KHẢO SÁT SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA LƯỢNG TIỀN CHẤT APTES ĐẾN SỰ HÌNH THÀNH NANO COMPOSIT Fe₃O₄/ZnO

Đoàn Thị Thuý Phượng¹, Nguyễn Phượng Lâm², Đỗ Thế Quang², Chu Tiến Dũng^{1*}

¹Trường Đại học Giao thông vận tải,

²Trường THPT Chuyên Khoa học Tự nhiên – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐH Quốc gia Hà Nội

TÓM TẮT

Bài báo trình bày ảnh hưởng của lượng tiền chất 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) đến thành phần, tính chất của vật liệu nano composit đa tính năng từ tính - bán dẫn Fe₃O₄/ZnO được chế tạo bằng phương pháp hoá lý. Các kết quả nhiễu xạ tia X, tán sắc năng lượng tia X là minh chứng cho thấy các mẫu vật liệu nano composit đa tính năng chứa đồng thời pha từ tính của Fe₃O₄ và pha bán dẫn của ZnO. Trong khi đó, các kết quả từ kế mẫu rung chứng tỏ các mẫu nano composit Fe₃O₄/ZnO có tính chất siêu thuận từ với từ độ bão hòa cao ở nhiệt độ phòng (33,5 - 38,6 emu/g), mang đến khả năng phân tách, thu hồi nhanh chóng các chất ô nhiễm và tái sử dụng các vật liệu composit khi có từ trường bên ngoài. Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến của các mẫu nano composit trải rộng trong vùng ánh sáng cận tử ngoại và nhìn thấy. Đặc biệt, trong mẫu nano composit với 3,5 ml APTES có đỉnh hấp thụ dịch về phía bước sóng dài, phổ hấp thụ trải rộng trong khoảng 340 - 410 nm, hứa hẹn mang lại khả năng xử lý quang xúc tác hiệu quả cao dưới sự kích thích của ánh sáng tự nhiên.

Từ khóa: Nano composit; Fe₃O₄/ZnO; APTES; siêu thuận từ; quang xúc tác

Ngày nhận bài: 26/8/2020; Ngày hoàn thiện: 14/11/2020; Ngày đăng: 27/11/2020

INVESTIGATING THE EFFECT OF APTES PRECURSORS ON THE FORMATION OF Fe₃O₄/ZnO NANOCOMPOSITES

Doan Thi Thuy Phuong¹, Nguyen Phuong Lam², Do The Quang², Chu Tien Dung^{1*}

¹University of Transport and Communications ²HUS High School for Gifted Students - Vietnam National University

ABSTRACT

The paper presents the effect of 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) on the compositions and properties of multifunctional magnetic - semiconductor nanocomposites - Fe_3O_4/ZnO , which are synthesized by physical chemistry method. The results of X-ray diffraction, X-ray energy dispersive scattering indicate that the multifunctional nanocomposites contain the magnetic phase of Fe_3O_4 and the semiconductor phase of ZnO simultaneously. Meanwhile, the results of the vibrating sample magnetometer show that the Fe_3O_4/ZnO nanocomposites exhibit superparamagnetic properties with high saturation magnetization at room temperature (33.5 - 38.6 emu/g), which can be applied to quickly separate and attract pollutants, and reuse nanocomposites are large extending from the near-ultraviolet-visible absorption spectra of the nanocomposites are large extending from the near-ultraviolet to visible light. In particular, in the Fe_3O_4/ZnO_3 ,5 nanocomposite has the absorption peak shifted to visible light, and the absorption spectrum spread in the range 340 - 410 nm, promising for applications in photocatalytic treatment under the impact of natural light.

Keywords: Nanocomposites; Fe₃O₄/ZnO; APTES; superparamagnetics; photocatalyst

Received: 26/8/2020; Revised: 14/11/2020; Published: 27/11/2020

* Corresponding author. Email: chutdung-vly@utc.edu.vn

Đoàn Thị Thúy Phương và Đtg Tạp chí KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ ĐHTN 225(14): 15 - 22

1. Giới thiệu

Vật liệu bán dẫn quang xúc tác ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường đã và đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu rất lớn trên thế giới vì khả năng phân hủy hầu hết các chất ô nhiễm thành các sản phẩm ít độc hại với môi trường trong điều kiện áp suất và nhiệt độ phòng [1]-[3]. Trong một quá trình xử lý ôxi hóa nhờ quang xúc tác, các chất ô nhiễm hữu cơ bị phân hủy khi có mặt của chất quang xúc tác bán dẫn (như TiO₂, ZnO), năng lượng ánh sáng kích thích và tác nhân ôxi hóa (ôxi hoặc không khí) [2], [4]. Các vật liệu bán dẫn ôxit kim loai được biết đến là vật liệu thích hợp, tốt nhất cho khả năng quang xúc tác. Ngoài ra, bán dẫn ZnO với khả năng quang xúc tác mạnh, độ ổn định hóa học cao, dải năng lượng vùng cấm rộng, chi phí sản xuất thấp đã và đang được ứng dung trong xử lý nước ô nhiễm. Nhóm tác giả Adam và công sự đã sử dụng phương pháp đồng kết tủa để chế tạo hạt nano ZnO nhằm xử lý quang xúc tác các phân tử thuốc nhuôm Congo red [5]. Tuy nhiên, các hạt nano bán dẫn sau khi xử lý nước ô nhiễm sẽ lơ lửng trong dung dịch và có thể tích tụ kèm các chất ô nhiễm tồn dư sẽ trở thành chất ô nhiễm thứ cấp nếu không được thu hồi. Do đó, các vật liệu bán dẫn này sau khi sử dụng cần được phân tách để có thể tái sử dung với các phương pháp, kỹ thuật hiện đại như ly tâm, tách lọc với chi phí cao, khó áp dụng với lưu lượng lớn. Bên cạnh đó, kỹ thuật phân tách bằng từ tính đã được nghiên cứu phát triển trong những năm gần đây được ứng dụng trong tách chiết môi trường, đặc biệt trong xử lý nước thải [6]-[9]. Các vật liệu nano từ tính có tính chất siêu thuân từ ở điều kiên nhiệt độ phòng. Tính chất này giúp hat nano từ tính dễ dàng phân tán trong dung dịch khi không có từ trường ngoài (do các hat có kích thước nhỏ sẽ chuyển đông hỗn đôn trong dung dich); ngược lại khi có gradient từ trường ngoài, các hat nano từ tính sẽ định hướng và tập trung về phía có từ trường manh [8]. Nhằm sử dung đồng thời,

hiệu quả các tính chất của hai loại vật liệu trên làm tăng khả năng xử lý chất ô nhiễm đang là một hướng nghiên cứu nổi bật trong những năm gần đây [10]-[13]. Trong báo cáo của Wu và cộng sự năm 2012, cấu trúc dị thể dạng lõi - vỏ của hạt nano từ tính α-Fe₂O₃ và bán dẫn ZnO thể hiện được khả năng quang xúc tác vượt trội so với ZnO đơn lẻ [14]. Sử dung các hat nano composit α-Fe₂O₃/ZnO làm suy thoái, biến đổi chất thải công nghiệp nhuộm pentachlorophenol dưới kích thích của bức xạ trong vùng nhìn thấy - cận tử ngoại [15]. Các hat nano composit SiO₂($a\alpha$ -Fe₂O₃ được gắn trên các hat nano bán dẫn SnS₂ tao thành câu trúc lai hóa có khả năng phân hủy các chất xanh methylene dưới ánh sáng nhìn thấy [16]. Tuy nhiên, vật liệu α -Fe₂O₃ với từ đô thấp làm giảm khả năng phân tách của vật liệu này trong dung dịch khi có từ trường bên ngoài [15]. Trong các hat nano từ tính, hat nano Fe₃O₄ thể hiện tính siêu thuận từ (từ dư, lực kháng từ có giá trị nhỏ), có từ độ bão hòa kỹ thuật cao ở nhiệt độ phòng hứa hẹn sẽ mang lại khả năng phân tách nhanh, hiệu quả cao trong dung dịch. Chính vì vậy, các hạt nano Fe₃O₄ đã và đang được nghiên cứu chức năng hóa, biến tính bề mặt tạo ra các cấu trúc composit đa tính năng nhằm vừa có thể bảo vệ các hạt nano Fe₃O₄ tránh bị ôxi hóa, ổn định - bên vững với môi trường vừa có thể hấp thụ, biến đổi và phân tách các chất ô nhiễm với hiệu quả cao [10]-[13].

Nội dung bài báo trình bày sự ảnh hưởng của lượng tiền chất 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) đến thành phần, tính chất vật liệu nano composit đa tính năng (ĐTN) từ tính bán dẫn Fe₃O₄/ZnO. Vật liệu nano composit này thể hiện đồng thời các tính chất siêu thuận từ của nano ôxit sắt từ tính Fe₃O₄ với từ độ bão hòa kỹ thuật cao ở nhiệt độ phòng và tính chất quang trong vùng ánh sáng tử ngoại - khả kiến. Các tính chất này hứa hẹn mang đến khả năng ứng dụng của nano composit ĐTN trong thực tiễn xử lý ô nhiễm nước trong tương lai gần.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu tiền chất

Các hóa chất thí nghiệm đã sử dụng như: APTES - 98%, Polyvinylpyrrolidone (PVP - $(C_6H_9NO)_n$), Iron (II) chloride tetrahydrate (FeCl₂.4H₂O - 99%), Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂.6H₂O - 98%), dung dịch ammoni hydroxide 28%, cồn tuyệt đối (C₂H₅OH -96°), Iron (III) chloride hexahydrate (FeCl₃.6H₂O - 97%) đều được sản xuất bởi hãng Sigma-aldrich, Đức.

2.2. Chức năng hóa bề mặt hạt nano Fe₃O₄ với các phân tử APTES

Hạt nano Fe₃O₄ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Hạt nano Fe₃O₄ được chức năng hoá với APTES bằng phương pháp thuỷ phân – ngưng tụ như báo cáo của nhóm tác giả Chu [17], nhưng với lượng tiền chất APTES là x ml (x = 2,5; 3; 3,5; 4) và thu được các mẫu nano Fe₃O₄ chức năng hóa với nhóm amin (-NH₂) tương ứng ký hiệu là Fe₃O₄-Nx.

2.3. Chế tạo nano composit Fe₃O₄/ZnO với lượng tiền chất APTES khác nhau

Sử dụng 4 cốc thủy tinh sạch (loại dung tích 200 ml), thêm vào mỗi cốc 10 ml hạt nano Fe₃O₄-Nx (với x = 2,5; 3; 3,5; 4) tương ứng, cùng nồng đô, phân tán đều trong 40 ml cồn. Hỗn hợp các cốc dung dịch được rung siêu âm trong cùng điều kiện (nhiệt độ 35°C -45°C, công suất 200 W) trước khi được thêm lượng dụng dịch NH4OH 28% vừa đủ để pH của dung dich trong mỗi cốc là 11,5. Sau đó, tiếp tục nhỏ đều vào mỗi cốc 5 ml dung dịch Zn(NO₃)₂ 1M và tiếp tục duy trì rung siêu âm hỗn hợp trong 2 giờ ở điều kiện trên. Hỗn hợp các dung dịch được lọc rửa với nước cất nhiều lần nhờ phân tách từ thu được các hạt nano composit tương ứng Fe₃O₄/ZnOx (với x = 2,5; 3; 3,5; 4) [17].

2.4. Phương pháp khảo sát cấu trúc, hình thái, tính chất vật liệu

Cấu trúc, thành phần pha của các mẫu vật liệu nano được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên hệ máy D8 Advance (Bruker - Germany) tại Khoa Hóa học,

http://jst.tnu.edu.vn; Email: jst@tnu.edu.vn

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Hình thái bề mặt, thành phần nguyên tố, tính chất từ của các vật liệu được xác định bằng chụp ảnh hiển vi điện tử quét bề mặt (SEM), tán sắc năng lượng tia X (EDS) trên hệ đo Nova NanoSEM 450 Fei và phép đo từ kế mẫu rung trên hệ DMS 880 đặt tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Tính chất quang được xác định bằng quang phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) trên hệ Carry 50 tại trường Đại học Giao thông vận tải.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc và thành phần pha của vật liệu



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các nano $composit <math>Fe_3O_4/ZnO2,5$ (a), $Fe_3O_4/ZnO3$ (b), $Fe_3O_4/ZnO3,5$ (c), $Fe_3O_4/ZnO4$ (d)

Giản đồ XRD trên Hình 1 thể hiện cấu trúc, thành phần pha của các nano composit ĐTN $Fe_3O_4/ZnOx$ (với x = 2,5; 3; 3,5; 4 ml APTES). Trên các giản đồ đều xuất hiện các góc nhiễu xạ tại vị trí $2\theta = 31,5^{\circ}$; $34,4^{\circ}$; $36,3^{\circ}$; 47,5°; 56,3°; 62,9°; 67,7° tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) của tinh thể nano ZnO. Sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ trên cho thấy các tinh thể nano ZnO tao thành trong các mẫu composit đều có cấu trúc wurtzite phù hợp với giản đồ nhiễu xạ chuẩn của ZnO (JCPDS Cards 36-1451) [5], [11]. Tại các vị trí xung quanh các góc nhiễu xa $2\theta = 30,2^{\circ}; 43,3^{\circ};$ 53,7°; 57,1°; 63,2° xuất hiện các đỉnh nhiễu xa với cường độ, độ bán rộng lớn tương ứng với vi trí các mặt phẳng nhiễu xa (220), (440), (422), (511) và (440) của tinh thể Fe₃O₄, phù

hợp với thẻ phố chuẩn JCPDS Cards 19-0629 [6], [9]. Sư xuất hiện đồng thời đỉnh nhiễu xa của hai pha tinh thể ZnO và Fe₃O₄ tai các vi trí xung quanh góc nhiễu xạ 57° và 63° được biểu thị rõ nhờ sự mở rộng độ bán rộng phổ tại hai vị trí trên. Các kết quả này cho thấy rõ sự tồn tại của cấu trúc tinh thể Fe₃O₄ trong thành phần của các vật liệu nano composit Fe₃O₄/ZnO. Đặc biệt, trong các mẫu composit ứng với lượng APTES tăng dần thì đỉnh XRD của Fe₃O₄ tại các vị trí trên có cường độ giảm dần và cường đô nhỏ nhất trong mẫu Fe₃O₄/ZnO3,5. Trong khi đó, tương ứng với sư tăng lượng APTES thì cường đô tượng đối tai đỉnh (101) của tinh thể ZnO tăng dần và có giá tri lớn nhất trong mẫu Fe₃O₄/ZnO3.5. Kết quả này chứng tỏ tất cả các mẫu composit đã chế tạo đều chứa đồng thời hai pha tinh thể ZnO và Fe₃O₄.

Thành phần nguyên tố cấu thành nên các mẫu composit Fe₃O₄/ZnO được biểu thị trên phố EDS Hình 2. Trong các mẫu nano composit đều xuất hiện đỉnh tán sắc $Fe_{K}, Fe_{K\alpha}, Fe_{K\beta}$, đỉnh tán sắc của O_K tại 0,52 keV và các đỉnh tán sắc của cacbon C_K , silic Si_K tại mức năng lượng 0,27 keV; 1,75 keV. Sự xuất hiện của đỉnh tán sắc của silic Si_K cho thấy các phân tử APTES đã được chức năng hóa trên bề mặt của Fe₃O₄ trong tất cả các mẫu composit, phù hợp với các kết quả đã công bố [11]. Cường độ đỉnh tán sắc của Si_K tăng dần trong các mẫu composit khi tăng dần lượng APTES và đạt giá trị lớn nhất trong mẫu Fe₃O₄/ZnO3,5. Nếu tiếp tục tăng lượng APTES thì cường độ đỉnh tán sắc của Si_K trong mẫu composit có xu hướng giảm. Kết quả của sự thay đổi này phù hợp với các kết quả XRD ở trên và được thể hiện rõ qua phần trăm khối lượng silic trong các mẫu composit được mô tả chi tiết trong bảng 1.



Hình 2. Phổ tán sắc năng lượng tia X của các nano composit Fe₃O₄/ZnO2,5 (a), Fe₃O₄/ZnO3 (b), Fe₃O₄/ZnO3,5 (c), Fe₃O₄/ZnO4 (d)

Trong các mẫu composit đều xuất hiện đỉnh tán sắc năng lượng của Zn_L và $Zn_{K\alpha}$ tại các mức năng lượng 1,03 keV và 8,60 keV có cường độ tương đối tăng dần (so với cường độ của đỉnh $Fe_{K\alpha}$) trong các mẫu Fe₃O₄/ZnO*x* (với x = 2,5; 3; 3,5) và có xu hướng giảm trong mẫu Fe₃O₄/ZnO4, hoàn toàn phù hợp với sự thay đổi cường độ đỉnh tán sắc của Si_K trong các mẫu. Đặc biệt, trong mẫu Fe₃O₄/ZnO3,5 và Fe₃O₄/ZnO4 còn có sự xuất hiện của đỉnh tán sắc của $Zn_{K\alpha}$ tại mức năng lượng 9,51 keV.

Nguyên tố	Mẫu vật liệu nano composit							
	Fe ₃ O ₄ /ZnO2,5	Fe ₃ O ₄ /ZnO3	Fe ₃ O ₄ /ZnO3,5	Fe ₃ O ₄ /ZnO4				
Fe	35,5	33,8	34,3	37,1				
0	47,8	48,4	42,7	43,2				
Si	10,2	10,7	13,1	11,6				
Zn	6,5	7,1	9,9	8,1				

Bảng 1. Thành phần phần trăm (%) khối lượng các nguyên tố trong các mẫu nano composit

3.2. Hình thái và tính chất của vật liệu

Hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu nano composit thể hiện qua ảnh SEM trên Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu composit cho thấy các mẫu đã chế tạo có kích thước khá đồng đều, với kích thước nhỏ hơn 80 nm.



Hình 3. Ånh SEM của các mẫu nano composit Fe₃O₄/ZnO2,5 (a), Fe₃O₄/ZnO3 (b), Fe₃O₄/ZnO3,5 (c), Fe₃O₄/ZnO4 (d)

Các chất ô nhiễm trong môi trường biết đến như các phân tử hữu cơ, kim loại nặng, vi khuẩn gây bệnh,... sau khi được bắt cặp, phân hủy bởi các hat nano composit sẽ được phân tách, thu hồi, loại bỏ khỏi dung dịch nhờ từ trường bên ngoài giúp định hướng, dẫn đường nhằm khu trú các chất ô nhiễm để có thể xử lý tốt nhất các chất ô nhiễm. Bên canh đó, nhờ từ trường ngoài có thể giúp thu hồi các hạt nano composit nhằm tái sử dụng các hạt nano này nhiều lần, làm giảm chi phí cho quá trình xử lý nước ô nhiễm. Tốc đô phân tách, thu hồi các chất ô nhiễm và hạt nano composit phụ thuộc trực tiếp vào tính chất từ của hệ các vật liêu nano composit này. Tính chất từ của các vật liệu nano chức năng hóa Fe_3O_4-Nx và nano composit Fe₃O₄/ZnOx được thể hiện trên đường cong từ độ phụ thuộc từ trường ngoài đo ở nhiệt đô phòng (*M-H*) biểu diễn trên các Hình 4 và 5 tương ứng. Đường cong M-H của các mẫu nano composit đều đi qua gốc tọa độ nên các mẫu vật liệu này có lực kháng từ H_c và từ dư M_r rất nhỏ ~ 0. Đường cong M-H có thể đưa ra nhận định các mẫu vật liệu nano composit có tính chất siêu thuận từ đặc trưng của hạt nano Fe₃O₄, phù hợp với các kết quả đã công bố trước đây [6], [9]. Quá trình chức năng hóa bề mặt hat nano Fe₃O₄ với các nhóm chức amin (-NH₂) và gắn kết thêm các hat nano ZnO tạo thành nano composit không làm thay đôi tính chất siêu thuận từ đặc trưng của vật liêu nền Fe₃O₄ [12], [18]. Tổng năng lượng từ của các hat nano Fe₃O₄ trước và sau khi chức năng hóa, hay gắn kết với các hạt nano ZnO trên bề mặt sẽ không thay đối. Trong khi đó, quá trình chức năng hóa các hạt nano Fe₃O₄ sẽ tạo thành các lớp chức năng hóa không từ hoặc quá trình gắn kết với các hạt nano ZnO sẽ tao thêm các vật liêu nghịch từ trên bề mặt làm tăng khối lượng tổng cộng của hệ hạt nano tạo thành. Chính vì vậy, giá trị từ đô trên một đơn vi khối lượng của vật liệu giảm xuống, đây là nguyên nhân giải thích cho kết quả từ độ bão hòa kỹ thuật trên Hình 4 và Hình 5 có giá trị giảm dần khi tăng dần lượng APTES từ 2,5 ml đến 3,5 ml. Tuy nhiên, do quá trình thủy phân và ngưng tụ APTES là quá trình thuận nghịch nên khi lượng APTES quá dư (4 ml) thì xuất hiện hiện tượng kết đám, phân hủy các nhóm -NH₂ tao thành. Do đó, lượng nhóm phân tử -NH2 chức năng hóa trên bề mặt nano Fe₃O₄ giảm xuống, dẫn đến lượng tinh thể nano ZnO hình thành trong composit giảm, làm cho từ đô bão hòa kỹ thuật của mẫu Fe₃O₄/ZnO4 lớn hơn mẫu Fe₃O₄/ZnO3,5. Kết quả này phù hợp với các kết quả thu được từ giản đồ XRD và EDS. Từ đó, chúng ta có thể đưa ra biểu thức mối liên hệ giữa khối lượng mẫu vật liệu và từ độ bão hòa kỹ thuật M_s của các mẫu vật liệu cho bởi biểu thức sau:

$$m_1 M_{S1} = m_2 M_{S2} = m_3 M_{S3} \tag{1}$$

Với $m_1, m_2, m_3, M_{s1}, M_{s2}, M_{s3}$ tương ứng là khối lượng và từ độ bão hòa kỹ thuật của các mẫu Fe₃O₄, Fe₃O₄-Nx và Fe₃O₄/ZnOx (với x = 2,5; 3; 3,5; 4)

Do các mẫu vật liệu đều có tính chất siêu thuận từ nên từ độ của các mẫu vật liệu phụ thuộc vào từ trường ngoài theo hàm Langevin [17], [18].



Hình 4. Đường cong từ độ phụ thuộc từ trường ngoài của nano chức năng hóa Fe_3O_4 -N2,5 (a), Fe_3O_4 -N3 (b), Fe_3O_4 -N3,5 (c), Fe_3O_4 -N4 (d)



Hình 5. Đường cong từ độ phụ thuộc từ trường ngoài của nano composit Fe₃O₄/ZnO2,5 (a), Fe₃O₄/ZnO3 (b), Fe₃O₄/ZnO3,5 (c), Fe₃O₄/ZnO4 (d)
Sau khi làm khóp hàm Langevin thu được giá trị từ độ bão hòa kỹ thuật M_s của các mẫu vật liệu chức năng hóa Fe₃O₄-Nx và các nano composit Fe₃O₄/ZnOx (với x = 2,5; 3; 3,5; 4) có giá trị tương ứng là: 56,4 emu/g; 54,2 emu/g; 50,1 emu/g; 52,1 emu/g và 38,6 emu/g; 36,3 emu/g; 29,7 emu/g; 33,5 emu/g;

Từ công thức thực nghiệm (1) có thể rút ra công thức tính toán gần đúng tỉ lệ phần trăm khối lượng giữa thành phần các nguyên tố trong mẫu vật liệu như sau:

$$\frac{m_{Si}}{m_{Fe}} = \frac{M_{S1} - M_{S2}}{M_{S1}}$$
(2)

$$\frac{m_{Zn}}{m_{Fe}} = \frac{M_{S2} - M_{S3}}{M_{S2}}$$
(3)

Các giá trị tỉ lệ phần trăm khối lượng giữa các nguyên tố trong mẫu vật liệu tính toán được thể hiện trên bảng 2 và các kết quả này được biểu diễn trên đồ thị Hình 6.



Hình 6. Tỉ lệ % khối lượng của Si/Fe và Zn/Fe tính từ kết quả đo EDS và VSM

Các kết quả tính toán tỉ lệ phần trăm khối lượng các nguyên tố trong mẫu từ kết quả đo tính chất từ VSM cho thấy tỉ lệ m_{Si}/m_{Fe} và m_{Zn}/m_{Fe} trong các mẫu trùng khớp với các kết quả đo được từ phổ EDS rút ra từ kết quả bảng 1 [13]. Kết quả chỉ ra trong mẫu nano composit với lượng APTES bằng 3,5 ml có khối lượng tinh thể nano ZnO (gắn kết trên bề mặt của các hạt nano Fe₃O₄ chức năng hóa) hình thành nhiều nhất, giúp tạo thành vật liệu composit có cấu trúc ổn định, bền vững nhất.

Bảng 2. Tỉ lệ phần trăm khối lượng của các nguyên tố trong các mẫu vật liệu nano composit Fe₃O₄/ZnOx (với x = 2,5; 3; 3,5; 4) tính toán từ kết quả EDS Bảng 1 và kết quả VSM

Tỉ lệ phần trăm (%)	Fe ₃ O ₄ /ZnO2,5		Fe ₃ O ₄ /ZnO3		Fe ₃ O ₄ /ZnO3,5		Fe ₃ O ₄ /ZnO4	
khối lượng	EDS	VSM	EDS	VSM	EDS	VSM	EDS	VSM
$\frac{m_{Si}}{m_{Fe}}$	18,3	17,8	21,0	21,0	28,9	27,0	21,8	24,1
m_{Zn}/m_{Fe}	28,7	31,6	31,7	33,0	38,2	40,7	31,3	35,7



Hình 7. Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến của nano composit Fe₃O₄/ZnO1 (a), Fe₃O₄/ZnO2 (b), Fe₃O₄/ZnO3 (c), Fe₃O₄/ZnO4 (d)

Vật liệu nano ZnO được biết đến là vật liệu có khả năng quang xúc tác manh, hấp thu các bức xa đặc trưng. Các mẫu vật liệu nano composit Fe₃O₄/ZnOx (với x = 2,5; 3; 3,5; 4) được khảo sát khả năng hấp thụ trong vùng ánh sáng tử ngoai - khả kiến cho kết quả biểu thị trên Hình 7. Kết quả cho thấy khi tăng dần nông độ APTES tương ứng trong các mẫu Fe₃O₄/ZnO x (với x = 2,5; 3; 3,5) thì có sự dịch chuyển của đỉnh hấp thụ về bước sóng dài từ 363 nm đến 370 nm. Sự dịch chuyển này được gán cho là do sự thay đổi kích thước của các tinh thể nano bán dẫn ZnO hình thành gắn trên các vật liệu nền Fe₃O₄-Nx tao thành các composit khác nhau. Theo nghiên cứu của Soosen và cộng sự [19] thì kích thước của hạt nano bán dẫn ZnO có thể tính toán được dựa trên đỉnh quang phổ hấp thu. Do đó, đường kính của các hat nano ZnO hình thành trong các mẫu composit Fe₃O₄/ZnOx (với x = 2.5; 3; 3,5; 4) có giá trị tương ứng là 4,8 nm; 5,1 nm; 5,5 nm và 5,2 nm. Kết quả tính toán cho thấy, các hạt nano bán dẫn ZnO trong các mẫu composit có kích thước khá đồng đều, kích thước nhỏ làm tăng diện tích tiếp xúc của các hạt nano ZnO với các phân tử chất ô nhiễm. Hơn nữa, trong mẫu Fe₃O₄/ZnO3,5 có đỉnh hấp thu dịch về phía bước sóng dài (370 nm), độ rộng phố hấp thụ trải rộng trong vùng cận tử ngoại - khả kiến (330 nm - 410 nm), hứa hen làm tăng hiệu suất quang xúc tác, xử lý nước ô nhiễm với hiệu suất cao dưới điều kiện kích thích của ánh sáng tự nhiên.

4. Kết luận

Nội dung bài báo đã nghiên cứu, đánh giá sự ảnh hưởng của lượng tiền chất APTES đến thành phần, tính chất của các hạt nano composit Fe₃O₄/ZnO. Các mẫu nano composit chế tao được bao gồm đồng thời hai pha: Pha từ tính có tính chất siêu thuận từ của Fe₃O₄ với từ độ bão hòa kỹ thuật cao (33,5 - 38,6 emu/g) giúp phân tách nhanh chóng chất ô nhiễm hấp thu trên các hat nano composit; thu hối và tái sử dụng vật liệu nano composit làm giảm chi phí xử lý; - Pha bán dẫn với tính chất quang của nano ZnO kính thước nhỏ, đồng đều, với phổ hấp thụ trải rộng trong vùng cận tử ngoại - khả kiến giúp hấp thụ, phân hủy các chất ô nhiễm trong nước với hiệu suất cao. Đặc biệt, mẫu vật liệu nano composit Fe₃O₄/ZnO3,5 với 3,5 ml tiền chất APTES có cấu trúc ổn định, bền vững, đỉnh hấp thụ dịch về phía bức xạ nhìn thấy, phổ hấp thụ trải rộng. Các vật liệu nano composit này hứa hẹn sẽ mang lại khả năng ứng dụng cao trong xử lý ô nhiễm nước dưới ánh sáng tư nhiên trong tương lai gần.

Lời cám ơn

Công trình nghiên cứu này nhận được sự hỗ trợ về tài chính của Bộ Giáo dục và Đào tạo từ đề tài mã số B2018-GHA-17.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. M. G. Alalm, A. Tawfik, and S. Ookawara, "Comparison of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: operational conditions, kinetics, and costs," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 8, pp. 55-63, 2015.
- [2]. L. Jiang, Y. Wang, and C. Feng, "Application of photocatalytic technology in environmental safety," *Procedia Engineering*, vol. 45, pp. 93-97, 2012.
- [3]. H. J. Lu, J. K. Wang, M. Stoller, T. Wang, Y. Bao, and H. Hao, "An overview of nanomaterials for water and wastewater treatment," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, 2016, doi: https://doi.org/10.1155/2016/4964828.
- [4]. M. K. Zahra, Y. Amirali, and N. Nima, "Optical Properties of Zinc Oxide Nano-

particles Prepared by a One-Step Mechanochemical Synthesis Method," *Journal of Physical Science*, vol. 26, no. 2, pp. 41-51, 2015.

- [5]. R. E. Adam, G. Pozina, and M. Willander, "Synthesis of ZnO nanoparticles by coprecipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH," *Photonics and Nanostructures Fundamentals* and Applications, vol. 32, pp. 11-18, 2018.
- [6]. J. K. Xu, F. F. Zhang, J. J. Sun, J. Sheng, F. Wang, and M. Sun, "Bio and nanomaterials based on Fe₃O₄," *Molecules*, vol. 19, no. 22, pp. 21506-21528, 2014.
- [7]. E. Aghaei, A. D. Alorro, A. N. Encila, and K. Yoo, "Magnetic Adsorbents for the Recovery of Precious Metals from Leach Solutions and Wastewater," *Metals*, vol. 7, no. 12, pp. 529-560, 2017.
- [8]. A. M. Gutierrez, T. D. Dziubla, and J. Zach Hilt, "Recent Advances on Iron Oxide Magnetic Nanoparticles as Sorbents of Organic Pollutants in Water and Wastewater Treatment," *Reviews* on Environmental Health, vol. 32, pp. 111-117, 2017.
- [9]. M. Neamtu, C. Nadejde, V. D. Hodoroaba, R. J. Schneider, L. Verestiuc, and U. Pane, "Functionalized magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, catalytic application and assessment of toxicity," *Scientific Reports*, vol. 8, p. 6278, 2018.
- [10]. Y. Qin, H. Zhang, Z. Tong, Z. Song, and N. Chen, "A facile synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@ZnO with superior photocatalytic performance of 4-nitrophenol," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 2207-2213, 2017.
- [11]. P. P. S. Raminder, I. S. Hudiara, and B. R. Shashi, "Effect of calcination temperature on the structural, optical and magnetic properties of pure and Fe-doped ZnO nanoparticles," *Materials Science Poland*, vol. 34, pp. 451-459, 2016.
- [12]. H. Su, X. Song, J. Li, M. Z. Iqbal, S. F. Kenston, Z. Li, A. Wu, M. Ding, and J. Zhao, "Biosafety evaluation of Janus Fe₃O₄-TiO₂

nanoparticles in Sprague Dawley rats after intravenous injection," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 13, pp. 6987-7001, 2018.

- [13]. T. D. Chu, T. T. P. Doan, D. T. Quach, X. T. Nguyen, T. S. Nguyen, D. T. Pham, and D. H. Kim, "Synthesis and Properties of Magnetic-Semiconductor Fe₃O₄/TiO₂ Heterostructure Nanocomposites for Applications in Wastewater Treatment," *Journal of Magnetics* vol. 25, no. 1, pp. 1-7, 2020.
- [14]. W. Wu, S. Zhang, X. Xiao, J. Zhou, F. Ren, L. Sun, and C. Jiang, "Controllable synthesis, magnetic properties, and enhanced photocatalytic activity of spindlelike mesoporous α-Fe₂O₃/ZnO core-shell heterostructures," ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 4, pp. 3602-3609, 2012.
- [15]. J. Xie, Z. Zhou, Y. Lian, Y. Hao, P. Li, and Y. Wei, "Synthesis of α-Fe₂O₃/ZnO composites for photocatalytic degradation of pentachloro-phenol under UV-vis light irradiation," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 2622-2625, 2015.
- [16]. S. Balu, K. Uma, P. T. Pan, T. Yang, and S. Ramaraj, "Degradation of methylene blue dye in the presence of visible light using SiO₂@α-Fe₂O₃ nanocomposites deposited on SnS₂ flowers," *Materials*, vol. 11, p. 1030, 2018.
- [17]. T. D. Chu, "Multifunctional nanocomposites Fe₃O₄/ZnO: Synthesis, Characteristic for Wastewater Treatment," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 225, no. 06, pp. 149-156, 2020.
- [18]. T. D. Chu, C. D. Sai, M. Q. Luu, T. H. Tran, D. T. Quach, D. H. Kim, and H. N. Nguyen, "Synthesis of bifunctional Fe₃O₄@SiO₂-Ag magnetic-plasmonic nanoparticles by an ultrasound assisted chemical method," *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, no. 6, pp. 3646-3653, 2017.
- [19]. S. M. Soosen, B. Lekshmi, and K. C. George, "Optical properties of ZnO nanoparticles," *SB Academic Review*, vol. 26, pp. 57-65, 2009.