

NANO COMPOSIT ĐA TÍNH NĂNG $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$: CHẾ TẠO, TÍNH CHẤT VÀ ĐỊNH HƯỚNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI

Chu Tiến Dũng

Trường Đại học Giao thông Vận tải

TÓM TẮT

Sử dụng công nghệ nano, vật liệu nano trong xử lý nước ô nhiễm đang được quan tâm nghiên cứu rất lớn trong nước và trên thế giới. Trong bài báo này, vật liệu nano composit từ tính - bán dẫn $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ được chế tạo bằng phương pháp hóa học đơn giản, chi phí thấp. Kết quả khảo sát thành phần, cấu trúc, hình thái là minh chứng chứng tỏ nano composit tạo thành bao gồm hai thành phần pha: từ tính của Fe_3O_4 và bán dẫn của ZnO . Nano composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ thể hiện đồng thời tính chất siêu thuận từ với từ độ bão hòa kỹ thuật cao và tính chất quang xúc tác mạnh với đỉnh hấp thụ đặc trưng. Vật liệu nano composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ hứa hẹn vừa có khả năng hấp phụ, biến đổi chất ô nhiễm; vừa định hướng, phân tách chất ô nhiễm khỏi môi trường.

Từ khóa: Nano composit; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$; Fe_3O_4 ; ZnO ; xử lý nước thải.

Ngày nhận bài: 27/11/2019; Ngày hoàn thiện: 28/4/2020; Ngày đăng: 11/5/2020

MULTIFUNCTIONAL NANOCOMPOSITES $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$: SYNTHESIS, CHARACTERISTIC FOR WASTEWATER TREATMENT

Chu Tien Dung

University of Transport and Communication

ABSTRACT

Using nanotechnology, nanomaterials in wastewater treatment is a hot topic, attractive many researchers in the world. In this paper, magnetic - semiconductor $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites were synthesized by simple, cheap chemical methods. The results of compositions, structure, morphology of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites are evidence to show these nanocomposites containing two phases: the magnetism of Fe_3O_4 , and the semiconductor of ZnO . The as-prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites simultaneously exhibit ultraviolet wavelengths absorption, and superparamagnetic property suitable for adsorption, photocatalysis, and purifications in wastewater treatment.

Keywords: Nanocomposites; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$; Fe_3O_4 ; ZnO ; wastewater treatment.

Received: 27/11/2019; Revised: 28/4/2020; Published: 11/5/2020

1. Giới thiệu

Hiện nay, ô nhiễm nước đang là một chủ đề rất nóng, là vấn đề chính trong các chương trình nghị sự về ô nhiễm môi trường của thế giới. Năm 2015, theo thống kê của tổ chức Y tế Thế giới có khoảng 3,1% số người tử vong trên toàn thế giới (hơn 1,7 triệu người tử vong/năm) là do ô nhiễm nước gây ra [1]. Các nhân tố chính gây ra ô nhiễm nước hiện nay là do tồn dư của các kim loại nặng và chất hữu cơ độc hại vượt mức cho phép nhiều lần. Vấn đề xử lý và loại bỏ các chất ô nhiễm đang gặp phải nhiều khó khăn, thách thức lớn khi sử dụng các phương pháp xử lý nước như: phương pháp kết tủa hóa học, trao đổi ion, thẩm thấu ngược (RO), siêu lọc, điện phân, hấp phụ,... Các phương pháp này hoặc có chi phí rất cao, qui mô nhỏ, hoặc chưa thể xử lý hoàn toàn chất ô nhiễm, làm phát sinh các chất ô nhiễm thứ cấp trong môi trường. Gần đây, phương pháp quang xúc tác và hấp phụ dựa trên vật liệu nano bán dẫn (TiO_2 , ZnO , WO_3 ,...) là phương pháp hóa học hiện đại, có tiềm năng lớn để loại bỏ các chất ô nhiễm với qui mô lớn vì các hạt nano bán dẫn này độc tính thấp, phương pháp chế tạo đơn giản với chi phí sản xuất thấp, độ ổn định cao, hiệu suất xử lý cao [2]-[4]. Cơ chế của quá trình xử lý chất ô nhiễm được gán cho là khi chiếu ánh sáng kích thích có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm vào các chất bán dẫn sẽ hình thành các cặp điện tử dẫn (e^-) trong vùng dẫn và các lỗ trống (h^+) trong vùng hóa trị. Các ion hydroxyl (OH^-) và phân tử H_2O có khả năng bẫy các lỗ trống làm xuất hiện các gốc hydroxyl linh động ($\text{OH}^\bullet$) có tính ôxi hóa mạnh, trong khi đó các điện tử dẫn (e^-) hấp thụ ôxi để hình thành các ôxi linh động ($\text{O}_2^\bullet$) không bền. Các ôxi và hydroxyl linh động hình thành sẽ phản ứng với các chất ô nhiễm được hấp phụ trên bề mặt của nano bán dẫn làm biến đổi các chất ô nhiễm này thành các chất như là CO_2 , H_2O và các ion trung tính trong dung dịch NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- [2], [5].

Các hạt nano bán dẫn bước đầu đang được sử dụng trong xử lý nước ô nhiễm nhưng còn

gặp phải một số hạn chế đó là rất khó thu hồi và tái sử dụng các vật liệu này khi đã phân tán trong dung dịch. Hơn nữa, sự tích tụ của các hạt nano này trong môi trường có thể trở thành các chất gây ô nhiễm thứ cấp mới. Để giải quyết vấn đề này, các hạt nano từ tính đã và đang được nghiên cứu phát triển mạnh trong những năm gần đây [6]. Tính chất từ của vật liệu nano từ tính là một tính vật lý độc đáo có thể giúp khu trú, phân tách các chất ô nhiễm gắn kết với các hạt nano này một cách nhanh chóng với chi phí thấp. Trong số các hạt nano từ tính, nano Fe_3O_4 thể hiện các đặc tính nổi bật như: tính siêu thuận với từ độ bão hòa kỹ thuật cao, có diện tích bề mặt lớn, độc tính thấp, dễ dàng định hướng và phân tách bằng từ trường bên ngoài. Do đó, các hạt nano Fe_3O_4 đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như y sinh học và xử lý môi trường [6], [7]. Tuy nhiên, khi ở kích thước nano, các hạt nano Fe_3O_4 có năng lượng bề mặt cao nên độ ổn định kém và dễ bị kết đám, giảm độ phân tán của nano này trong dung dịch. Thêm vào đó, các hạt nano Fe_3O_4 rất dễ bị oxy hóa thành Fe_2O_3 khi tiếp xúc với ôxi trong không khí làm giảm giá trị từ độ bão hòa kỹ thuật, làm giảm phẩm chất của vật liệu. Để khắc phục những hạn chế trên, các hạt nano Fe_3O_4 cần được chức năng hóa bề mặt bằng các vật liệu vô cơ, hữu cơ khác nhau nhằm làm giảm quá trình oxy hóa và cải thiện độ phân tán, ổn định, tương thích sinh học phù hợp với các mục đích ứng dụng cụ thể [6]-[9]. Các hạt nano Fe_3O_4 chức năng hóa có thể bắt cặp các tế bào, vi khuẩn, kim loại nặng hoặc các chất gây ô nhiễm khác; sau đó sẽ được định hướng, phân tách khỏi dung dịch bằng từ trường bên ngoài. Dựa trên tính chất từ, các hạt nano Fe_3O_4 có thể được tái sử dụng nhiều lần giúp giảm chi phí quá trình xử lý nước trong thực tế [6], [8]. Mặc dù vậy, các hạt nano từ tính Fe_3O_4 không bền và dễ bị oxy hóa trong các dung dịch axit yếu. Nên các hạt nano từ tính cần được bao phủ bởi lớp vỏ nhằm vừa có thể bảo vệ lõi từ tính vừa có thể

hấp phụ và làm biến đổi các chất gây ô nhiễm [10]-[12].

Chính vì vậy, để quá trình xử lý nước có hiệu suất cao, chi phí thấp thì cần thiết phải nghiên cứu chế tạo loại vật liệu composit chứa đồng thời hai pha vật liệu từ tính và bán dẫn. Hướng nghiên cứu này đang thu hút được sự quan tâm rất lớn của các nhà khoa học trên thế giới [10]-[14]. Các kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy, các vật liệu composit từ tính - bán dẫn có thể được ứng dụng trong xử lý nước ô nhiễm với hiệu suất cao. Mặc dù vậy, các vật liệu composit tạo thành còn tồn tại những hạn chế như: từ độ bão hòa kỹ thuật thấp, không ổn định, dễ kết đám làm giảm diện tích bề mặt, giảm khả năng quang xúc tác của vật liệu.

Nội dung bài báo trình bày phương pháp chế tạo nano composit từ tính - bán dẫn $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ bằng phương pháp hóa học với sự trợ giúp của sóng siêu âm. Nghiên cứu, khảo sát thành phần, cấu trúc, hình thái và các tính chất đặc trưng của nano composit cũng được trình bày chi tiết.

2. Thực nghiệm

Trong nghiên cứu này, hạt nano composit từ tính - bán dẫn $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ được chế tạo bằng phương pháp hóa học dưới sự hỗ trợ của sóng siêu âm gồm 3 bước thể hiện trong hình 1.

Bước 1: Chế tạo hạt nano Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa.

Hỗn hợp các dung dịch muối FeCl_2 và FeCl_3 trong môi trường kiềm của NH_4OH được khuấy liên tục trong 3 giờ với tốc độ 800 vòng/phút ở nhiệt độ 70°C . Sau khi lọc rửa nhiều lần với nước cất nhờ phân tách bằng từ trường thu được mẫu hạt nano Fe_3O_4 .

Bước 2: Chức năng hóa bề mặt hạt nano Fe_3O_4 với các nhóm amin ($-\text{NH}_2$).

Hỗn hợp chứa 100 mg hạt nano Fe_3O_4 , 11 ml NH_4OH 28% và 9 ml phân tử hữu cơ (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES – có công thức hóa học là $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$) trong 100 ml dung môi ethanol (EtOH) được siêu âm ở nhiệt độ 40°C . Sau khi siêu âm 2 giờ, đem lọc rửa hỗn hợp trên với nước cất nhiều lần nhờ phân tách bằng từ trường thu được mẫu hạt nano Fe_3O_4 chức năng hóa bề mặt với NH_2 (ký hiệu là $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$).

Bước 3: Chế tạo nano composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$.

100 mg hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ được phân tán đều trong dung môi EtOH có pH = 7, trước khi thêm vào 5 ml $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ và siêu âm ở nhiệt độ 40°C trong 2 giờ. Cuối cùng thêm vào hỗn hợp 15 ml NH_4OH 28% và tiếp tục siêu âm trong 5 giờ để thu được dung dịch chứa nano composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$. Mẫu nano composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ thu được sau khi lọc rửa với EtOH và nước cất nhiều lần.



Hình 1. Quy trình chế tạo hạt nano composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$

3. Kết quả và thảo luận

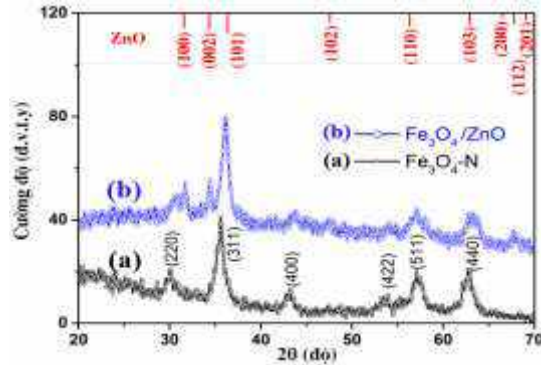
3.1. Cấu trúc và thành phần pha của vật liệu

Trên hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ được khảo sát trên hệ D8 Advance (Bruker - Germany) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (ĐHKHTN). Trên giản đồ XRD của $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí có các góc nhiễu xạ $2\theta = 30,2^\circ; 35,6^\circ; 43,3^\circ; 53,7^\circ; 57,3^\circ$ và $62,6^\circ$ tương ứng với vị trí các mặt phẳng nhiễu xạ (220), (311), (400), (422), (511) và (440) của nano ôxit sắt từ Fe_3O_4 , các vị trí này phù

hợp với thể phổ chuẩn của tinh thể nano Fe_3O_4 (JCPDS Cards 19-0629). Kết quả cho thấy hạt nano Fe_3O_4 đã chế tạo có cấu trúc lập phương, dạng spinel ngược thuộc nhóm cấu trúc không gian Fd-3m . Trong đó, khoảng cách d giữa các mặt tinh thể của vật liệu được tính toán theo công thức Bragg (1):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{với } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

Với θ , λ tương ứng là góc nhiễu xạ và bước sóng của tia X (cathode bằng đồng có $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$

Các tinh thể nano Fe_3O_4 có cấu trúc lập phương nên có thể tính toán hằng số mạng a theo công thức (2):

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2} \quad (2)$$

Trong đó, (h, k, ℓ) là các chỉ số Miller của mặt phẳng mạng tinh thể ở vị trí tương ứng với các đỉnh nhiễu xạ. Tính toán hằng số mạng nhờ sử dụng công thức (1) và (2) tại các đỉnh nhiễu xạ rõ nét thu được kết quả $a = 8,38 \pm 0,03 \text{ (\AA)}$, kết quả này phù hợp với hằng số mạng đã được nhiều nghiên cứu công bố [6], [14].

Đường kính D của các tinh thể nano Fe_3O_4 có thể được xác định từ giản đồ XRD dựa trên công thức Scherrer (3), với β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Trong đó, sai số của đường kính tinh thể vật liệu sẽ được tính toán theo công thức (4).

$$\Delta D = \left(\frac{0,9\lambda}{\beta^2 \cos \theta} \right) \Delta \beta + \left(\frac{0,9\lambda}{\beta \cos^2 \theta} \right) \Delta \theta \quad (4)$$

Kết quả tính toán đường kính của tinh thể nano Fe_3O_4 thu được có giá trị là $8,2 \pm 2,4 \text{ nm}$. Ở kích thước này, mẫu hạt nano Fe_3O_4 có cấu trúc đạt tới trạng thái đơn đômen, thể hiện tính chất siêu thuận từ đặc trưng [6], [9]. Hơn nữa, giản đồ XRD còn là minh chứng cho thấy các hạt nano Fe_3O_4 sau khi chức năng hóa với nhóm amin NH_2 thì các nano $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ tạo thành có cấu trúc và thành phần pha tinh thể hầu như không thay đổi.

Trên giản đồ XRD của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ có sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ có độ bán rộng lớn tại các vị trí mặt phẳng nhiễu xạ (220), (311), (511), (440) cho thấy rõ sự tồn tại của cấu trúc tinh thể nano Fe_3O_4 . So sánh với phổ nhiễu xạ chuẩn của nano tinh thể ZnO có thể lý giải được sự tồn tại các đỉnh nhiễu xạ có độ bán rộng lớn trong mẫu vật liệu composit là do tại vị trí gần các đỉnh nhiễu xạ (220), (311), (511), (440) của tinh thể Fe_3O_4 tương ứng còn tồn tại các đỉnh nhiễu xạ (110), (101), (110), (103) tại các góc nhiễu xạ lần lượt là $2\theta = 31,5^\circ; 36,3^\circ; 56,3^\circ; 62,9^\circ$. Bên cạnh đó, trên giản đồ XRD của composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ còn xuất hiện rõ các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí $34,4^\circ; 47,5^\circ; 67,7^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (002), (102), (112) của tinh thể nano ZnO. Sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ trên cho thấy tinh thể nano ZnO tạo thành có cấu trúc wurtzite (dạng hexagonal xếp chặt) phù hợp với giản đồ nhiễu xạ chuẩn của ZnO tại (JCPDS Cards 36-1451). Như vậy, sự mở rộng đỉnh nhiễu xạ trong giản đồ XRD của composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ là sự bao phủ đồng thời pha của các tinh thể thành phần cấu thành gồm Fe_3O_4 và ZnO.

Hằng số mạng a , c của tinh thể nano ZnO được tính toán theo công thức (5)

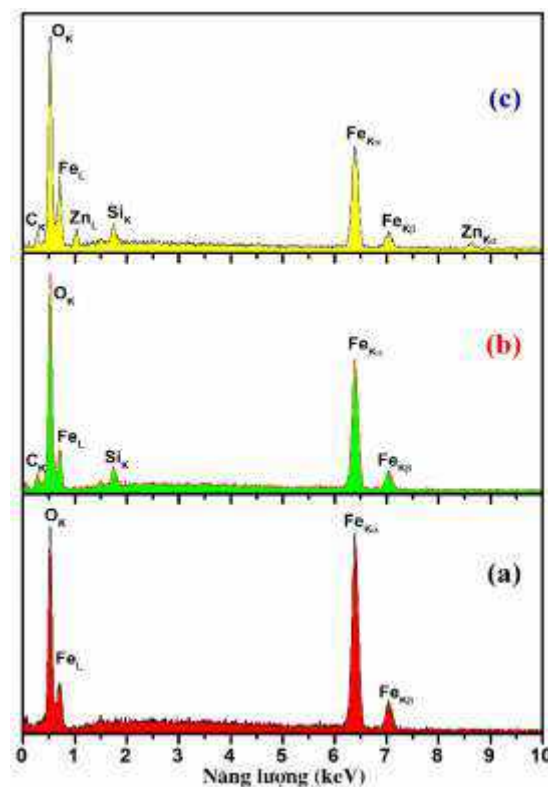
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \quad (5)$$

Kết quả tính toán thu được hằng số mạng $a = 3,25 \text{ (\AA)}$, $c = 5,21 \text{ (\AA)}$ phù hợp với các kết quả hằng số mạng của tinh thể ZnO đã được công bố [10], [15].

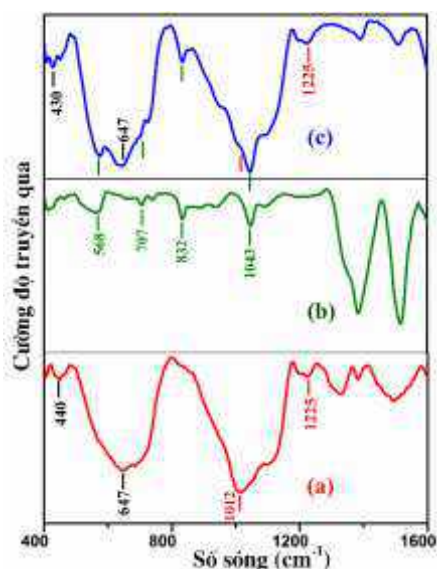
3.2. Thành phần nguyên tố, liên kết và hình thái của vật liệu

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của các mẫu vật liệu nano Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ và composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ được khảo sát trên hệ kính hiển vi điện tử quét Nova NanoSEM 450 Fei đặt tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Vật lý, Trường ĐHKHTN, thu được các kết quả như hình 3. Kết quả EDX hình 3 (a) cho thấy thành phần của mẫu vật liệu nano Fe_3O_4 gồm nguyên tố Fe, O có tỉ lệ phần trăm khối lượng tương ứng là 69,4% và 30,6% với sự xuất hiện của các đỉnh tán sắc $\text{Fe}_{L\alpha}$, $\text{Fe}_{K\alpha}$, $\text{Fe}_{K\beta}$ tại 0,702 keV; 6,404 keV; 7,071 keV và đỉnh $\text{O}_{K\alpha}$ tại 0,523 keV. Thành phần của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ (các hạt nano Fe_3O_4 chức năng hóa với các phân tử APTES) được biểu thị trên hình 3 (b), bên cạnh các đỉnh tán sắc của nguyên tố Fe và O còn xuất hiện rõ các đỉnh tán sắc của nguyên tố cacbon $\text{C}_{K\alpha}$, silic $\text{Si}_{K\alpha}$ tại mức năng lượng 0,273 keV; 1,746 keV tương ứng. Sự xuất hiện của đỉnh tán sắc của cacbon $\text{C}_{K\alpha}$, silic $\text{Si}_{K\alpha}$ cho thấy quá trình thủy phân và ngưng tụ APTES tạo ra các phân tử $(-\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ trên bề mặt của Fe_3O_4 , đây là minh chứng cho biết các phân tử APTES đã được chức năng hóa trên bề mặt của nano Fe_3O_4 . Trong hình 3 (c), ngoài sự xuất hiện các đỉnh tán sắc năng lượng của nguyên tố Fe, O, C, Si còn có sự xuất hiện của đỉnh tán sắc năng lượng của nguyên tố kẽm ở vị trí 1,031 keV và 8,605 keV tương ứng với $\text{Zn}_{L\alpha}$ và $\text{Zn}_{K\alpha}$ phù hợp với các công bố quốc tế về thành phần nguyên tố của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ [15]. Phần trăm khối lượng các nguyên tố trong mẫu composit thu được có giá trị lần lượt là Fe (35,5%); O (47,4%); Zn (10,4%); Si (6,3%). Kết quả EDX là minh chứng rõ ràng về các nguyên tố cấu thành nên các pha tinh thể trong vật liệu composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, kết quả này phù hợp với kết quả XRD nhận được. Liên kết giữa các phân tử trong mẫu vật liệu được khảo sát bằng phương pháp quang phổ biến đổi Fourier hồng ngoại (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) trên

hệ máy quang phổ FTIR-8400S của hãng Shimadzu (Nhật Bản) đặt tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN. Kết quả FTIR của các mẫu vật liệu được biểu diễn trên hình 4. Phổ FTIR của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ (hình 4 (a)) có sự xuất hiện đỉnh hấp thụ tại số sóng 440 cm^{-1} , 647 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo căng của liên kết Fe-O trong cấu trúc hạt nano Fe_3O_4 [16]. Các đỉnh hấp thụ xung quanh dải số sóng 1012 cm^{-1} được gán cho các mode dao động của liên kết Si-O-Si và Si-O-H hoặc dao động kéo dẫn của C-N, đây là bằng chứng chứng tỏ mẫu vật liệu nano Fe_3O_4 đã được chức năng hóa bề mặt với các phân tử APTES [17], phù hợp với kết quả đo thành phần nguyên tố EDX thu được.



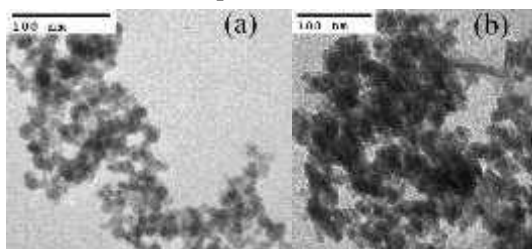
Hình 3. Phổ tán sắc năng lượng tia X của mẫu vật liệu nano Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ và composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ Trong phổ FTIR của nano ZnO trên hình 4 (b) (mẫu đối chứng ZnO chế tạo bằng phương pháp hóa học tương tự với quá trình chế tạo ZnO trong composit) với sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho liên kết Zn-O và Zn-OH trong dung môi nước cất.



Hình 4. Phổ FTIR của vật liệu nano Fe_3O_4 -N, ZnO và composit Fe_3O_4 /ZnO

Hình 4(c) có sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ tại các dải số sóng 430 cm^{-1} , 647 cm^{-1} và 1012 cm^{-1} đặc trưng cho sự tồn tại của vật liệu lõi Fe_3O_4 -N tạo thành composit Fe_3O_4 /ZnO. Đồng thời, phổ FTIR của nano composit Fe_3O_4 /ZnO còn xuất hiện đỉnh hấp thụ tại các số sóng 568 cm^{-1} , 832 cm^{-1} và 1043 cm^{-1} trùng khớp với các đỉnh hấp thụ của nano ZnO. Các đỉnh hấp thụ này tương ứng đặc trưng cho các liên kết Zn-O tứ diện, liên kết Zn-O bát diện và liên kết Zn-OH của vật liệu nano ZnO tạo thành gắn trên bề mặt của các hạt nano Fe_3O_4 -N [15]. Như vậy, các tinh thể nano ZnO hình thành đã gắn kết trên bề mặt của nano Fe_3O_4 -N tạo thành vật liệu composit Fe_3O_4 /ZnO bền vững.

Hình thái của vật liệu nano được khảo sát trên kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL JEM1010 cho kết quả trên hình 5.



Hình 5. Ảnh TEM của vật liệu nano Fe_3O_4 -N (a) và composit Fe_3O_4 /ZnO (b)

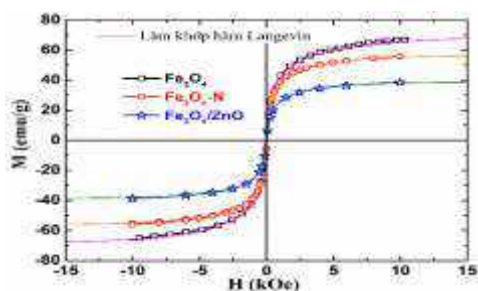
Hình 5 (a) cho thấy các hạt nano Fe_3O_4 -N có dạng cầu, có kích thước phân bố đồng đều khoảng $7\text{ nm} - 16\text{ nm}$, kết quả này phù hợp với kết quả tính toán từ giản đồ XRD.

Hình 5 (b) là ảnh TEM của mẫu nano composit Fe_3O_4 /ZnO với độ tương phản khác nhau, sự xuất hiện các hạt nhỏ bóng mờ quanh các phần đậm màu có thể là các tinh thể nano ZnO gắn kết với nano Fe_3O_4 -N. Kích thước của các hạt nano composit nằm trong khoảng từ $15\text{ nm} - 50\text{ nm}$. Ở kích thước này, các hạt nano composit thích hợp cho các ứng dụng xử lý chất ô nhiễm trong dung dịch.

3.3. Từ tính của vật liệu

Tốc độ phân tách, vận chuyển hướng đích của các hạt nano composit có từ tính tỉ lệ thuận với vận tốc v_m của hạt nano gây ra bởi lực hút từ trong từ trường ngoài. Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Lim và cộng sự, giá trị v_m tỉ lệ với kích thước và độ cảm từ của hạt nano [18]. Vì vậy, các hạt nano muốn có khả năng phân tách và hấp phụ tốt chất ô nhiễm trong dung dịch thì cần phải thỏa mãn điều kiện: Thứ nhất, kích thước hạt nano composit không quá nhỏ sao cho v_m đủ lớn; Thứ hai, các hạt nano muốn phân tán, bắt cặp tốt với các chất ô nhiễm trong dung dịch thì kích thước hạt không quá lớn giúp tăng diện tích bề mặt tiếp xúc của vật liệu.

Hơn nữa, độ cảm từ của hạt nano composit có giá trị cao giúp quá trình phân tách dễ dàng. Muốn vậy, các hạt nano từ tính Fe_3O_4 phải có tính chất siêu thuận từ (lực kháng từ H_C và từ dư M_r rất nhỏ ~ 0). Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Issa thì các hạt nano Fe_3O_4 phải có kích thước dưới 30 nm , trong khi đó từ độ bão hòa kỹ thuật (M_s) có giá trị lớn [17]. Kết quả tính toán từ giản đồ XRD và ảnh TEM đều cho thấy các hạt nano Fe_3O_4 chế tạo được có đường kính dưới 20 nm , ở kích thước này các hạt nano Fe_3O_4 có tính chất siêu thuận từ. Minh chứng cho nhận định trên là kết quả khảo sát từ kế mẫu rung (VSM) của các mẫu nano Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -N và composit Fe_3O_4 /ZnO được biểu diễn như trên hình 6.



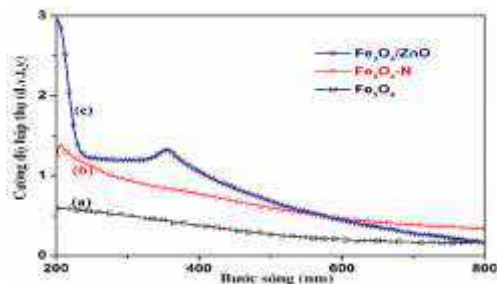
Hình 6. Đường cong từ độ phụ thuộc từ trường ngoài của các vật liệu nano Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -N và composit Fe_3O_4/ZnO

Đường cong từ độ phụ thuộc từ trường ngoài ($M - H$) của tất cả các mẫu vật liệu đều đi qua gốc tọa độ, không có hiện tượng từ trễ, do đó các mẫu đều có tính chất siêu thuận từ [16]. Trong khi đó, nano tinh thể ZnO và lớp chức năng hóa trên bề mặt của Fe_3O_4 được biết đến là vật liệu nghịch từ nên sẽ không đóng góp gì thêm vào tính chất từ của hệ vật liệu nano composit Fe_3O_4/ZnO [17]. Vì vậy, tính chất từ của hạt nano composit Fe_3O_4/ZnO hoàn toàn tạo nên bởi tính chất từ của hạt nano Fe_3O_4 . Mặt khác, vật liệu siêu thuận từ có đường cong $M - H$ tuân theo quy luật hàm Langevin cho bởi công thức (6) [16].

$$M = M_s \left[\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} \right] \quad (6)$$

Trong đó, M_s là từ độ bão hòa kỹ thuật, μ là mômen từ của một đơn hạt siêu thuận từ tại nhiệt độ phòng $T=300$ K. Sau khi làm khớp (fit) hàm Langevin (6) với đường cong $M - H$ thu được kết quả trên hình 6, với các giá trị M_s cao đạt tới 68,5 emu/g và 38,6 emu/g tại nhiệt độ phòng, ở từ trường 15 kOe của nano Fe_3O_4 và composit Fe_3O_4/ZnO tương ứng phù hợp với các công bố khác trên thế giới [16].

3.4. Tính chất quang của vật liệu



Hình 7. Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến của các vật liệu nano Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -N và composit Fe_3O_4/ZnO

Ngoài tính chất từ giúp phân tách, thu hồi chất ô nhiễm, nano composit Fe_3O_4/ZnO chứa tinh thể nano bán dẫn còn thể hiện khả năng quang xúc tác mạnh làm biến đổi các phân tử ô nhiễm khi được kích thích và hấp thụ sóng ánh sáng thích hợp [19]. Khả năng hấp thụ của các mẫu sau khi định lượng chính xác nồng độ được khảo sát trên hệ máy UV 2450PC. Kết quả phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) của các mẫu đo ở nhiệt độ phòng thể hiện trên hình 7. Kết quả cho thấy nano Fe_3O_4 không xuất hiện bờ hấp thụ trong dải bước sóng 200 nm - 800 nm, còn với nano Fe_3O_4 -N có bờ hấp thụ ở bước sóng trên 200 nm được gán cho là sự hấp thụ của các nhóm chức năng $-(O)_3-Si-(CH_2)_3-NH_2$ trên bề mặt nano Fe_3O_4 . Trong khi đó, nano composit Fe_3O_4/ZnO có bờ hấp thụ rõ ràng với đỉnh hấp thụ ở bước sóng 365 nm, mở ra khả năng ứng dụng hấp phụ và xúc tác mạnh các chất ô nhiễm trong dung dịch [12]-[14].

4. Kết luận

Sử dụng các phương pháp hóa học đơn giản, trong bài báo này đã chế tạo được nano composit Fe_3O_4/ZnO . Nano composit chế tạo được vừa có tính chất siêu thuận từ với từ độ bão hòa kỹ thuật lên đến 38,6 emu/g, vừa có tính chất quang xúc tác mạnh với đỉnh hấp thụ ở 365 nm, hứa hẹn khả năng ứng dụng vật liệu này trong xử lý nước ô nhiễm với hiệu suất cao.

Lời cảm ơn

Công trình này nhận được sự hỗ trợ về cơ sở vật chất, tài chính của Trường Đại học Giao thông Vận tải, Bộ giáo dục và Đào tạo từ đề tài mã số B2018-GHA-17.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. World Health Organization, Progress on sanitation and drinking water. 2015 Update and MDG Assessment. [Online]. Available: https://www.unicef.org/publications/index_82419.html. [Accessed Aug. 30, 2019].
- [2]. L. Jiang, Y. Wang, and C. Feng, "Application of photocatalytic technology in environmental

- safety,” *Procedia Engineering*, vol. 45, pp. 993-997, 2012.
- [3]. R. E. Adam, G. Pozina, and M. Willander, “Syn-thesis of ZnO nanoparticles by coprecipitation method for solar driven photo-degradation of Congo red dye at different pH,” *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, vol. 32, pp. 11-18, 2018.
- [4]. 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.
- [5]. 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*, 2016. [Online]. Available: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2016/4964828/>. [Accessed July 18, 2019].
- [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, R. D. Alorro, A. N. Encila and Yoo K., “Magnetic Adsorbents for the Recovery of Precious Metals from Leach Solutions and Wastewater,” *Metals*, vol. 7, no. 12, pp. 529-560, 2017.
- [8]. M. Neamtu, C. Nadejde, V. D. Hodoroaba, R. J. Schneider, L. Verestiuc and U. Panne, “Functionalized magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, catalytic application and assessment of toxicity,” *Scientific Reports*, vol. 8, pp. 6278, 2018.
- [9]. A. M. Gutierrez, T. D. Dziubla and J. Z. 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.
- [10]. 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.
- [11]. S. Balu, K. Uma, G. 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.
- [12]. H. Su, X. Song, J. Li, M. Z. Iqbal, S. 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]. 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.
- [14]. 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.
- [15]. 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, no. 2, pp. 451-459, 2016.
- [16]. Z. Nemati, S. M. Salili, J. Alonso, A. Ataie, R. Das, M. H. Phan, and H. Srikanth, “Superpara-magnetic iron oxide nanodiscs for hyperthermia therapy: does size matter?,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 714, pp. 709-714, 2017.
- [17]. B. Issa, I. M. Obaidat, B. A. Albiss, and Y. Haik, “Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 14, pp. 21266-21305, 2013.
- [18]. J. Lim, R. D. Tilton, A. Eggeman, and S. A. Majetich, “Design and synthesis of plasmonic magnetic nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 311, pp. 78-83, 2007.
- [19]. M. K. Zahra, Y. Amirali and N. Nima, “Optical Properties of Zinc Oxide Nano-particles Prepared by a One-Step Mechano-chemical Synthesis Method,” *Journal of Physical Science*, vol. 26, no. 2, pp. 41-51, 2015.