

TỔNG HỢP NANO COBALT FERRITE DẠNG CẦU RỖNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT VÀ ỨNG DỤNG TRONG XÚC TÁC

Phan Thị Kim Thu^{1,2*}, Lê Thị Hòa¹

¹Trường Đại Học Khoa Học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

²Trường Cao đẳng sư phạm Đắk Lắk, 349 Lê Duẩn, Buôn Ma Thuột, Đắk Lắk, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Phan Thị Kim Thu <kimthu1912@gmail.com>

(Ngày nhận bài: 07-01-2020; Ngày chấp nhận đăng: 11-02-2020)

Tóm tắt. Bài báo này mô tả quá trình tổng hợp coban ferrite (CoFe_2O_4) bằng cách sử dụng khuôn carbonate cầu được điều chế từ dung dịch glucose, sau đó là xử lý nhiệt. Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDX), hiển vi điện cực quét (SEM), từ kế mẫu rung (VSM), nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ tia X (XPS), hấp thụ nitơ / đường đẳng nhiệt giải hấp và quang phổ tử ngoại khả kiến (UV–Vis). Nung tiền chất thu được coban ferrite cầu rỗng có kích thước 300–400 nm với độ từ tính bão hòa là 59 eV. CoFe_2O_4 đã được sử dụng làm chất xúc tác cho quá trình phân hủy xúc tác rhodamine-B trong điều kiện ánh sáng khả kiến. Động học của sự phân hủy rhodamine-B cũng được đề cập.

Từ khóa: cobalt ferrite, catalyst, rhodamine-B

Cobalt ferrite hollow spheres: synthesis by hydrothermal method and application as catalyst

Phan Thi Kim Thu^{1,2*}, Le Thi Hoa¹

¹University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

²Daklak College of Education, 349 Le Duan St., Buon Ma Thuot, Daklak, Vietnam

* Correspondence to Phan Thi Kim Thu <kimthu1912@gmail.com>

(Received: 07 January 2020; Accepted: 11 February 2020)

Abstract. This paper describes the *in situ* synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) using carbonaceous microspheres prepared from a glucose solution as a template, followed by subsequent heat treatment. The obtained material was characterized using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscope (SEM), vibrating sample magnetometer (VSM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nitrogen adsorption/desorption isotherms, and ultraviolet-visible spectroscopy (UV–Vis). The calcination of the precursor provides cobalt ferrite hollow spheres sized 300–400 nm with magnetic saturation of 59 eV. CoFe_2O_4 was used as a catalyst for rhodamine-B photocatalytic decomposition under visible light. The kinetics of rhodamine-B decomposition is also addressed.

Keywords: cobalt ferrite, catalyst, rhodamine-B

1 Mở đầu

Các vật liệu nano oxide dạng cầu rỗng gần đây đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học vì ứng dụng hiệu quả của nó trong nhiều lĩnh vực bao gồm xúc tác, dẫn thuốc, cảm biến khí, v.v. [1-4]. Cobalt ferrite với cấu trúc spinel (CoFe_2O_4) đã được nghiên cứu rộng rãi do hiệu ứng điện từ cao [5], độ ổn định hóa học tốt, độ cứng cơ học và tính dị hướng tinh thể khối cao. Tiến hành thủy nhiệt ở 140°C rồi nung ở 600°C , Mostafa và cs. đã chế tạo CoFe_2O_4 với độ kết tinh cao. CoFe_2O_4 được ứng dụng để hấp phụ phẩm nhuộm có ưu điểm hơn oxit sắt hay cobalt thành phần, đặc biệt có thể thu hồi khi sử dụng từ trường ngoài [6]. Vật liệu nano oxit CoFe_2O_4 đã và đang được nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới tiến hành tổng hợp và đạt được những thành công đáng kể. Houshiar và Zebhi đã tiến hành tổng hợp vật liệu nano oxit CoFe_2O_4 bằng 3 phương pháp: đốt cháy, đồng kết tủa và kết tủa [7].

Kalama và cs. đã tổng hợp CoFe_2O_4 bằng phương pháp thủy nhiệt với kích thước hạt trung bình từ 20 đến 30 nm và nhận thấy vật liệu có khả năng phân hủy thuốc nhuộm xanh methylene đạt đến 80% sau thời gian 140 phút trong điều kiện ánh sáng tự nhiên [8]. Vinosha và cs. đã tổng hợp vật liệu nano CoFe_2O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa với kích thước hạt trung bình từ 12 đến 24 nm và vật liệu có khả năng phân hủy xanh methylene đạt đến 99,3% sau 75 phút phản ứng [9]. Ngoài xanh methylene, rhodamine B và methyl da cam cũng được sử dụng trong công nghiệp nhuộm vải sợi. Những chất hóa học này khá độc và ảnh hưởng lớn đến môi trường.

Trong nghiên cứu này, các hạt nano CoFe_2O_4 dạng cầu rỗng đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu này có khả năng hoạt động quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến đối với các phẩm màu rhodamine-B, methyl da cam và xanh methylene và có thể ứng dụng trong phân tích các chất gây ô nhiễm môi trường.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cobalt (II) nitrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sắt (II) sunfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), rhodamine B (rhodamine-B), methyl da cam và xanh methylene được mua từ hãng Merck, Đức.

2.2 Thiết bị đo

Giản đồ XRD của mẫu được ghi trên máy D8-Advance, Bruker với tia phát xạ $\text{CuK}\alpha$ có bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Phổ EDX và ảnh SEM được ghi trên máy SEM JMS-5300LV (Nhật) ở 10 kV. Tính chất từ của vật liệu được đo bằng từ kế mẫu rung (VSM) trên máy Micro Sence Easy VSM 20130321-02. Phổ XPS được ghi trên phổ kế ESCA Lab 250 (Thermo Scientific Corporation) với một nguồn tia X đơn sắc của $\text{Al K}\alpha$ (1486,6 eV). Phổ UV-Vis-DR được ghi trên máy JASCO-V670 với bước sóng từ 200 đến 800 nm. Các đặc tính hấp thụ ánh sáng thu được bằng cách sử dụng quang phổ phản xạ khuếch tán được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy Lamda 25 Spectrophotometer (Perkinelmer, Singapore).

2.3 Tổng hợp vật liệu

Trong mỗi thí nghiệm, hòa tan hoàn toàn 4 g glucose, 1,477 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 2,808 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vào 40 mL nước cất và cho dung dịch này vào bình Teflon, đậy kín và thủy nhiệt ở 185°C trong 8 giờ. Sản phẩm là chất bột màu đen và được rửa ly tâm ba lần bằng nước cất và hai lần bằng ethanol nguyên chất để loại bỏ tạp chất. Sấy khô sản phẩm thu được ở 80°C trong 5 giờ và nung ở 500°C trong 5 giờ.

2.4 Thực nghiệm xúc tác quang

Đẳng nhiệt hấp phụ

Cho lần lượt 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 và 110 mg cobalt ferrite vào một loạt 8 bình tam giác (dung tích 250 mL) chứa 100 mL dung dịch rhodamine-B ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), đậy kín và lắc bằng máy lắc IKA HS/KS 260 (Đức) trong 24 giờ để đảm bảo

đạt được cân bằng hấp phụ. Sau đó ly tâm để loại bỏ chất hấp phụ. Nồng độ của dung dịch phẩm nhuộm được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy Lamda 25 Spectrophotometer (Perkinelmer, Singapore) ở λ_{\max} của phẩm nhuộm rhodamine-B (650 nm).

Xúc tác quang phân hủy rhodamine-B

Một hỗn hợp dung dịch rhodamine-B và cobalt ferrite được cho vào cốc 250 mL, khuấy nhẹ trên máy Thermo Scientific Cimarec (Malaysia). Thí nghiệm được tiến hành trong điều kiện chiếu ánh sáng khả kiến bằng đèn Philip (công suất 250 W và kính lọc $\lambda < 400$ nm). Sau mỗi khoảng thời gian xác định, dung dịch được hút ra bằng xi lanh và ly tâm để loại bỏ chất xúc tác. Nồng độ của dung dịch phẩm nhuộm cuối cùng được xác định theo mô tả ở phần Đăng nhiệt hấp phụ, mục 2.4.

Các bước thực hiện phản ứng quang xúc tác của cobalt ferrite với các methyl cam và xanh methylene được tiến hành tương tự như đối với rhodamine-B.

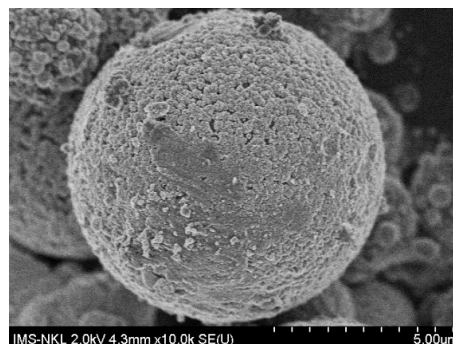
3 Kết quả và thảo luận

3.1 Đặc trưng vật liệu

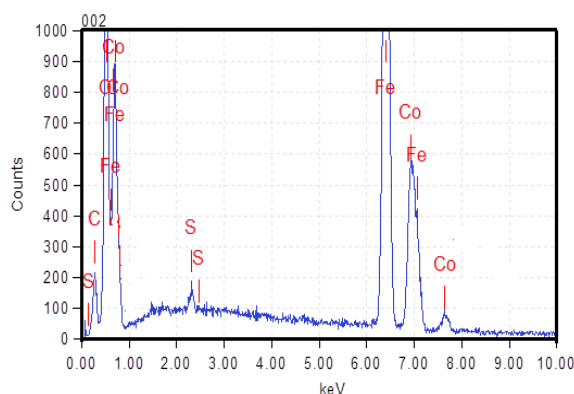
Ảnh SEM của các tiền chất điều chế cobalt ferrit được trình bày trên Hình 1. Các hạt hình cầu xuất hiện bám trên bề mặt. Điều này có thể gây ra bởi một pha thứ hai kết tinh trên bề mặt các hạt cầu. Nghĩa là pha lưỡng oxide sắt/cobalt đã ngưng tụ trên bề mặt carbon thông qua phản ứng giữa các hydroxide kim loại và các mặt cầu carbon để tạo ra tiền chất cobalt ferrite.

Kết quả phân tích EDX của các mẫu tiền chất nung ở 500 °C trong 4 h (Hình 2) cho thấy tồn tại các nguyên tố cobalt và sắt trong mẫu. Tỷ lệ mol Co/Fe ban đầu đưa vào và trong sản phẩm là 1:1 và 1:2. Kết quả này cho thấy spinel thu được là hợp thức ứng với công thức hóa học CoFe_2O_4 .

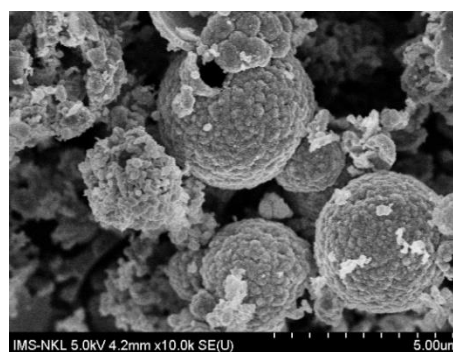
Ảnh SEM của CoFe_2O_4 cho thấy vật liệu có cấu trúc đa tầng bao gồm các hạt hình cầu rỗng cấu tạo từ các hạt nano với đường kính khoảng vài chục nanomet (Hình 3). Tính chất từ của spinel được xác định bằng phép đo VSM ở nhiệt độ môi trường xung quanh (Hình 4). Các đường trễ từ hoá bão hòa có hình chữ S. Giá trị từ hoá bão hòa của spinel là 59 emug⁻¹. Độ kháng từ tính gần 1000 Oe vẫn còn từ hóa khi loại bỏ từ trường bên ngoài. Do đó, cobalt ferrite là vật liệu sắt từ. Nó thuộc loại cứng do sự kháng từ lớn, rất hữu ích trong nam châm vĩnh cửu.



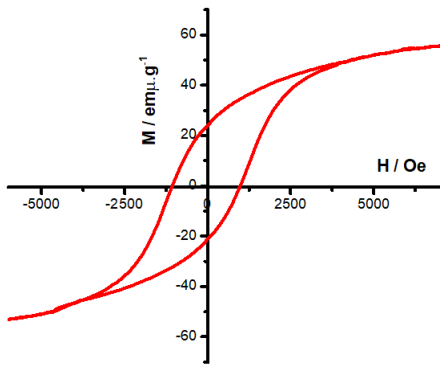
Hình 1. Ảnh SEM của tiền chất điều chế CoFe_2O_4



Hình 2. Phổ EDX mẫu CoFe_2O_4



Hình 3. Ảnh SEM của CoFe_2O_4 nung ở 500 °C

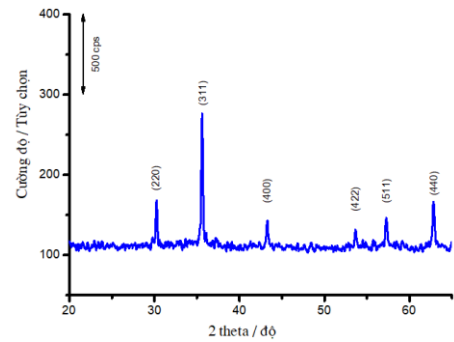


Hình 4. Đường cong bão hòa của mẫu cobalt ferrite

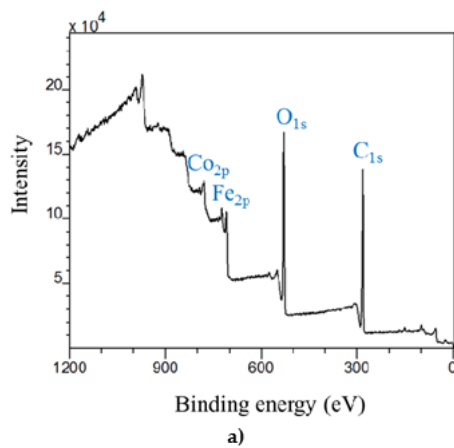
Nhiều xạ XRD cho thấy ở pha cobalt ferrite đã hình thành ngay ở nhiệt độ thủy nhiệt ứng với các mặt đặc trưng (220) tại 30°, (311) tại 37°, (400) tại 43°, (422) tại 57° và (440) tại 62° (Hình 5).

Phổ XPS của CoFe_2O_4 (Hình 6) cho phép xác định thành phần hóa học, trạng thái hóa học và trạng thái điện tử của các nguyên tố Fe, Co, O và

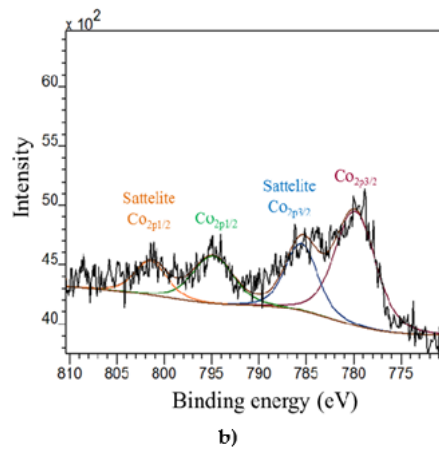
thậm chí C trên bề mặt của vật liệu. Tín hiệu của O_{1s} ở 529,94 eV cho thấy liên kết giữa O và kim loại ở 531,33 eV là O-C (hợp chất hữu cơ) do quá trình đốt cháy không hoàn toàn của hợp chất hữu cơ. $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ xuất hiện ở 779,85 eV với đỉnh vệ tinh ở 785,51 eV. Đỉnh ở 794,85 eV là của $\text{Co}_{2p_{1/2}}$. Fe_{2p} ở các mức năng lượng liên kết là 710,67 eV và 723,67 eV đối với $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ và $\text{Fe}_{2p_{1/2}}$. Kết quả XPS phù hợp với kết quả phân tích ở trên.



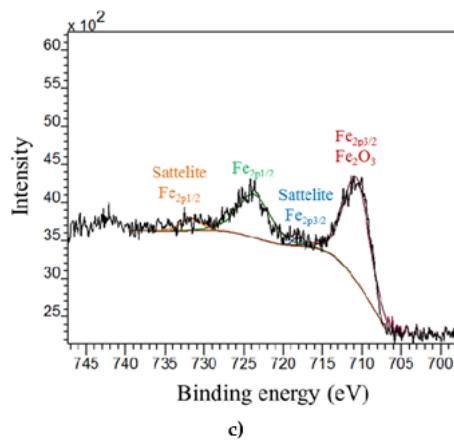
Hình 5. Giản đồ XRD của CoFe_2O_4 nung ở 500 °C



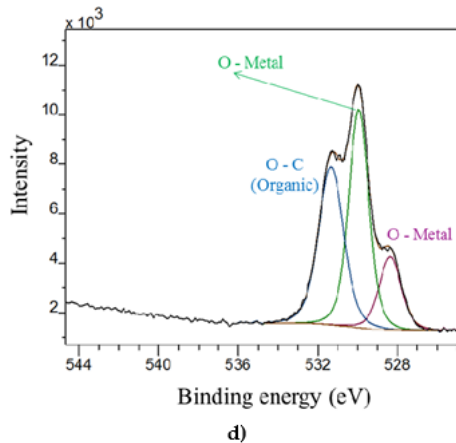
a)



b)



c)

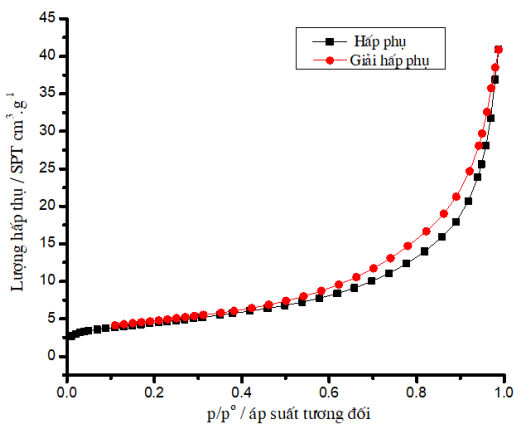


d)

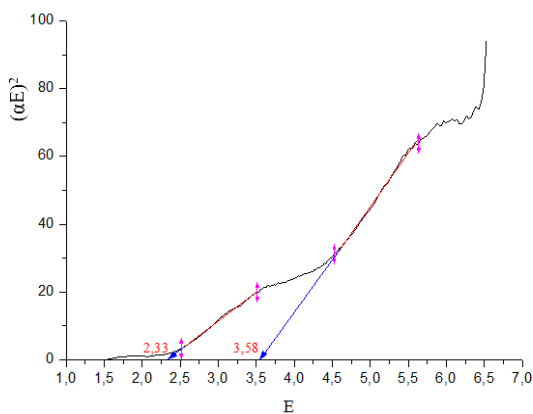
Hình 6. Phổ XPS của CoFe_2O_4 : a) Khảo sát phổ XPS; b) Co_{2p} ; c) Fe_{2p} ; d) O

Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nito của cobalt ferrite nung ở 500 °C (Hình 7) có thể thấy đây là đường cong đẳng nhiệt thuộc loại III theo phân loại IUPAC. Diện tích bề mặt riêng tính theo mô hình BET là 15 m².g⁻¹. Điều đáng chú ý là diện tích bề mặt riêng của cobalt ferrite gần với diện tích bề mặt của template cacbon cầu. Có thể cobalt ferrite dạng cầu tồn tại ở dạng phân tán cao và ít kết tụ.

Đường cong của $(\alpha E)^2$ theo E (trong đó α là hệ số hấp thụ và E là năng lượng photon) [10] cho phép xác định năng lượng vùng cấm của cobalt ferrite bằng cách ngoại suy đoạn thẳng xuống trục E (trong đó $E = E_g$). Cảnh hấp thụ trong khoảng 400–600 nm của cobalt ferrite tương ứng với các khoảng trống của dải là 2,3–3,2 eV (Hình 8).



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ / giải hấp phụ nito của vật liệu CoFe₂O₄



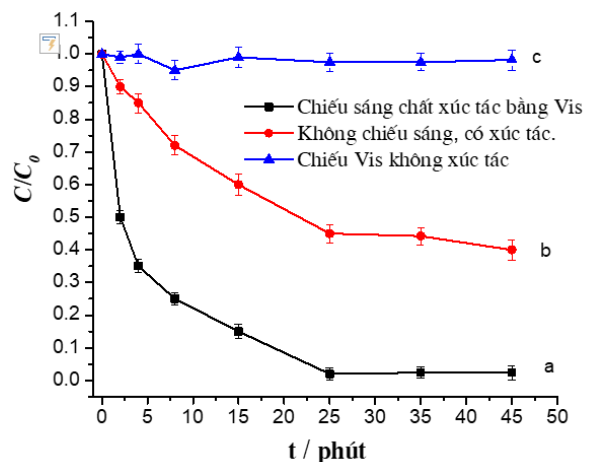
Hình 8. Đồ thị Tauc của vật liệu CoFe₂O₄

3.2 Hoạt tính quang xúc tác của cobalt ferrite

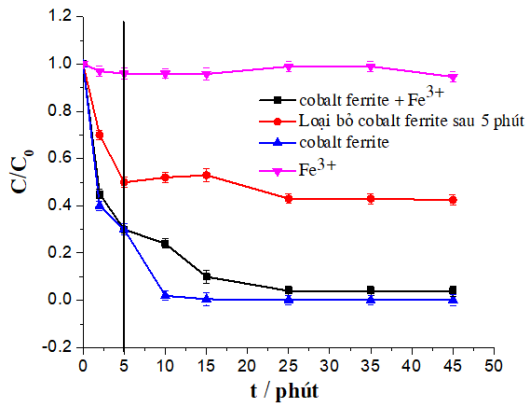
Động học phân hủy xúc tác quang cho rhodamine-B

Hình 9 trình bày động học phân hủy xúc tác quang rhodamine-B trong ba trường hợp: chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến với chất xúc tác, không chiếu sáng với sự có mặt của chất xúc tác và chiếu sáng mà không có chất xúc tác. Màu của rhodamine-B đã bị loại bỏ hoàn toàn sau 45 phút trong khi khoảng 43% quá trình mất màu rhodamine-B là do sự hấp phụ trên bề mặt của cobalt ferrite trong tối. Ngoài ra, rhodamine-B không bị phân hủy nếu chỉ chiếu ánh sáng mà không có cobalt ferrite. Như vậy, cobalt ferrite đóng vai trò là một chất xúc tác quang trong điều kiện ánh sáng khả kiến.

Ion Fe (III) thêm vào không ảnh hưởng đến quá trình mất màu rhodamine-B (Hình 10). Sự mất màu của rhodamine-B cũng không xảy ra khi trong dung dịch thuốc nhuộm chỉ có Fe (III) và Fe (III) không thể hiện hoạt tính xúc tác quang trong điều kiện này. Nếu tiến hành loại bỏ cobalt ferrite từ hỗn hợp sau 5 phút phản ứng thì sự mất màu của thuốc nhuộm cũng bị dừng lại trong khi vẫn duy trì chiếu ánh sáng khả kiến. Các kết quả này cho thấy cobalt ferrite là chất xúc tác dị thể trong phản ứng phân hủy rhodamine-B.



Hình 9. Động học phân hủy quang xúc tác đối với thuốc nhuộm rhodamine-B (Điều kiện phản ứng: C₀ = 20 ppm, V = 100 ml, t = 25 °C, m = 0,05 g)



Hình 10. Động học phân hủy quang xúc tác của rhodamine-B với cobalt ferrite và cobalt ferrite khi thêm vào 0,05 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Điều kiện phản ứng: $C_0 = 20$ ppm, $V = 100$ ml, $t = 25$ °C, $m = 0,05$ g)

Các thí nghiệm nghiên cứu động học thường được thiết kế theo hai cách. Thứ nhất, thêm chất xúc tác và đồng thời kích hoạt nguồn sáng. Thứ hai, hấp phụ màu đạt bão hòa sau đó kích hoạt nguồn sáng. Động học phân hủy xúc tác thuốc nhuộm thường được nghiên cứu thông qua mô hình động học biểu biến bậc 1 hay mô hình Hinshelwood–Langmuir cho xúc tác dị thể. Hầu như các nghiên cứu động học bỏ qua cân bằng hấp phụ trong tính toán. Trong nghiên cứu này, quá trình hấp phụ xảy ra rất nhanh và hạn chế sự tương tác của ánh sáng với chất xúc tác, nên thí nghiệm được thiết kế theo cách thứ nhất.

Trước tiên chất xúc tác dị thể hấp phụ rhodamine-B từ pha dung dịch hình thành rhodamine-B hoạt tính lên trên bề mặt và sau đó nó được phân hủy dưới sự chiếu ánh sáng. Những phản ứng hấp phụ được giải thích như sau:

Giai đoạn 1:

rhodamine-B + bề mặt \rightleftharpoons rhodamine-B (bề mặt)
(nhanh) (1)

Giai đoạn 2:

rhodamine-B (bề mặt) \rightarrow sản phẩm (chậm) (2)

Giả định rằng bước thứ nhất xảy ra cân bằng và bước thứ hai quyết định tốc độ phản ứng. Dung lượng hấp phụ cân bằng được tính bằng biểu thức:

$$q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad (3)$$

trong đó V (L) là thể tích của dung dịch phản ứng; C_0 và C_e (mg/L) là nồng độ của rhodamine-B ban đầu và cân bằng. Mối quan hệ giữa nồng độ rhodamine-B (C_e) và dung lượng phụ (q_e) được biểu diễn bằng phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Đẳng nhiệt hấp phụ của rhodamine-B trên cobalt ferrite đã được nghiên cứu riêng. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich ở dạng phi tuyến tính đã được sử dụng trong nghiên cứu này. Phương trình Langmuir có giá trị đối với sự hấp phụ đơn lớp trên bề mặt thể hiện ở công thức (4):

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

trong đó q_m là dung lượng hấp phụ đơn cực đại ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L là hằng số cân bằng Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) và C_e , q_e là nồng độ và dung lượng hấp phụ ở điều kiện cân bằng.

Phương trình Freundlich biểu thị dung lượng hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất (Bt. 5)

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

trong đó K_F – hằng số Freundlich – là thước đo khả năng hấp phụ; n là một tham số thực nghiệm.

Hệ số xác định R^2 tính theo mô hình Langmuir cao hơn tính theo mô hình Freundlich chứng tỏ mô hình Langmuir mô tả tốt số liệu thực nghiệm hơn (Bảng 1). Dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp (q_m) và hằng số cân bằng Langmuir thu được từ đồ thị phi tuyến tính q_e với C_e tương ứng là $q_m = 312 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ và $K_L = 0,25$.

Bảng 1. Các tham số đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir và Freundlich

Mô hình Langmuir		Mô hình Freundlich			
K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	q_m ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	R^2	K_F	n	R^2
0,25	312	0,98	12	2,1	0,9

Giả thiết giai đoạn 2 là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Mô hình Langmuir-Hinshelwood được thiết lập như sau: Gọi θ là tỷ phần của các vị trí bề mặt là bị chiếm bởi những phân tử chất màu bị hấp phụ (giai đoạn 2). Sự hấp phụ được giả thiết là xảy ra nhanh và nhanh chóng đạt cân bằng. Tốc độ phân hủy xúc tác quang tỉ lệ với phần bề mặt bị chiếm được biểu diễn như sau

$$r = k_r \theta \quad (6)$$

trong đó k_r là hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Tỷ phần bao phủ θ được tính từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir, khi đó phương trình (6) được viết lại như sau

$$r = k_r \times \frac{K_L C}{1 + K_L C} = -\frac{dC}{dt} \quad (7)$$

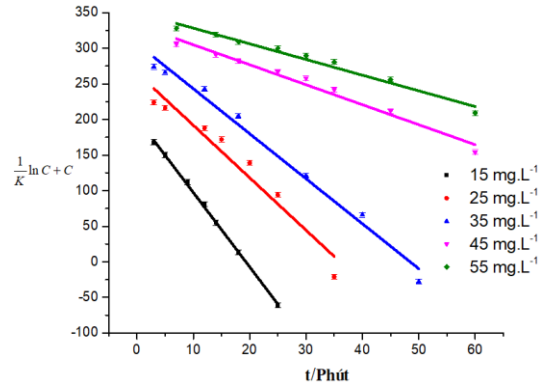
Lấy tích phân phương trình (7) với điều kiện biên của $C = C_e$ tại thời gian $t = 0$ phút; $C = C$ tại $t = t$

$$\frac{1}{K_L} \times \ln C + C = -k_r t + \frac{1}{K_L} \times \ln C_0 + C_0 \quad (8)$$

Đồ thị của $\frac{1}{K_L} \times \ln C + C$ theo t được trình bày trên Hình 11. Giá trị của k_r thu được từ độ dốc của đường tuyến tính. Hệ số tương quan tuyến tính cao $R^2 = 0,83 \pm 0,99$ và có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$) cho thấy rằng mô hình đề xuất là phù hợp. Giá trị của k_r (Bảng 2) cho thấy rằng hằng số tốc độ được tìm thấy là hằng số tại một nhiệt độ nhất định. Tuy nhiên, những kết quả trình bày cho thấy k_r thay đổi khi nồng độ ban đầu thay đổi. Nồng độ rhodamine-B cao sẽ ngăn cản ánh sáng tiếp xúc với chất xúc tác. Như vậy, tốc độ phân hủy quang hóa nhìn chung giảm khi nồng độ rhodamine-B tăng.

Bảng 2. Các thông số động học k_r theo nồng độ rhodamine-B

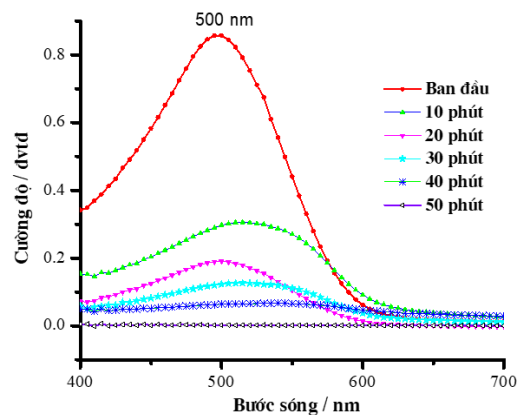
Nồng độ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	R^2	k_r ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
15	0,988	10,5
25	0,936	7,4
35	0,984	6,4
45	0,975	2,8
55	0,970	2,2



Hình 11. Các đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa $(\frac{1}{K_L} \times \ln C + C)$ và t ở các nồng độ ban đầu khác nhau của rhodamine-B

Khả năng phân hủy quang hóa của rhodamine-B trên cobalt ferrite

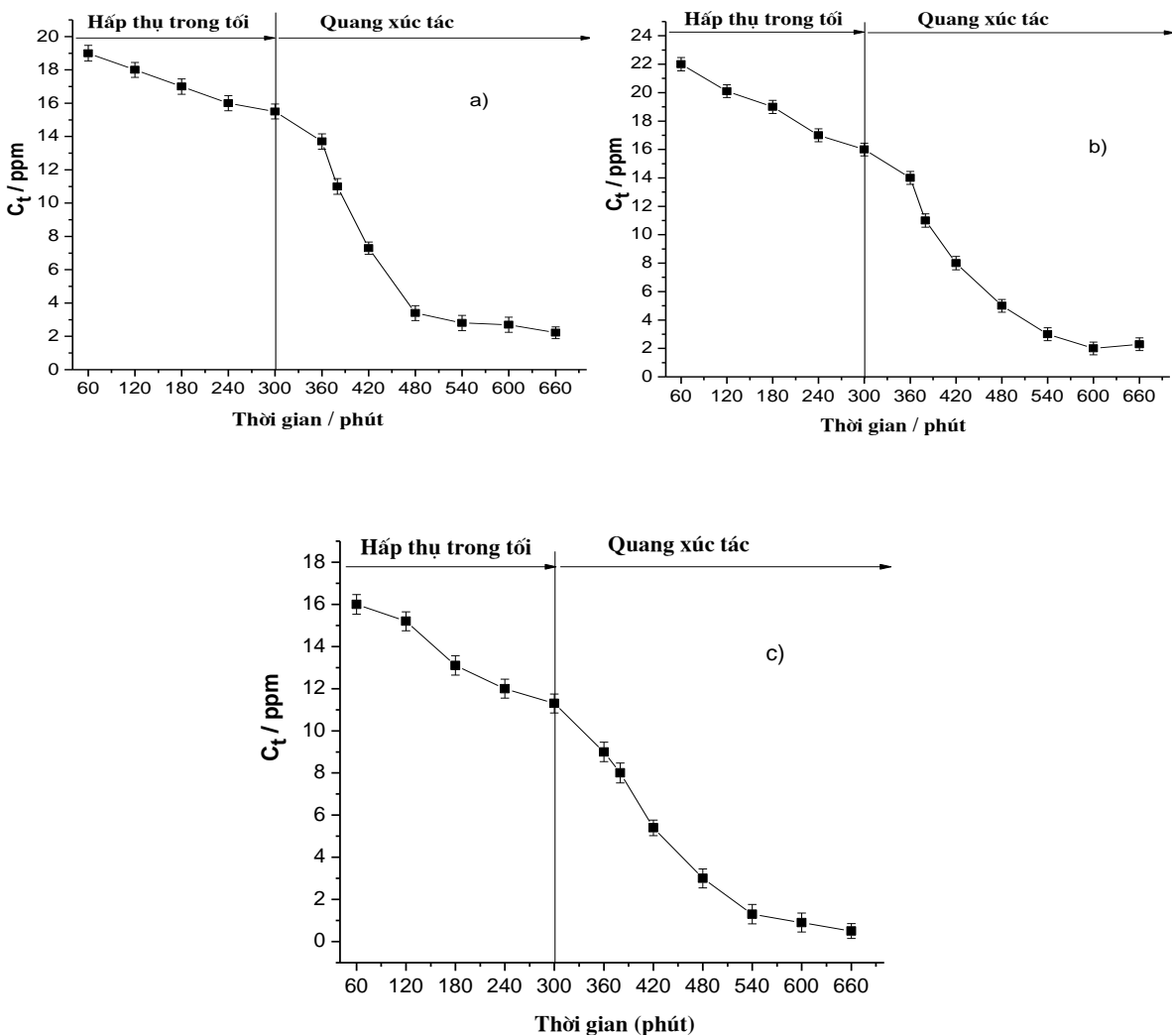
Khả năng phân hủy quang hóa của rhodamine-B được nghiên cứu bằng phổ hấp thụ phân tử khả kiến (Hình 12). Khi chưa chiếu xạ, trên phổ tồn tại một đỉnh hấp thụ ứng với bức xạ ở bước sóng 500 nm. Đỉnh hấp thụ này được gán cho sự dịch chuyển điện tử từ π sang π^* của liên kết đôi $N = N$ và $C = C$. Cường độ của đỉnh hấp thụ giảm đáng kể khi gia tăng thời gian chiếu xạ và bằng không sau 50 phút chiếu xạ.



Hình 12. Phổ VIS của rhodamine-B theo thời gian chiếu ánh sáng

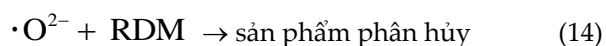
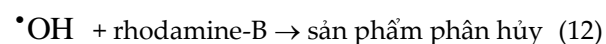
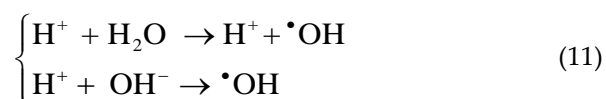
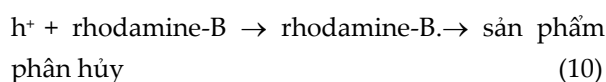
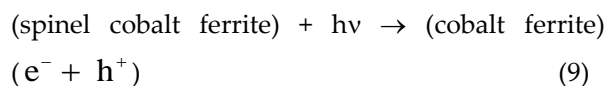
Để đánh giá khả năng xử lý màu của vật liệu cobalt ferrite chúng tôi đã tiến hành đo mật độ quang của các dung dịch rhodamine B, methyl cam và xanh methylene, kết quả khảo sát được trình bày trên Hình 13. Khi không chiếu sáng quá trình hấp thụ diễn ra rất chậm. Khi được chiếu sáng kết quả khảo sát cho thấy khả năng phân hủy chất màu của cobalt ferrite là khác nhau đối với từng loại chất màu thể hiện qua thời gian suy giảm hấp thụ. Cụ thể: đối với rhodamine-B (Hình 13a), sự mất màu của thuốc nhuộm giảm dần theo thời gian do

sự quang xúc tác và diễn ra trong khoảng 180 phút; đối với methyl cam (Hình 13b) và xanh methylene (Hình 13c), sự mất màu cũng giảm dần theo thời gian diễn ra trong khoảng 240 phút, sau khoảng thời gian này khả năng khử màu quang xúc tác hoàn toàn biến mất do sự hấp thụ đã đạt đến trạng thái bão hòa. Từ đây có thể thấy, cobalt ferrite thể hiện sự hấp phụ và quang xúc tác đối với thuốc nhuộm là do diện tích bề mặt và mật độ của các tâm xúc tác lớn.



Hình 13. Động học phân hủy một số phẩm màu: (a) rhodamine B; (b) methyl cam và (c) xanh methylene trong trường hợp không chiếu xạ và chiếu xạ bằng ánh sáng khả kiến

Những kết quả này chỉ ra rằng spinel cobalt ferrite có khả năng quang xúc tác làm phân hủy thuốc nhuộm. Cơ chế phân hủy quang hóa của thuốc nhuộm rhodamine-B trên spinel cobalt ferrite có thể được giải thích bằng lý thuyết bán dẫn. Cobalt ferrite được kích thích bằng ánh sáng, dẫn đến sự dịch chuyển điện tử trong orbital $3d^3$, sau đó là sự hình thành cặp điện tử (e^-) và lỗ trống quang sinh (h^+) trên bề mặt chất xúc tác (phản ứng 9). Khả năng oxy hóa cao của lỗ trống (h^+) trong chất xúc tác cho phép oxy hóa trực tiếp thuốc nhuộm (phản ứng 10) hoặc phản ứng với các phân tử nước hoặc ion hydroxyl (OH^-) để tạo ra gốc hydroxyl ($\bullet OH$) (phản ứng 11); các gốc hydroxyl này làm các phân tử hữu cơ bị oxy hóa bề mặt (phản ứng 12). Mặt khác, các điện tử được quang hóa (e^-) làm giảm nồng độ thuốc nhuộm hoặc phản ứng với O_2 bị hấp phụ trên bề mặt cobalt ferrite hoặc hòa tan trong nước tạo thành anion gốc ($\bullet O^{2-}$) (phản ứng 13), đây cũng là một ion làm cho rhodamine-B bị oxy hóa mạnh (phản ứng 14).



4 Kết luận

Chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp được cobalt ferrite dạng cầu xốp bằng cách sử dụng khuôn carbon cứng bằng phương pháp thủy nhiệt. Nhiệt độ nung là 500 °C. Cobalt ferrite điều chế được có cấu trúc cầu rỗng là loại thuận từ có độ bão

hòa từ 59 emug⁻¹. Có thể sử dụng vật liệu chế tạo được để làm chất xúc tác phân hủy quang hóa ở vùng sáng khả kiến đối với rhodamine B, methyl cam và xanh methylene và ứng dụng trong xử lý môi trường. Động học phân hủy phẩm màu tuân theo sự kết hợp giữa mô hình đẳng nhiệt Langmuir và mô hình động học Langmuir-Hinshelwood.

Tài liệu tham khảo

1. Cuong ND, Hoa TT, Khieu DQ, Lam TD, Hoa ND, Hieu NV. Synthesis, characterization, and comparative gas-sensing properties of Fe₂O₃ prepared from Fe₃O₄ and Fe₃O₄-chitosan. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;523:120-126.
2. Eriksson S, Nylén U, Rojas S, Boutonnet M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*. 2004;265(2):207-219.
3. Kawahashi N, Persson C, Matijević E. Zirconium compounds as coatings on polystyrene latex and as hollow spheres. *Journal of Materials Chemistry*. 1991;1(4):577-582.
4. Sun X, Li Y. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004;43(5):597-601.
5. Rafique MY, Pan L, Javed Q, Iqbal MZ, Yang L. Influence of NaBH₄ on the size, composition, and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Journal of Nanoparticle Research*. 2012;14(10):1189.
6. Nassar MY, Mohamed TY, Ahmed IS, Mohamed NM, Khatab M. Hydrothermally Synthesized Co₃O₄, α-Fe₂O₃, and CoFe₂O₄ Nanostructures: Efficient Nano-adsorbents for the Removal of Orange G Textile Dye from Aqueous Media. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2017;27(5):1526-1537.
7. Houshiar M, Zebhi F, Razi ZJ, Alidoust A, Askari Z. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic

- properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014;371:43-48.
8. Kalam A, Al-Sehemi AG, Assiri M, Du G, Ahmad T, Ahmad I, Pannipara M. Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light. *Results in Physics*. 2018;8:1046-1053.
9. Annie Vinosha P, Jerome Das S. Investigation on the role of pH for the structural, optical and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles and its effect on the photo-fenton activity. *Materials Today: Proceedings*. 2018;5(2):8662-8671.
10. Suwanboon S, Amornpitoksuk P. Preparation and characterization of nanocrystalline La-doped ZnO powders through a mechanical milling and their optical properties. *Ceramics International*. 2011;37(8):3515-3521.