

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA OXIT NANO MnFe_2O_4

Đến tòa soạn 23-1-2017

Nguyễn Thị Tố Loan

Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

Nguyễn Thị Thúy Hằng

Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp Thái Nguyên

SUMMARY

SYNTHESIS, STUDY ON STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND CATALYTIC PROPERTIES OF NANOPARTICLES MnFe_2O_4

Manganese ferrite nanoparticles (MnFe_2O_4) were prepared by solution combustion method using urea as fuel. The products were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Brunauer- Emmett-Teller (BET). The obtained results showed that the products have mesoporous structure with high surface area and nanocrystalline structure. The MnFe_2O_4 nanoparticle obtained by solution combustion method has the average particle size under 30 nm. The catalytic activities of MnFe_2O_4 nanoparticles were investigated using aqueous solution of methylene blue.

Keyword: MnFe_2O_4 , solution combustion method, catalytic, methylene blue.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, các vật liệu nano ferrit với cấu trúc spinel đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học do các tính chất lý thú của chúng. Các vật liệu này đã được sử dụng trong các sensor khí, thiết bị từ, lưu trữ năng lượng, làm vật liệu xúc tác...[0,0,0,0]. Công thức tổng quát của các ferrit có cấu trúc spinel là MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+} \dots$). Các spinel được chia thành spinel thuận, spinel nghịch đảo hoặc hỗn hợp tùy

thuộc vào sự phân bố của ion M^{2+} và Fe^{3+} trong các lỗ trống tứ diện và bát diện. MnFe_2O_4 là ferrit có cấu trúc spinel nghịch đảo, trong mỗi ô mạng cơ sở có chứa 8 cation Mn^{2+} nằm trong 8 hốc trống bát diện, còn 16 cation Fe^{3+} được phân đều vào các hốc tứ diện, hốc bát diện và được kí hiệu là $\text{Fe}^{3+}[\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ [0]. Có nhiều phương pháp đã được sử dụng để tổng hợp MnFe_2O_4 như sol-gel [0], đông kết tua [0,0], thủy nhiệt [0, 0], phân hủy nhiệt [0], đốt cháy [0]. Trong bài báo này, chúng tôi

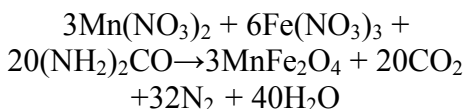
sử dụng phương pháp đốt cháy dung dịch với chất nền là ure để tổng hợp spinel MnFe_2O_4 và thử hoạt tính xúc tác phân hủy metylen xanh của nó.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu MnFe_2O_4 bằng phương pháp đốt cháy

Lấy 4,00 g ure hòa tan vào nước cất, thêm vào đó 0,02 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ và 0,01 mol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Hỗn hợp dung dịch thu được có pH = 3. Dung dịch được khuấy liên tục trên máy khuấy từ trong vòng 4 giờ ở 70°C. Sấy khô mẫu ở 70°C rồi nung ở nhiệt độ từ 500 ÷ 800°C thu được oxit MnFe_2O_4 [0].

Giả thiết phương trình phản ứng xảy ra như sau:



2.2. Xác định các đặc trưng của vật liệu

- Giảm đồ phân tích nhiệt của mẫu được ghi trên máy SETARAM với tốc độ nâng nhiệt là 5°C/ phút trong môi trường không khí từ 30 ÷ 800°C.

- Thành phần pha của mẫu được đo trên máy D8 ADVANCE Brucker của Đức ở nhiệt độ phòng với góc quét $2\theta = 20 \div 70^\circ$, bước nhảy 0,03°. Kích thước hạt 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 hạt trung bình (nm), λ là bước sóng K_α của anot Cu (0,15406 nm), β là độ rộng của pic 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 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).

2.3. Nghiên cứu khả năng xúc tác phân hủy metylen xanh của vật liệu

Chuẩn bị 2 bình tam giác 500 ml, thêm vào mỗi bình 200ml dung dịch metylen xanh (MB) nồng độ 10 mg/l (pH = 6). Thêm vào bình 1 30 ml dung dịch H_2O_2 30%. Ở bình 2 thêm vào 40 mg vật liệu MnFe_2O_4 , rồi lắc trong khoảng thời gian 20 phút cho đạt cân bằng hấp phụ. Thêm tiếp 30 ml dung dịch H_2O_2 30% vào bình 2. Các dung dịch trong hai bình được lắc ở nhiệt độ phòng (30°C) trong khoảng thời gian 420 phút. Sau mỗi khoảng thời gian khác nhau, dung dịch trong hai bình mẫu được trích ra đem đo độ hấp thụ quang ở bước sóng từ 200 ÷ 800 nm.

Hiệu suất phân hủy MB được tính bằng

$$\text{công thức sau: } H\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100\%$$

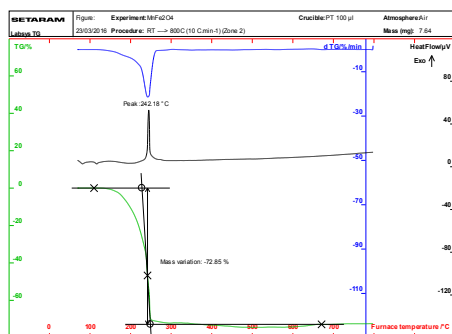
Trong đó: A_0 là độ hấp thụ quang của dung dịch MB lúc ban đầu đo ở bước sóng 664 nm. A_t là độ hấp thụ quang của dung dịch MB tại thời điểm t đo ở bước sóng 664 nm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu mẫu bằng phương pháp phân tích nhiệt

Giảm đồ phân tích nhiệt của mẫu (hình 1) cho thấy trên đường DSC có một hiệu ứng tỏa nhiệt mạnh ở 242°C và một hiệu ứng mất khối lượng lớn (72,85%) trên đường TGA. Chúng tôi cho rằng đã có sự cháy, phân hủy của các muối nitrat kim loại và ure tạo ra một số phân tử vô cơ như CO_2 , H_2O , N_2 ... Từ nhiệt độ 500°C trở đi khối lượng của mẫu hầu như không đổi.

Từ kết quả phân tích nhiệt, chúng tôi cho rằng để thu được MnFe_2O_4 tinh khiết phải nung ở nhiệt độ trên 500°C. Do đó chúng tôi tiến hành nung các mẫu ở các nhiệt độ từ 500 ÷ 800°C.

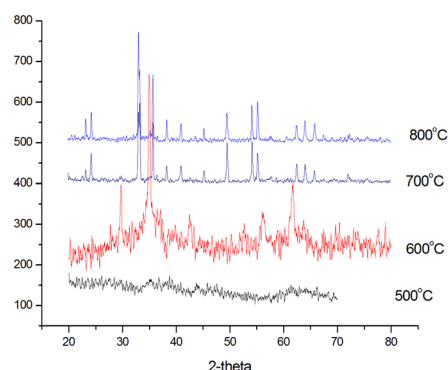


Hình 1: Giảm đồ phân tích nhiệt của mẫu $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-ure}$

3.2. Kết quả nghiên cứu vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen

Kết quả ghi giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu khi nung ở $500 \div 800^\circ\text{C}$ (hình 2) cho thấy, ở 500°C mẫu vẫn ở trạng thái vô định hình; khi tăng nhiệt độ lên 600°C thu được mẫu đơn pha của MnFe_2O_4 . Khi tăng nhiệt độ nung lên $700 \div 800^\circ\text{C}$, ngoài pha của MnFe_2O_4 còn xuất hiện pha của Mn_2O_3 , Fe_2O_3 . Để thu được MnFe_2O_4 chúng tôi chọn nhiệt độ nung thích hợp là 600°C . Kích thước tinh thể trung bình của oxit khi nung ở 600°C tính theo phương trình

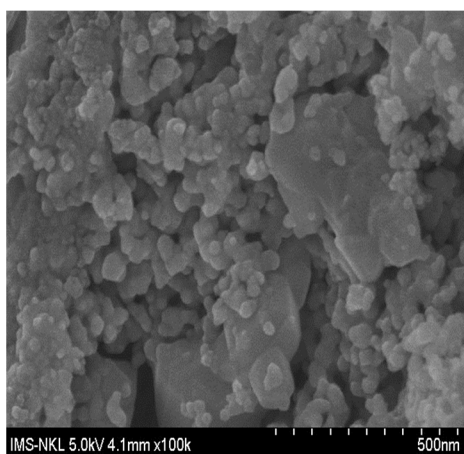
Scherre là 15 nm.



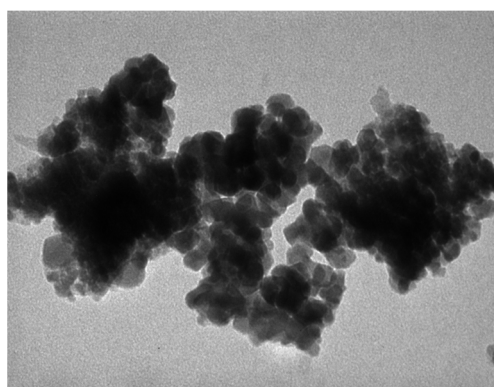
Hình 2: Giảm đồ XRD của mẫu MnFe_2O_4 khi nung ở nhiệt độ từ $500 \div 800^\circ\text{C}$

3.3. Kết quả xác định hình thái học và diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Kết quả chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM) của mẫu MnFe_2O_4 (hình 3) cho thấy, các hạt oxit thu được đều có hình cầu, phân bố khá đồng đều và có kích thước hạt trung bình ≤ 30 nm.



(a)



(b)

Hình 3: Ảnh SEM (a) và TEM (b) của mẫu MnFe_2O_4

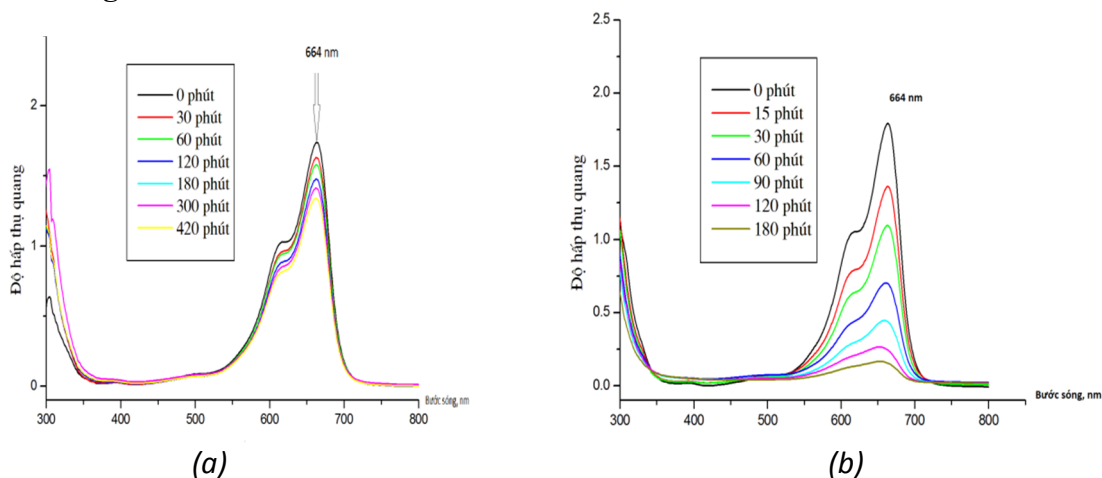
Diện tích bề mặt riêng của mẫu

MnFe_2O_4 đo được theo phương pháp

BET là $59 \text{ m}^2/\text{g}$. So với một số chất nền khác như ODH, CH [0], khi sử dụng ure

điều chế được spinel có diện tích bề mặt riêng cao hơn.

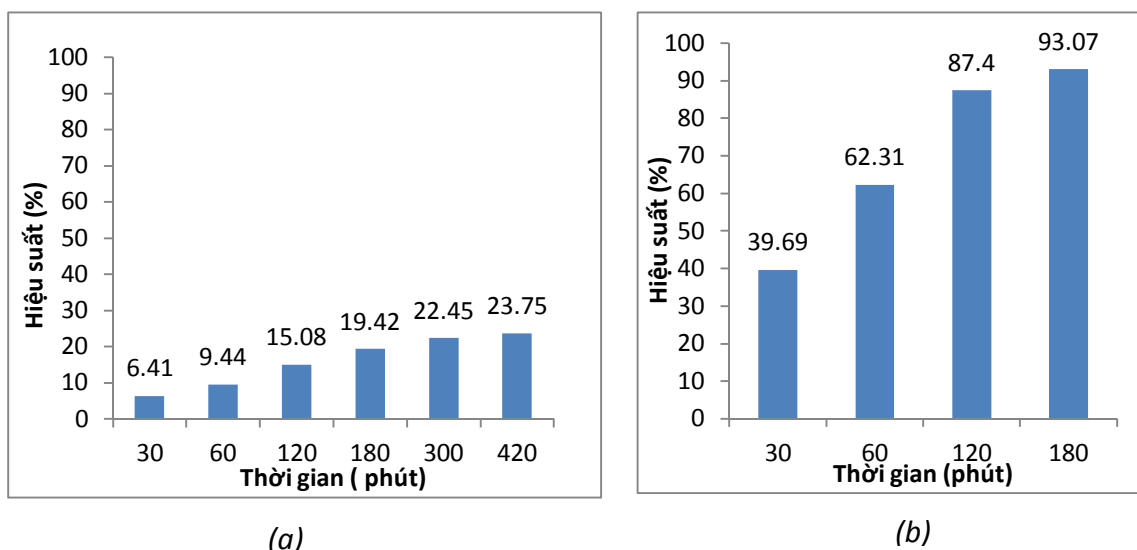
3.4. Kết quả nghiên cứu khả năng xúc tác của MnFe_2O_4 cho phản ứng phân hủy MB bằng H_2O_2



Hình 4: Phổ UV-Vis của sản phẩm phản ứng oxy hóa MB bởi H_2O_2 khi không có xúc tác (a) và khi có xúc tác MnFe_2O_4 (b) ở các thời gian khác nhau

Phổ Uv-Vis của sản phẩm oxy hóa MB ở nhiệt độ phòng trong trường hợp không có xúc tác (chỉ có H_2O_2) và có xúc tác MnFe_2O_4 được đưa ra ở

hình 4. Hiệu suất phân hủy MB khi chỉ có H_2O_2 ($\text{H}_1\%$) và khi có xúc tác MnFe_2O_4 ($\text{H}_2\%$) được chỉ ra ở hình 5.



Hình 5: Hiệu suất phân hủy MB trong trường hợp không có xúc tác (a) và khi có xúc tác MnFe_2O_4 (b) ở các thời gian khác nhau

Từ hình 4,5 cho thấy, khi có xúc tác làm cho phản ứng phân hủy MB bằng H_2O_2 xảy ra nhanh hơn rất nhiều so với trường hợp không có xúc tác. H_2O_2 (không có xúc tác) cũng có khả năng oxi hóa phân hủy MB nhưng rất chậm. Sau 7 giờ, hiệu suất phân hủy chỉ đạt 23,75%. Hiệu suất phân hủy MB lên tới 93,07% sau 3 giờ khi có mặt $MnFe_2O_4$. Khi phân hủy MB sẽ thu được các sản phẩm cuối cùng là các chất vô cơ như SO_2 , CO_2 , H_2O ... [0]. Khi đó phân tử MB không còn nhóm mang màu nên vẩn hấp thụ tại bước sóng 664 nm giảm mạnh.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được nano spinel $MnFe_2O_4$ bằng phương pháp đốt cháy với chất nền là ure. Kết quả nghiên cứu mẫu bằng một số phương pháp hóa lí cho thấy, khi nung ở $600^\circ C$ thu được đơn pha $MnFe_2O_4$, có dạng hình cầu, kích thước hạt khoảng 30 nm và có diện tích bề mặt riêng lớn.

Bước đầu nghiên cứu cho thấy, $MnFe_2O_4$ có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng phân hủy metylen xanh bằng H_2O_2 .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L.Satyanarayana, K.M.Reddy, S.V.Manorama (2003), Synthesis of nanocrystalline $Ni_{1-x}Co_xMn_xFe_{2-x}O_4$: a material for liquefied petroleum gas sensing, *Sensor Actuat. B-Chem*, 89, 62-67.
2. A.Manikandan, M.Durka, K.Seevakan, S.A.Antony (2015), A novel one –pot combustion synthesis and opto-magnetic properties of magnetically separable spinel $Mn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) nanophotocatalysts, *J. Supercond. Noc.Magn*, 28(4), 1405-1416.
3. S.Mornet, S.Vasseur, F.Grasset, E.Duguet (2004), Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy, *J.Mater.Chem*,

14, 2161-2175.

4. Shu-Ting Liu, Ao-Bo Zhang, Kang-Kang Yan, Ying Ye, Xue-Gang Chen (2014), Microwave-enhanced catalytic degradation of methylene blue by porous MFe_2O_4 ($M = Mn, Co$) nanocomposites: Pathways and mechanisms, *Separation and Purification Technology*, 135, pp.35 - 41.
5. U.Kurtan, D.Dursun, H.Aydin, M.S.Toprak, A.Baykal, A.Bozkurt (2016), Influence of calcination rate on morphologies and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ nanofibers, *Ceramics International*, 43, 18189-18195.
6. R. Topkaya, U. Kurtan, A. Baykal, M.S. Toprak (2013), Polyvinylpyrrolidone (PVP)/ $MnFe_2O_4$ nanocomposite: Sol-gel autocombustion synthesis and its magnetic characterization, *Ceramics International*, 39, 5651-5658.
7. M.J. Akhtar, M. Younas (2012), Structural and transport properties of nanocrystalline $MnFe_2O_4$ synthesized by co-precipitation method, *Solid State Sciences*, 14, 1536 -1542.
8. P. Iranmanesh, S. Saeednia, M. Mehran, S. Rashidi Dafeh (2017), Modified structural and magnetic properties of nanocrystalline $MnFe_2O_4$ by pH in capping agent free co-precipitation method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 425, 31-36.
9. Farooq, Guo Zhen-Gang, and M. Tanveerd (2013), “Growth of monodisperse nanospheres of $MnFe_2O_4$ with enhanced magnetic and optical properties”, *Chinese. Physics. B*, 22 (10),107101.
10. L.Zhen, K.He, C.Y.Xu,W.Z.Shao (2008), Synthesis and characterization of single-crystalline $MnFe_2O_4$ nanorods via a surfactant free hydrothermal route, *J. Magn.Magn. Mater*, 320, 2672-2675.

11. A. D.Arelaro, E.Lima Jr, L.M.Rossi, P.K.Kiyohara, H.R.Rechnberg (2008), Ion dependence of magnetic anisotropy in MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Mn) nanoparticles synthesized by high temperature reaction, *J.Magn.Magn.Mater*, 320, 335-338.

12. Yao Li, Jiuxing Jiang, Jiupeng Zhao (2004), X-Ray diffraction and Mossbauer studies of phase transformation in manganse ferrite prepared by combustion synthesis method, *Materials Chemistry and Physics*, 87, 91-95.

13. K C Patil, M S Hegde, Tanu Rattan, S T Aruna (2008), Chemistry of Nanocrystalline Oxide

Materials:Combustion synthesis, properties and Applications, *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd*

14. Yu Xin Zhang, Xiao Dong Hao, Fei Li, Zeng Peng Diao, Zao Yang Guo, and Jing Li (2014), pH-Dependent Degradation of Methylene Blue via Rational Designed MnO_2 Nanosheet-Decorated Diatomites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 6966 - 6977.

NGHIÊN C6 - 6977ineering Chemist(tiÊN C6 - 69798)

2. Quá trình hấp phụ của metylen xanh trên VLHP tuân theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir xác định được dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 270,27 \text{ mg/g}$ và hằng số cân bằng $b = 0,7115$.

Như vậy việc sử dụng VLHP bùn đỏ-graphene hoạt hóa axit hấp phụ metylen xanh cho kết quả tốt. Các kết quả thu được sẽ là cơ sở định hướng nghiên cứu nhằm ứng dụng VLHP trong việc xử lý nguồn nước bị ô nhiễm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Phùng Thị Oanh, Đặng Văn Thành, Đỗ Trà Hương, "Chế tạo vật liệu graphene bằng phương pháp bóc tách điện ly plasma và thăm dò hấp phụ As (III) trong môi trường nước". *Tạp chí Phân tích Lý Hóa và Sinh học*, 2016, tập 21, số 3, tr 141-148.

[2]. Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.;

Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S.: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano* **2010**, 5, 574-578.

[3] Guo, L.; Ye, P.; Wang, J.; Fu, F.; Wu, Z.: "Three-dimensional Fe_3O_4 -graphene macroscopic composites for arsenic and arsenate removal". *Journal of Hazardous Materials* **2015**, 298, 28-35.

[4]. Shaobin Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z.H. Zhu: Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research* **2005**, 39, 129-138.

[5]. Zhang, Y.; Zhang, L.; Zhou, C.: Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research* **2013**, 46, 2329-2339.