-light responsive photocatalyst for dye degradation. *Case Studies in Chemical Environmental Engineering*, 9, 100745.