

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ THÚY HẰNG

TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG
PHÂN HỦY RHODAMINE B TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC
CỦA VẬT LIỆU NANO FERRITE

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Thái Nguyên, năm 2023

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ THÚY HẰNG

**TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG
PHÂN HỦY RHODAMINE B TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC
CỦA VẬT LIỆU NANO FERRITE**

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

- 1. PGS.TS Lê Hữu Thiêng**
- 2. PGS.TS Nguyễn Thị Tố Loan**

Thái Nguyên, năm 2023

LỜI CẢM ƠN

Em xin bày tỏ lòng biết ơn tới thầy giáo **PGS. TS Lê Hữu Thiềng** và cô giáo **PGS. TS Nguyễn Thị Tố Loan** đã hướng dẫn tận tình, động viên, giúp đỡ, tạo điều kiện cho em trong quá trình thực hiện học tập và thực hiện luận án.

Em xin trân trọng cảm ơn Ban Giám hiệu, Ban chủ nhiệm khoa Hóa học, phòng Đào tạo, các thầy cô giáo và kỹ thuật viên phòng thí nghiệm khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã tạo điều kiện thuận lợi cho em trong quá trình học tập và hoàn thành luận án.

Em xin cảm ơn sự chia sẻ, động viên, giúp đỡ tận tình của các đồng nghiệp, bạn bè, người thân.

Thái Nguyên, ngày 09 tháng 11 năm 2023

Nghiên cứu sinh

Nguyễn Thị Thúy Hằng

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, dưới sự hướng dẫn của PGS. TS. Lê Hữu Thiêng và PGS. TS. Nguyễn Thị Tố Loan. Số liệu và kết quả sử dụng trong luận án được trích dẫn từ các bài báo đã được các đồng tác giả đồng ý. Các số liệu, kết quả trong luận án là trung thực và chưa tác giả nào công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Thúy Hằng

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	I
LỜI CAM ĐOAN	II
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	4
1.1. Tổng quan về spinel ferrite	4
1.1.1. Cấu trúc chung của hệ spinel ferrite	4
1.1.2. Tình hình nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng của các spinel ferrite	5
1.2. Giới thiệu về Bentonite	17
1.3. Tổng quan về chất màu hữu cơ và tình hình ô nhiễm chất hữu cơ trong nước	18
1.3.1. Phẩm nhuộm	18
1.3.2. Tình hình ô nhiễm chất hữu cơ trong nước	20
1.4. Phương pháp oxi hóa nâng cao	22
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	26
2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị	26
2.1.1. Danh mục hoá chất	26
2.1.2. Dụng cụ và thiết bị	27
2.2. Các phương pháp nghiên cứu	27
2.2.1. Phương pháp phân tích nhiệt	27
2.2.2. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen	27
2.2.3. Phương pháp phổ hồng ngoại	28
2.2.4. Phương pháp hiển vi điện tử quét và hiển vi điện tử truyền qua	28
2.2.5. Phương pháp đo phổ tán xạ năng lượng tia X	28
2.2.6. Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng	29
2.2.7. Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến	29
2.2.8. Phương pháp xác định từ tính của sản phẩm	29
2.3. Tổng hợp các hệ vật liệu spinel bằng phương pháp đốt cháy dung dịch	30
2.3.1. Tổng hợp vật liệu ferrite MFe_2O_4 ($M=Zn, Co, Ni$)	30

2.3.2. Tổng hợp vật liệu ferrite pha tạp ion đất hiếm	31
2.3.3. Tổng hợp vật liệu composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$	32
2.4. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy Rhodamine B của các hệ vật liệu.....	33
2.4.1. Xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ Rhodamine B	33
2.4.2. Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng	34
2.4.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol ion kim loại/urea.....	35
2.4.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung	36
2.4.5. Ảnh hưởng của lượng ion pha tạp	36
2.4.6. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2	36
2.4.7. Ảnh hưởng của lượng vật liệu	36
2.4.8. Ảnh hưởng của các chất ức chế.....	36
2.5. Nghiên cứu khả năng thu hồi và tái sử dụng vật liệu.....	37
2.6. Thử nghiệm xử lý nước thải dệt nhuộm.....	37
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	40
3.1. Hệ vật liệu ferrite MFe_2O_4 (M=Zn, Co, Ni).....	40
3.1.1. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến sự tạo pha và kích thước tinh thể của ferrite MFe_2O_4 (M=Zn, Co, Ni)	40
3.1.2. Một số đặc trưng của các spinel ferrite điều chế ở điều kiện tối ưu	48
3.1.3. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy Rhodamine B của các hệ vật liệu	50
3.2. Hệ ferrite pha tạp ion đất hiếm La^{3+} và Nd^{3+}	60
3.2.1. Một số đặc trưng của vật liệu ferrite pha tạp La^{3+} , Nd^{3+}	60
3.2.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy rhodamine B của các hệ ferrite pha tạp La^{3+} , Nd^{3+}	74
3.2.3. Ảnh hưởng của chất ức chế	83
3.2.4. Nghiên cứu khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu	85
3.2.5. Thử nghiệm xử lý nước thải dệt nhuộm của các mẫu vật liệu	87
3.3. Đặc trưng cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác phân hủy Rhodamine B của hệ composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$	90

3.3.1. Một số đặc trưng của hệ vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$	90
3.3.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy rhodamine B của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$	94
3.3.3. Ảnh hưởng của chất ức chế	98
3.3.4. Nghiên cứu khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu	101
3.3.5. Thử nghiệm xử lý nước thải dệt nhuộm của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$	102
KẾT LUẬN	104
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ.....	A
TÀI LIỆU THAM KHẢO	C
PHỤ LỤC	Q
Phụ lục 1: Giải đồ phân tích nhiệt của các mẫu	q
Phụ lục 2: Giải đồ XRD của các mẫu	r
Phụ lục 3: Phổ IR của các mẫu.....	00

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Mô hình cấu trúc của tinh thể spinel ferrite	4
Hình 1.2. Minh họa cơ chế phân hủy quang xúc tác RhB trên chất xúc tác ZnFe_2O_4 [116]	9
Hình 1.3. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MWCTNs}$	14
Hình 1.4. Sơ đồ minh họa cơ chế phản ứng phân hủy DEP với sự có mặt của $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ và persulfate	15
Hình 1.5. Ảnh SEM của các mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (1) và sơ đồ minh họa sự phân bố các hạt ZnFe_2O_4 trên các lớp MMT (2) với % bentonite khác nhau	16
Hình 1.6. Sơ đồ minh họa cơ chế phản ứng phân hủy MB, MO, CR	16
trên sự xúc tác của $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$	16
Hình 1.7. Cấu trúc mạng lưới không gian của MMT	17
Hình 1.8. Công thức cấu tạo (a) và phổ UV-Vis (b) của RhB	20
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp spinel ferrite bằng phương pháp đốt cháy dung dịch	30
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu ferrite MFe_2O_4 pha tạp ion đất hiếm bằng phương pháp đốt cháy dung dịch	31
Hình 2.3. Phổ UV-Vis của dung dịch RhB ở các nồng độ khác nhau (a) và đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ của RhB (b)	33
Hình 2.4. Mẫu nước thải ban đầu (a) và sau khi pha loãng 20 lần (b)	38
Hình 2.5. Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ COD trong nước	39
Hình 3.1. Giảm đồ XRD của CoFe_2O_4 khi nung ở $500 \div 800^\circ\text{C}$	41
Hình 3.2. Phổ hồng ngoại (a) và đường đẳng nhiệt hấp phụ	42
và giải hấp phụ N_2 (b) của CoFe_2O_4 khi nung ở $500 \div 800^\circ\text{C}$	42
Hình 3.3. Ảnh SEM của các mẫu CoFe_2O_4	42
nung ở 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c), 800°C (d)	42
Hình 3.4. Đồ thị Wood Tauc của các mẫu CoFe_2O_4	43
khi nung ở 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c), 800°C (d)	43
Hình 3.5. Đường cong từ trễ của mẫu CoFe_2O_4 khi nung	43

ở 500°C(1), 600 °C (2), 700 °C (3), 800 °C (4)	43
Hình 3.6. Phổ IR và đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N ₂ của các mẫu NiFe ₂ O ₄ có tỉ lệ mol M/U khác nhau	46
Hình 3.7. Ảnh SEM của các mẫu NiFe ₂ O ₄ có tỉ lệ mol M/U=3/1(a), 1/1(b), 1/2 (c), TEM của mẫu NiFe ₂ O ₄ có tỉ lệ mol M/U =1/2 (d) và đường cong từ trễ của các mẫu NiFe ₂ O ₄ có tỉ lệ mol M/U khác nhau	47
Hình 3.8. Giảm đồ XRD (a), EDX (b), SEM (c) và TEM (d) của mẫu ZnFe ₂ O ₄	49
Hình 3.9. Giảm đồ XRD (a), EDX (b), SEM (c) và TEM (d) của mẫu CoFe ₂ O ₄	49
Hình 3.10. Giảm đồ XRD (a), EDX (b), SEM (c) và TEM (d) của mẫu NiFe ₂ O ₄	50
Hình 3.11. Đồ thị (C _t /C ₀) theo thời gian chiếu sáng khi có mặt ZnFe ₂ O ₄ + H ₂ O ₂ (1), CoFe ₂ O ₄ + H ₂ O ₂ (2), NiFe ₂ O ₄ + H ₂ O ₂ (3)	51
Hình 3.12: Phổ UV-Vis của RhB theo thời gian chiếu sáng.....	51
khi có mặt ZnFe ₂ O ₄ + H ₂ O ₂ (a), CoFe ₂ O ₄ + H ₂ O ₂ (d), NiFe ₂ O ₄ + H ₂ O ₂ (c).....	51
Hình 3.13. Phổ UV-Vis của dung dịch RhB khi có mặt H ₂ O ₂ và NiFe ₂ O ₄ : (M/U=3/1(a), 1/1(b), 1/2 (c) và sự phụ thuộc của ln(C ₀ /C _t) vào thời gian chiếu sáng (t) khi có mặt của mẫu NiFe ₂ O ₄ có tỉ lệ mol M/U khác nhau (d)	55
Hình 3.14. Phổ UV-Vis của RhB theo thời gian chiếu sáng khi có mặt H ₂ O ₂ và CoFe ₂ O ₄ được nung ở 500°C(a), 600 °C (b), 700 °C (c), 800 °C (d)	57
Hình 3.15. Sự phụ thuộc của ln(C ₀ /C _t) vào thời gian chiếu sáng khi có mặt của H ₂ O ₂ và CoFe ₂ O ₄ nung ở 500°C(1), 600 °C (2), 700 °C (3), 800 °C (4).....	58
Hình 3.16. Giảm đồ XRD của mẫu ZnLa _x Fe _{2-x} O ₄ với x = 0 (1), x=0,01 (2),	60
Hình 3.17. Giảm đồ XRD của mẫu ZnNd _x Fe _{2-x} O ₄ (x = 0 ÷0,05) khi nung ở 500°C .	62
Hình 3.18. Giảm đồ XRD của mẫu CoNd _x Fe _{2-x} O ₄ với x = 0 (1), x=0,01 (2), x =0,03 (3) và x= 0,05 (4) khi nung ở 500°C	63
Hình 3.19. Phổ IR của các mẫu ZnLa _x Fe _{2-x} O ₄ (a), ZnNd _x Fe _{2-x} O ₄ (b),	64
CoNd _x Fe _{2-x} O ₄ (c) với x = 0 (1), x=0,01 (2), x =0,03 (3) và x =0,05 (4)	64
Hình 3.20. Phổ EDX của vật liệu ZnFe ₂ O ₄ (a),	66
ZnLa _{0,05} Fe _{1,95} O ₄ (b) và ZnNd _{0,03} Fe _{1,97} O ₄ (c)	66
Hình 3.21. Phổ EDX của vật liệu CoFe ₂ O ₄ (a), CoNd _{0,05} Fe _{1,95} O ₄ (b)	66

Hình 3.22. Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: x =0 (a), x =0,01 (b), x =0,03 (c) và x =0,05 (d)	67
Hình 3.23. Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: x =0 (a), x =0,01 (b), x =0,03 (c) và x =0,05 (d).....	67
Hình 3.24. Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: x =0 (a), x =0,01 (b), x =0,03 (c) và x =0,05 (d).....	68
Hình 3.25. Ảnh hiển vi điện tử quét (a,b), hiển vi điện tử truyền qua (c, d) và sự phân bố kích thước hạt (e, f) của mẫu ZnFe_2O_4 và $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	69
Hình 3.26. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (x=0 ÷ 0,05)....	70
Hình 3.27. Ảnh TEM của các mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (x=0 và x =0,03)	71
Hình 3.28. Ảnh hiển vi điện tử quét (a,b), hiển vi điện tử truyền qua (c,d) của mẫu CoFe_2O_4 và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	71
Hình 3.29. Sự phân bố kích thước hạt của mẫu CoFe_2O_4 và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	71
Hình 3.30. Đường hấp phụ-giải hấp phụ khí N_2 và sự phân bố kích thước mao quản của mẫu ZnFe_2O_4 (a,c) và $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (b,d).....	72
Hình 3.31. Đường hấp phụ-giải hấp phụ khí N_2 của mẫu.....	72
CoFe_2O_4 (1) và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (2).....	72
Hình 3.32. Đường cong từ trễ của các mẫu CoFe_2O_4 (a), $\text{CoNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$ (b), $\text{CoNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ (c) và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (d)	73
Hình 3.33. Đồ thị (C_t/C_0) theo thời gian chiếu sáng khi chỉ có mặt H_2O_2 + ZnFe_2O_4 (1), H_2O_2 + $\text{ZnNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$ (2), H_2O_2 + $\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ (3) và H_2O_2 + $\text{ZnNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (4).....	75
Hình 3.34. Đồ thị (C_t/C_0) theo thời gian chiếu sáng khi chỉ có mặt H_2O_2 + ZnFe_2O_4 (1), H_2O_2 + $\text{ZnLa}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$ (2),	75
H_2O_2 + $\text{ZnLa}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ (3) và H_2O_2 + $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (4).....	75
Hình 3.35. Đồ thị (C_t/C_0) theo thời gian chiếu sáng	76
khi chỉ có mặt H_2O_2 + CoFe_2O_4 (1), H_2O_2 + $\text{CoNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$ (2),.....	76
H_2O_2 + $\text{CoNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ (3), H_2O_2 + $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (4).....	76

Hình 3.36. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian chiếu sáng khi có mặt: H_2O_2 + $ZnFe_2O_4$ (1), H_2O_2 + $ZnLa_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2), H_2O_2 + $ZnLa_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3), H_2O_2 + $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4)	79
Hình 3.37. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian chiếu sáng khi có mặt: H_2O_2 + $ZnFe_2O_4$ (1), H_2O_2 + $ZnNd_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2), H_2O_2 + $ZnNd_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3), H_2O_2 + $ZnNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4)	80
Hình 3.38. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian chiếu sáng khi có mặt: H_2O_2 + $CoFe_2O_4$ (1), H_2O_2 + $CoNd_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2), H_2O_2 + $CoNd_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3), H_2O_2 + $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4)	80
Hình 3.39. Hiệu suất phân hủy RhB khi có mặt vật liệu $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (a), $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (b), $ZnNd_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (c) và H_2O_2 với nồng độ $0,05 \div 0,15M$	81
Hình 3.40. Hiệu suất phân hủy RhB khi có mặt H_2O_2 và vật liệu $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (a) và $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (b), $ZnNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (c) với lượng khác nhau	82
Hình 3.41. Sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy RhB vào thời gian chiếu sáng khi có mặt chất xúc tác $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ và không có chất ức chế (1);	83
có mặt ascorbic acid (2); IPA (3) và EDTA (4)	83
Hình 3.42. Sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy RhB vào thời gian chiếu sáng khi có mặt chất xúc tác $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ và không có chất ức chế (1);	84
có mặt ascorbic acid (2); EDTA (3) và IPA (4)	84
Hình 3.43. Minh họa cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB bởi vật liệu $ZnLa_xFe_{2-x}O_4$ và $CoNd_xFe_{2-x}O_4$ với sự có mặt của ánh sáng và H_2O_2	85
Hình 3.44. Hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (a) và $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (b), $ZnNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (c) sau 3 lần tái sử dụng	86
Hình 3.45. Giảm đồ XRD của vật liệu $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ trước (1)	86
và sau 3 lần tái sử dụng (2)	86
Hình 3.46. Ảnh hiển vi điện tử quét SEM	87
của vật liệu $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ trước (a) và sau 3 lần tái sử dụng (b)	87
Hình 3.47. Sự thay đổi giá trị COD của nước thải theo thời gian chiếu sáng khi có mặt H_2O_2 và vật liệu $ZnFe_2O_4$ (1), $ZnLa_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2), $ZnLa_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3) và $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4)	87

Hình 3.48. Sự thay đổi giá trị COD theo thời gian chiếu sáng	88
khi có mặt H_2O_2 và vật liệu $CoFe_2O_4$ (1), $CoNd_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2),	88
$CoNd_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3) và $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4).....	88
Hình 3.49. Giảm đồ XRD (a) và phổ IR (b) của Bentonite (1), $ZnFe_2O_4$ (2) và $ZnFe_2O_4/BT$ (3)	91
Hình 3.50. Phổ EDX của $ZnFe_2O_4$ (a) và $ZnFe_2O_4/BT$ (b).....	92
Hình 3.51. Ảnh SEM của $ZnFe_2O_4$ (a) và $ZnFe_2O_4/BT$ (b).....	92
Hình 3.52. Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của bentonite (a), $ZnFe_2O_4$ (b) và $ZnFe_2O_4/BT$ (c)	93
Hình 3.53 Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 và sự phân bố đường kính mao quản của mẫu $ZnFe_2O_4$ (a,c) và $ZnFe_2O_4/BT$ (b,d).....	93
Hình 3.54. Đường cong từ trễ (a) của mẫu $ZnFe_2O_4$ (1), $ZnFe_2O_4/BT$ (2) và hỗn hợp chứa $ZnFe_2O_4/BT$ lúc ban đầu (b) và sau khi đặt nam châm 15 phút (c)	94
Hình 3.55. Sự phụ thuộc của hiệu suất (%H) xử lý RhB theo thời gian của hệ không chiếu sáng (a) và chiếu sáng (b) khi có mặt H_2O_2 (1), $ZnFe_2O_4$ (2), $ZnFe_2O_4+H_2O_2$ (3), $ZnFe_2O_4/BT$ (4) và $ZnFe_2O_4/BT+ H_2O_2$ (5).....	98
Hình 3.56. Hiệu suất phân hủy RhB của hệ $ZnFe_2O_4$ (a) và $ZnFe_2O_4/BT$ (b) khi không có chất ức chế (1), có Ascorbic acid (2), EDTA (3) và IPA (4).	99
Điều kiện phản ứng: $[RhB] = 10,0 \text{ mg/L}$, $[ZnFe_2O_4] = 1,0 \text{ g/L}$, $[ZnFe_2O_4/BT] = 1,0 \text{ g/L}$, $[H_2O_2] = 0,1M$, $pH = 7$, $t = 25 \pm 1 \text{ }^\circ C$, thời gian chiếu sáng là 210 phút.	99
Hình 3.57. Sơ đồ cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB của hệ $ZnFe_2O_4/BT/H_2O_2/LED$	99
Hình 3.58. Hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu ZFB5 sau 3 lần tái sử dụng	101
Hình 3.59. Giảm đồ XRD của vật liệu ZFB5 trước (1)	101
và sau 3 lần tái sử dụng (2)	101
Hình 3.60. Ảnh hiển vi điện tử quét SEM.....	102
của vật liệu $ZnFe_2O_4/BT$ trước (a) và sau 3 lần tái sử dụng (b)	102
Hình 3.61. Sự thay đổi giá trị COD và độ khoáng hóa của nước thải theo thời gian chiếu sáng khi có mặt $ZnFe_2O_4/BT$	102

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Kết quả tổng hợp spinel ferrite bằng một số phương pháp hoá học.....	6
Bảng 1.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol F/O đến đặc trưng cấu trúc của CoFe_2O_4	7
Bảng 1.3. Hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ của các hệ xúc tác spinel ferrite.....	8
Bảng 1.4. Phân loại các quá trình oxi hóa nâng cao	23
Bảng 1.5. Hiệu suất xử lý chất màu của một số vật liệu bằng phương pháp AOPs ..	25
Bảng 2.1. Các hóa chất sử dụng trong quá trình thực nghiệm.....	26
Bảng 2.2. Các điều kiện khảo sát đối với mẫu ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 và NiFe_2O_4	30
Bảng 2.3. Khối lượng các chất đầu để tổng hợp mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)....	31
Bảng 2.4. Khối lượng các chất đầu để tổng hợp mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)...	32
Bảng 2.5. Khối lượng các chất đầu để tổng hợp mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)...	32
Bảng 2.6. Khối lượng chất ban đầu có trong các mẫu ZnFe_2O_4 và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$	33
Bảng 2.7. Số liệu xây dựng đường chuẩn Rhodamine B	33
Bảng 2.8. Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng.....	34
Bảng 2.9. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang phân tử theo nồng độ COD	39
Bảng 3.1. Kết quả phân tích nhiệt của MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$).....	40
Bảng 3.2. Kích thước tinh thể trung bình và thành phần pha của..... các mẫu khi nung ở nhiệt độ $500 \div 800^\circ\text{C}$	41
Bảng 3.3. Giá trị số sóng, diện tích bề mặt riêng, năng lượng vùng cấm và các thông số từ của CoFe_2O_4 khi nung ở $500 \div 800^\circ\text{C}$	44
Bảng 3.4. Kích thước tinh thể (nm) của các mẫu khi nung ở 1÷4 giờ.....	45
Bảng 3.5. Kích thước tinh thể (nm) của các mẫu có tỉ lệ mol M/U khác nhau	45
Bảng 3.6. Giá trị số sóng, diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), độ bão hòa từ (M_s), độ từ dư (M_r) và lực kháng từ (H_c) của mẫu NiFe_2O_4 có tỉ lệ mol M/U khác nhau	47
Bảng 3.7. Kích thước tinh thể (nm) của các mẫu ở pH tạo gel khác nhau	48
Bảng 3.8. Điều kiện tối ưu để tổng hợp các mẫu spinel ferrite.....	48
Bảng 3.9. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu spinel ferrite	50
điều chế ở điều kiện tối ưu	50

Bảng 3.10a. Hiệu suất phân huỷ RhB khi chỉ có H_2O_2 và hiệu suất phân huỷ RhB của các hệ ferrite khi không có mặt H_2O_2 chiếu sáng ở 210 phút	52
Bảng 3.10b. Hiệu suất phân huỷ RhB của các hệ ferrite khi có mặt H_2O_2 và chiếu sáng ở 210 phút	52
Bảng 3.11a. Hiệu suất phân huỷ RhB theo thời gian chiếu sáng khi có mặt H_2O_2 và $NiFe_2O_4$ tổng hợp ở tỉ lệ mol M/U khác nhau	55
Bảng 3.11b. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng (k_1) và hệ số hồi quy (R^2) của phản ứng phân huỷ RhB khi có mặt $NiFe_2O_4$ tổng hợp ở tỉ lệ mol M/U khác nhau.....	56
Bảng 3.12a . Hiệu suất phân huỷ RhB theo thời gian chiếu sáng khi có mặt H_2O_2 và các mẫu $CoFe_2O_4$ nung ở $500 \div 800^\circ C$	58
Bảng 3.12b. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng (k_1) và hệ số hồi quy (R^2) của phản ứng phân huỷ RhB khi có mặt $CoFe_2O_4$ nung ở $500 \div 800^\circ C$	60
Bảng 3.13. Giá trị góc 2θ tại mặt phẳng mạng (311), kích thước tinh thể (r), hằng số mạng (a) và thể tích ô mạng cơ sở (V)	61
của các mẫu $ZnLa_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0 \div 0,05$)	61
Bảng 3.14. Kích thước tinh thể (r), hằng số mạng (a) và thể tích ô mạng cơ sở (V) của các mẫu $ZnNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0 \div 0,05$)	63
Bảng 3.15. Giá trị góc 2θ tại mặt phẳng mạng (311), kích thước tinh thể (r), hằng số mạng (a) và thể tích ô mạng cơ sở (V)	64
của các mẫu $CoNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0 \div 0,05$)	64
Bảng 3.16. Dải hấp thụ đặc trưng cho dao động của liên kết M-O ở hốc tứ diện ($\bar{\nu}_1$) và hốc bát diện ($\bar{\nu}_2$) của các mẫu $ZnLa_xFe_{2-x}O_4$,	65
$ZnNd_xFe_{2-x}O_4$, $CoNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0 \div 0,05$)	65
Bảng 3.17. Phần trăm về tỉ lệ nguyên tử các nguyên tố có trong mẫu.....	66
Bảng 3.18. Giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu $ZnLa_xFe_{2-x}O_4$, $ZnNd_xFe_{2-x}O_4$, $CoNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0 \div 0,05$)	68
Bảng 3.19. Các thông số bề mặt của vật liệu $ZnFe_2O_4$, $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$, $CoFe_2O_4$ và $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$	73
Bảng 3.20. Tính chất từ của các mẫu $CoNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0 \div 0,05$)	74

Bảng 3.21a. Hiệu suất phân hủy RhB theo thời gian chiếu sáng của hệ xúc tác $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$).....	76
Bảng 3.21b. Hiệu suất phân hủy RhB theo thời gian chiếu sáng của hệ xúc tác của hệ xúc tác $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$).....	77
Bảng 3.21c. Hiệu suất phân hủy RhB theo thời gian chiếu sáng của hệ xúc tác $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$).....	77
Bảng 3.21d. Giá trị hằng số tốc độ (k_1) và độ hồi qui (R^2) của hệ xúc tác $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$), $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$).....	78
và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) sau khi được chiếu sáng.....	78
Bảng 3.22. Hiệu suất phân hủy RhB (H%), hằng số tốc độ phản ứng (k_1 , phút ⁻¹) và độ hồi quy tuyến tính (R^2) với sự có mặt của chất xúc tác $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ và không có chất ức chế hoặc có mặt các chất ức chế	84
Bảng 3.23. Hiệu suất phân hủy RhB (H%), hằng số tốc độ phản ứng (k_1 , phút ⁻¹) và độ hồi quy tuyến tính (R^2) với sự có mặt của chất xúc tác $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ và không có chất ức chế hoặc có mặt các chất ức chế	84
Bảng 3.24 Độ khoáng hóa mẫu nước thải dệt nhuộm khi có mặt vật liệu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) sau 360 phút chiếu sáng	88
Bảng 3.25. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy	89
hợp chất hữu cơ của một số hệ vật liệu chứa ferrite	89
Bảng 3.26. Hiệu suất xử lý RhB theo thời gian	96
của các mẫu khi không chiếu sáng	96
Bảng 3.27. Hiệu suất xử lý RhB theo thời gian của.....	97
các mẫu khi được chiếu đèn LED	97
Bảng 3.28. Hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ	100
của một số vật liệu composite chứa ferrite.....	100
Bảng 3.29. Độ khoáng hóa mẫu nước thải dệt nhuộm.....	102
khi có mặt vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ sau 360 phút chiếu sáng	102

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Tên viết tắt	Tên đầy đủ
AA	Ascorbic acid
BET	Brunauer- Emmett-Teller
BY	Thuốc nhuộm basic yellow
CTAB	Cetyl trimethyl ammonium bromide
DEP	Diethyl phthalate
DTA	Differential Thermal Analysis
EDTA	etylenediaminetetraacetic acid
EDX	Energy dispersive X-ray
EDA	Ethylenediamine
F/O	Tỉ lệ mol chất nền/ion kim loại
GO	Graphene oxide
IPA	Isopropylic alcohol
KHP	Potassium hydrogen phthalate
M/U	Tỉ lệ mol ion kim loại/urea
MG	Malachite green
MWCNTs	Ống nano carbon đa lớp
PEG	Polyethylene glicol
PL1	Phụ lục 1
PL2	Phụ lục 2
PL3	Phụ lục 3
SDS	Sodium monododecyl sulfate
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
TEM	Transnission Electron Microscopy
TLTK	Tài liệu tham khảo
XRD	X-Ray Diffraction

ZnFe ₂ O ₄ /BT	ZnFe ₂ O ₄ /Bentonite
MB	methylene blue
MO	methyl orange
CR	Congo red
RhB	Rhodamine B
NB	nitrobenzene
MG	Malachite green
LVFX	Levofloxacin
TC	Tetracycline
CF500	CoFe ₂ O ₄ nung ở 500°C
CF600	CoFe ₂ O ₄ nung ở 600°C
CF700	CoFe ₂ O ₄ nung ở 700°C
CF800	CoFe ₂ O ₄ nung ở 800°C
NF31	NiFe ₂ O ₄ tổng hợp ở tỉ lệ mol M/U=3/1
NF11	NiFe ₂ O ₄ tổng hợp ở tỉ lệ mol M/U=1/1
NF12	NiFe ₂ O ₄ tổng hợp ở tỉ lệ mol M/U=1/2
t	Thời gian

MỞ ĐẦU

Hiện nay, nhiều ngành công nghiệp phát triển làm cho môi trường ngày càng bị ô nhiễm, đặc biệt là môi trường nước bị ô nhiễm các hợp chất hữu cơ khó phân hủy và các kim loại nặng gây ra các bệnh hiểm nghèo cho con người và tác động xấu đến môi trường. Phương pháp oxi hoá nâng cao là một trong số các phương pháp hiệu quả để xử lý các hợp chất hữu cơ trong môi trường nước. Đặc biệt nổi trội của phương pháp này là thân thiện với môi trường, có khả năng phân hủy hoàn toàn các chất hữu cơ ô nhiễm thành các chất vô cơ không độc hại như CO_2 và H_2O . Cơ sở chính của phương pháp là dựa trên việc sử dụng chất bán dẫn và nguồn sáng để thực hiện quá trình phân hủy các chất hữu cơ.

Một trong số chất bán dẫn thường được sử dụng trong phương pháp này các vật liệu ferrite. Các ferrite với công thức chung là MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn} \dots$) có độ bền hoá học cao, năng lượng vùng cấm nhỏ ($\approx 2 \text{ eV}$), đặc biệt là có từ tính. Chính điều này giúp cho vật liệu dễ dàng tách ra khỏi hệ sau quá trình xử lý. Do đó làm giảm hiệu quả chi phí và cho khả năng ứng dụng thực tế cao. Ưu điểm của hệ xúc tác là các spinel ferrite, với sự có mặt của H_2O_2 và ánh sáng nhìn thấy là xảy ra đồng thời quá trình Photon và Fenton dị thể, giúp cho quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ đạt hiệu quả cao. Phương pháp tổng hợp và tính chất của các hệ ferrite đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Kết quả của nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, tính chất của ferrite phụ thuộc vào phương pháp và điều kiện tổng hợp. Tuy nhiên, đối với hệ ferrite như ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến hình thái, cấu trúc, tính chất quang, từ và đặc biệt là hoạt tính quang xúc tác còn chưa được nghiên cứu một cách hệ thống. Ngoài ra, bản chất của các ion pha tạp vào mạng tinh thể cũng ảnh hưởng đến cấu trúc, tính chất của ferrite. Một số công trình nghiên cứu cho thấy, khi pha tạp các ion đất hiếm như La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} thì các ion này sẽ thay thế Fe^{3+} ở vị trí bát diện trong ferrite, làm mạng tinh thể bị biến dạng, dẫn đến tăng hoặc giảm hằng số mạng. Do cấu trúc mạng tinh thể thay đổi nên tính chất điện, từ, quang của ferrite cũng bị ảnh hưởng.

Hệ ferrite đã được dùng làm chất xúc tác để xử lý nhiều hợp chất hữu cơ cho hiệu suất cao. Tuy nhiên, do có tính chất từ nên các hạt ferrite có xu hướng kết tụ lại với nhau, làm giảm hiệu quả xử lý. Một trong những cách khắc phục nhược điểm này là phân tán các ferrite trên chất mang thích hợp. Bentonite là một chất mang khá lí tưởng để tạo vật composite với các hạt ferrite do nó có cấu trúc lớp, diện tích bề mặt riêng lớn, vừa có khả năng hấp phụ tốt, đồng thời có khả năng trao đổi ion cao.

Tuy nhiên các công trình nghiên cứu về tính chất, ứng dụng của vật liệu composite giữa ferrite và bentonite không nhiều.

Vì vậy, chúng tôi lựa chọn nội dung luận án: *“Tổng hợp và khảo sát khả năng phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước của vật liệu nano ferrite”*.

Mục tiêu luận án

Tổng hợp được một số hệ spinel chứa ferrite có hoạt tính quang xúc tác cao nhằm xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước.

Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố trong quá trình tổng hợp đến thành phần pha, hình thái học và tính chất của hệ vật liệu ferrite MFe_2O_4 ($M = Zn, Co, Ni$).

Tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, tính chất và hoạt tính quang xúc tác phân hủy rhodamine B của các vật liệu ferrite $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ tinh khiết, pha tạp ion đất hiếm (La^{3+} , Nd^{3+}) và hệ composite $ZnFe_2O_4$ /Bentonite ở điều kiện tối ưu.

Đánh giá khả năng thu hồi, tái sử dụng và thử nghiệm xử lý nước thải dệt nhuộm của các vật liệu chứa ferrite.

Điểm mới của luận án

Đã xác định được ảnh hưởng của các yếu tố nhiệt độ nung, thời gian nung, tỉ lệ mol ion kim loại/urea đến sự hình thành pha, hình thái học và tính chất của các vật liệu ferrite $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$. Trong số các yếu tố đó, nhiệt độ nung và tỉ lệ mol kim loại/urea là hai yếu tố ảnh hưởng mạnh đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy rhodamine B của $CoFe_2O_4$ và $NiFe_2O_4$.

Đã tổng hợp thành công và nghiên cứu được đặc trưng cấu trúc, tính chất và hoạt tính quang xúc tác phân huỷ rhodmine B của hệ ferrite ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 pha tạp ion đất hiếm La^{3+} , Nd^{3+} một cách có hệ thống. Bước đầu ứng dụng được hệ vật liệu này trong xử lý nước thải dệt nhuộm cho hiệu quả xử lý cao.

Đã tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, tính chất và hoạt tính quang xúc tác phân huỷ rhodmine B của vật liệu composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$. Khi tạo thành hệ composite, sự kết tụ của các hạt ferrite giảm, diện tích bề mặt riêng của vật liệu tăng và hiệu suất quang xúc tác được cải thiện.

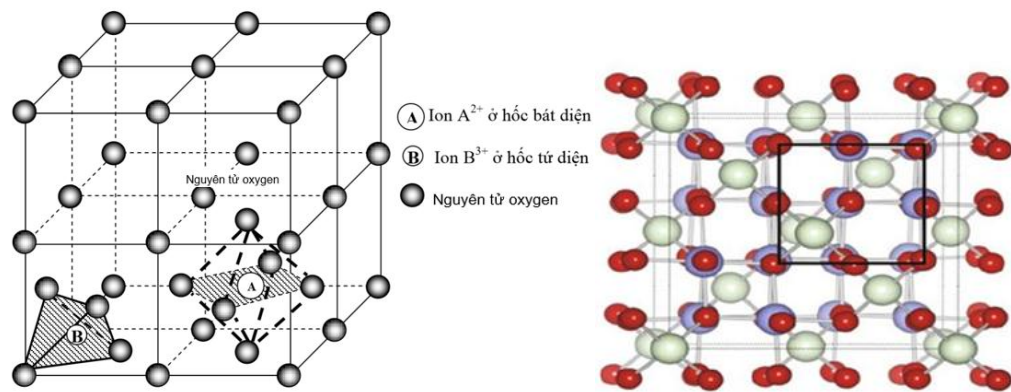
Các vật liệu chứa ferrite đã tổng hợp được tương đối bền, có hiệu suất tái sử dụng cao và có khả năng ứng dụng để xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm của các làng nghề dệt nhuộm.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về spinel ferrite

1.1.1. Cấu trúc chung của hệ spinel ferrite

Spinel là các hợp chất có công thức tổng quát AB_2O_4 (với A là cation kim loại hóa trị II, B là cation kim loại hóa trị III). Các cation kim loại hóa trị II là Cu^{2+} , Be^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ... Cation kim loại hóa trị III là Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , và ít gặp là Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Sb^{3+} ... Cấu trúc của tinh thể spinel được minh họa ở Hình 1.1.



Hình 1.1. Mô hình cấu trúc của tinh thể spinel

Mạng lưới spinel gồm các ion oxygen xếp chặt lập phương tâm mặt. Các cation A^{2+} và B^{3+} được phân bố vào các hốc tứ diện (T) và bát diện (O) một cách thích hợp. Hình dung mỗi ô mạng cơ sở gồm 8 tế bào lập phương tâm mặt nhỏ ghép lại [10].

Số ion O^{2-} trong mỗi tế bào gồm:

$$8 \text{ đỉnh lập phương lớn: } 8 \times 1/8 = 1$$

$$6 \text{ mặt lập phương lớn: } 6 \times 1/2 = 3$$

$$3 \text{ mặt trong lập phương lớn: } 3 \times 4 = 12$$

$$24 \text{ mặt ngoài lập phương nhỏ: } 24 \times 1/2 = 12$$

$$12 \text{ cạnh lập phương lớn: } 12 \times 1/4 = 3$$

$$\text{Tâm lập phương lớn: } 1$$

Mỗi ô mạng cơ sở gồm 8 phân tử AB_2O_4 , trong tế bào có 32 ion oxygen, 8 cation A^{2+} và 16 cation B^{3+} , 64 hốc tứ diện và 32 hốc bát diện. Tổng số cation là 24, trong khi có 96 hốc tế bào nên trong mỗi tế bào spinel sẽ có $3/4$ hốc.

- Tùy thuộc cách sắp xếp của các cation A^{2+} và B^{3+} vào các hốc tứ diện và bát diện sẽ có các loại spinel khác nhau:
 - + Nếu trong hốc tứ diện chứa 8 cation A^{2+} , còn hốc bát diện chứa 16 cation B^{3+} thì được mạng lưới spinel thuận, kí hiệu là: $A[BB]O_4$.
 - + Nếu 8 cation A^{2+} phân bố vào 8 hốc bát diện còn 16 cation B^{3+} được chia làm 2 : 8 phân bố vào 8 hốc tứ diện và 8 phân bố vào 8 hốc bát diện thì được mạng lưới spinel nghịch đảo, kí hiệu: $B[AB]O_4$
 - + Nếu 24 cation A^{2+} và B^{3+} phân bố một cách thống kê vào 64 hốc tứ diện và hốc bát diện thì ta được mạng lưới spinel trung gian, kí hiệu là: $B_{1-x}A_x[A_{1-x}B_{1+x}]O_4$ ($0 < x < 1$).
- Sự phân bố các cation A^{2+} , B^{3+} vào vị trí tứ diện, bát diện được quyết định bởi các yếu tố:
 - + Bán kính ion: hốc tứ diện có thể tích nhỏ hơn hốc bát diện nên các cation có kích thước nhỏ hơn được phân bố vào hốc tứ diện.
 - + Cấu hình electron: phụ thuộc vào cấu hình electron của cation mà chúng thích hợp với một kiểu phối trí nhất định.
 - + Năng lượng tĩnh điện của mạng spinel tạo nên bởi các ion lân cận khi tạo thành cấu trúc spinel. Sự phân bố các cation A^{2+} nằm vào hốc tứ diện, B^{3+} nằm vào hốc bát diện là thuận lợi về mặt năng lượng. Tuy nhiên, có hiện tượng đảo cation trong một số loại spinel (một phần kim loại nhóm II (A) đổi chỗ cho kim loại nhóm III (B)).

Trong công thức chung của spinel khi B là kim loại Fe thì được vật liệu là ferrite là AFe_2O_4 . Vật liệu zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$) và nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) có cấu trúc spinel thuận, trong đó các ion Zn^{2+} và Ni^{2+} được phân bố trong các hốc tứ diện, còn các ion Fe^{3+} được phân bố trong các hốc bát diện. Vật liệu cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) có cấu trúc spinel đảo trong đó ion Co^{2+} được phân bố trong hốc bát diện, còn các ion Fe^{3+} được chia làm 2: một nửa phân bố trong các hốc tứ diện và một nửa phân bố vào trong hốc bát diện.

1.1.2. Tình hình nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng của các spinel ferrite

1.1.2.1. Hệ spinel ferrite tinh khiết

Spinel ferrite đã được nhiều tác giả quan tâm nghiên cứu do ứng dụng phong phú của chúng.

Phương pháp tổng hợp có ảnh hưởng quan trọng đến kích thước tinh thể, hình thái học và diện tích bề mặt của sản phẩm tạo thành. Một số phương pháp thường được sử dụng để tổng hợp spinel ferrite được đưa ra ở Bảng 1.1.

Từ Bảng 1.1. cho thấy, khi sử dụng các phương pháp tổng hợp khác nhau thì các spinel ferrite thu được có kích thước tinh thể khác nhau.

Bảng 1.1. Kết quả tổng hợp spinel ferrite bằng một số phương pháp hoá học

STT	Phương pháp tổng hợp	Spinel ferrite	Nhiệt độ nung (°C)/thời gian (giờ)	Kích thước tinh thể (nm)	TLTK
1	Đồng kết tủa	ZnFe ₂ O ₄	700/1,5	30-50	[9]
		NiFe ₂ O ₄	600/7	279	[62]
2	Thủy nhiệt	ZnFe ₂ O ₄	400/2	100-200	[112]
3	Sol-gel	ZnFe ₂ O ₄	400/2	16,4	[101]
		NiFe ₂ O ₄	600/72	50	[37]
			800/4	20-40	[65]
4	Đốt cháy	ZnFe ₂ O ₄	900/3	42	[45]
			-	41,8	[22]
		CuFe ₂ O ₄	800/ 3	30	[4]
		CoFe ₂ O ₄	500/2	40	[16]

Trong phương pháp đồng kết tủa, các chất thường sử dụng để kết tủa là NH₃, KOH, NaOH; nhiệt độ nung mẫu thường được sử dụng là từ 400°C ÷ 800°C [53, 9, 62]. Ưu điểm của phương pháp này là các chất tham gia phản ứng đã được phân tán ở mức độ phân tử, tỉ lệ của các ion kim loại đúng theo hợp thức của hợp chất cần tổng hợp. Tuy nhiên, có nhiều yếu tố ảnh hưởng tới khả năng kết tủa của các hydroxide như nhiệt độ, nồng độ, pH của dung dịch, tỷ lệ các chất tham gia phản ứng. Để quá trình đồng kết tủa xảy ra cần xác định được pH và tính được chính xác tỷ lệ muối các kim loại cân bằng trong dung dịch để được sản phẩm kết tủa như mong muốn.

Phương pháp sol- gel cũng thường lựa chọn khi tổng hợp các hệ spinel. Một số tiền chất thường được dùng trong phương pháp này như glycerol [53], ethylene glycol [112], acid citric [14].

Ưu điểm của phương pháp này là kiểm soát được tính chất của gel tạo thành và kiểm soát được tính chất của sản phẩm nhờ sự kiểm soát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình như kiểu tiền chất, dung môi, hàm lượng nước, nồng độ tiền chất, pH, nhiệt độ...

Các spinel được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt thường được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất cao. Một số chất hữu cơ được dùng làm chất hoạt động bề mặt như cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), sodium monododecyl sulfate (SDS), polyethylene glycol (PEG), ethylenediamine (EDA) [6]. Để thu được đơn pha spinel phụ thuộc vào sự lựa chọn tiền chất, nhiệt độ, pH và nồng độ chất tham gia phản ứng.

Trong số các phương pháp hóa học, tổng hợp đốt cháy có thể tạo ra bột tinh thể nano oxide ở nhiệt độ thấp hơn trong một thời gian ngắn và có thể đạt ngay đến sản phẩm cuối cùng mà không cần phải xử lý nhiệt thêm nên hạn chế được sự tạo pha trung gian và tiết kiệm được năng lượng. Một số hợp chất hữu cơ thường sử dụng trong phương pháp này là glycine, urea, alanin, oxalyl dihidrazide... Các chất hữu cơ có vai trò là nhiên liệu để đốt cháy tạo ra các phân tử khí đơn giản như CO_2 và H_2O ,... Ngoài ra, chúng có khả năng tạo phức với các ion kim loại, làm cho quá trình phân bố các cation kim loại được đồng đều trong dung dịch.

Trong phương pháp tổng hợp đốt cháy dung dịch, tỉ lệ mol chất nền/ion kim loại (F/O) ảnh hưởng nhiều đến sự phân bố của các cation trong hốc tứ diện và bát diện, hằng số mạng và kích thước tinh thể spinel tạo thành. Tác giả [23] đã nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ mol chất nền trên kim loại đến sự phân bố cation, hằng số mạng và kích thước tinh thể của CoFe_2O_4 (Bảng 1.2).

Bảng 1.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol F/O đến đặc trưng cấu trúc của CoFe_2O_4

Chất nền	F/O	Sự phân bố cation	Hằng số mạng (Å)	r (nm)	TLTK
Glycine	1/2	$(\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,91})[\text{Co}_{0,91}\text{Fe}_{1,09}]\text{O}_4$	0,8395	20	[23]
	3/4	$(\text{Co}_{0,07}\text{Fe}_{0,93})[\text{Co}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}]\text{O}_4$	0,8386	36	
	1/1	$(\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,95})[\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}]\text{O}_4$	0,8383	41	
	1,25/1	$(\text{Co}_{0,06}\text{Fe}_{0,94})[\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{1,06}]\text{O}_4$	0,8384	36	

Ngoài chất nền, một số yếu tố khác như nhiệt độ nung, thời gian nung cũng ảnh hưởng đến sự tạo pha tinh thể spinel ferrite và kích thước của chúng. Khi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đối với mẫu NiFe_2O_4 , tác giả [75] thấy rằng, khi tăng nhiệt độ nung từ $460 \div 550^\circ\text{C}$ thì kích thước tinh thể tăng.

Như vậy, có thể thấy rằng, mỗi spinel ferrite sẽ có những đặc trưng riêng về kích thước tinh thể, hằng số mạng, hình thái học và tính chất. Chính điều này sẽ quyết định đến ứng dụng của chúng. Do có tính ổn định cao, từ tính mạnh nên các spinel dạng ferrite đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như làm vật liệu từ [76, 98], sensor khí [40, 109], xử lý môi trường [74, 86]...

Trong lĩnh vực môi trường, ferrite là chất xúc tác có hiệu quả trong xử lý nhiều hợp chất hữu cơ ô nhiễm (Bảng 1.3).

Bảng 1.3. Hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ của các hệ xúc tác spinel ferrite

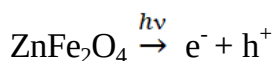
STT	Vật liệu	Chất ô nhiễm	t (phút)	H (%)	TLTK
1	ZnFe_2O_4	Methylene blue	60	64	[55]
2	ZnFe_2O_4	Malachite Green	150	65,3	[48]
3	ZnFe_2O_4	Rhodamine B	180	94	[82]
4	NiFe_2O_4	Rhodamine B	180	90	[82]
5	NiFe_2O_4	Rhodamine B	60	98,7	[89]
6	ZnFe_2O_4	Methylene Blue	60	97	[55]

Hiệu suất quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ ô nhiễm phụ thuộc vào một số yếu tố như pH, lượng vật liệu, nồng độ chất hữu cơ...

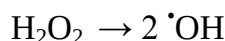
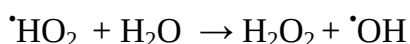
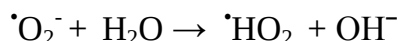
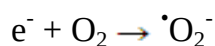
Tác giả [89] đã khảo sát ảnh hưởng của pH ($2,0 \div 4,5$) đến quá trình phân hủy rhodamine B khi có mặt NiFe_2O_4 và chất oxi hoá là acid oxalic. Kết quả cho thấy, ở pH=3,0 hiệu suất quang xúc tác đạt lớn nhất (98,7%) sau 60 phút chiếu sáng.

Cơ chế của phản ứng phân hủy hợp chất hữu cơ trên chất xúc tác ferrite cũng đã được nhiều tác giả quan tâm nghiên cứu [28, 66, 46, 108]. Theo các tác giả [101], phản ứng phân hủy chất hữu cơ RhB trên chất xúc tác ZnFe_2O_4 diễn ra như sau:

Dưới sự tác động của bức xạ ánh sáng mặt trời, các electron trong vùng hóa trị (VB) của spinel ZnFe_2O_4 sẽ bị kích thích tới vùng dẫn (CB) tạo ra một cặp electron - lỗ trống ($e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{(VB)}}$):



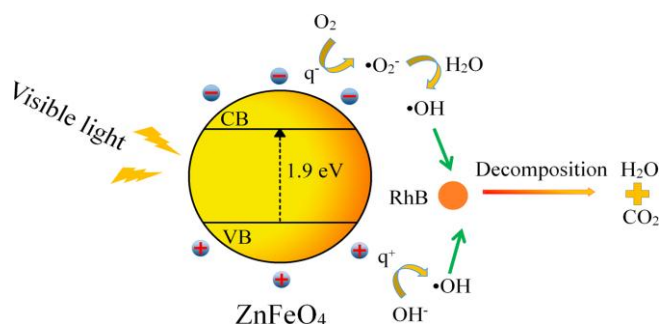
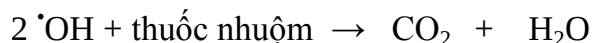
Tại vùng dẫn (CB): Electron (e^-) trên bề mặt chất xúc tác sẽ tác dụng với O_2 để tạo ra superoxide gốc anion $\cdot\text{O}_2^-$ và các ion $\cdot\text{O}_2^-$ hình thành sẽ tiếp tục phản ứng với H_2O , tạo ra gốc hydroxy $\cdot\text{OH}$.



Tại vùng hóa trị (VB): Lỗ trống mang điện dương h^+ dễ dàng tác dụng với anion hydroxy trên bề mặt của chất xúc tác tạo thành gốc hydroxy tự do.



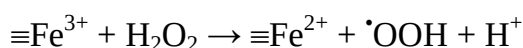
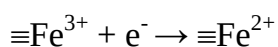
Các gốc $\cdot\text{OH}$ có tính oxi hóa mạnh không chọn lọc nên khi có mặt chất xúc tác trong điều kiện chiếu sáng, sẽ oxi hóa được nhiều hợp chất hữu cơ:

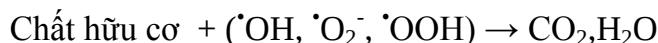
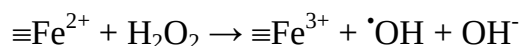


Hình 1.2. Minh họa cơ chế phân hủy quang xúc tác RhB trên chất xúc tác ZnFe_2O_4 [101]

Khi chất xúc tác ferrite được kết hợp với chất oxi hóa như H_2O_2 , acid oxalic... trong điều kiện chiếu sáng, ngoài phản ứng Photon còn diễn ra quá trình Fenton dị thể, tạo ra các gốc hydroxyl có tính oxi hóa cao làm phân hủy các chất hữu cơ [28, 66, 103, 87,12].

Các ion sắt trên bề mặt ferrite phản ứng với H_2O_2 tạo ra các gốc tự do:





Do chu trình Fe (II, III), tính ổn định của hệ thống ferrite được duy trì trong quá trình phân hủy và các gốc hydroxy có tính oxi hóa được tạo ra liên tục. Do đó, hoạt tính quang xúc tác của các ferrite được tăng cường.

1.1.2.2. Hệ spinel ferrite pha tạp ion kim loại

Kết quả của nhiều nghiên cứu chỉ ra, khi pha tạp ion kim loại, sự phân bố của các ion ở hốc bát diện và tứ diện cũng như tính chất và hoạt tính quang xúc tác của các spinel ferrite thay đổi.

Ion kim loại được lựa chọn để pha tạp vào spinel có thể là ion M(II) hoặc M(III).

Ảnh hưởng của ion kim loại hóa trị II như Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} đến cấu trúc, tính chất và hoạt tính quang xúc tác của CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 và ZnFe_2O_4 đã được công bố [18,93,94,25]. Các mẫu NiFe_2O_4 pha tạp ion Cu^{2+} ($\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0 \div 1,0$) đã được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân ở 550°C trong 3 giờ [17]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi lượng ion Cu^{2+} pha tạp trong mẫu tăng, kích thước tinh thể của NiFe_2O_4 tăng từ 10 nm đến 21 nm, năng lượng vùng cấm giảm từ 2,24 eV đến 2,03 eV. Ngoài ra, hiện tượng tăng hằng số mạng tinh thể cũng được quan sát. Tác giả [17] cho rằng, khi thay thế ion Cu^{2+} có bán kính ion (0,72 Å) lớn hơn của ion Ni^{2+} (0,69 Å) đã làm giãn ô mạng cơ sở, do đó hằng số mạng tăng.

Nhóm tác giả [34] đã chỉ ra được ảnh hưởng của ion Ni^{2+} đến cấu trúc, tính chất từ của ZnFe_2O_4 . Khi lượng ion Ni^{2+} pha tạp trong mẫu $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tăng từ 0 đến 0,6, kích thước tinh thể giảm từ 21 nm đến 16 nm, diện tích bề mặt riêng tăng từ $27,65 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $36,63 \text{ m}^2/\text{g}$. Khi x tăng từ 0,6 đến 1,0 thì kích thước tinh thể của các mẫu tăng và diện tích bề mặt riêng giảm. Giá trị hằng số mạng của ZnFe_2O_4 giảm khi tăng lượng Ni^{2+} pha tạp trong mẫu. Các giá trị độ bão hòa từ, độ từ dư và lực kháng từ của các mẫu $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tăng khi x tăng từ 0 đến 1,0. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cũng được nghiên cứu [34]. Khi chiếu sáng bằng đèn hơi thủy ngân, với sự có mặt của H_2O_2 , hiệu suất phân hủy MB của các mẫu ZnFe_2O_4 pha tạp Ni^{2+} đều cao hơn mẫu ZnFe_2O_4 tinh khiết (81%) và cao nhất đối với mẫu

$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (94%). Tác giả cho rằng, mẫu $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ có kích thước tinh thể nhỏ nhất và diện tích bề mặt riêng lớn nhất nên có hoạt tính quang xúc tác cao nhất. Khi giá trị $x > 0,6$, lượng ion Ni^{2+} dư thừa lắng đọng trên bề mặt làm giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnFe_2O_4 .

Tác giả [66] đã tổng hợp hạt nano CoFe_2O_4 pha tạp Zn^{2+} bằng phương pháp tổng hợp đốt cháy kết hợp với vi sóng và nghiên cứu sự ảnh hưởng đến phản ứng phân huỷ rhodamine B. Hiệu suất phân huỷ RhB của các mẫu ferrite pha tạp Zn^{2+} đều cao hơn so với mẫu ferrite tinh khiết và đạt cao nhất (99,5%) đối với mẫu $\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sau 180 phút chiếu sáng bằng đèn Halogen 150 W. Tác giả [66] cho rằng với sự có mặt của ion Zn^{2+} trong tinh thể làm giảm sự tái tổ hợp của electron và lỗ trống do đó hoạt tính quang xúc tác của các mẫu CoFe_2O_4 pha tạp Zn^{2+} được cải thiện.

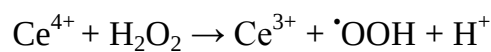
Khi pha tạp các ion đất hiếm như La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} thì các ion này sẽ thay thế Fe^{3+} ở vị trí bát diện trong ferrite [56,73,79, 81], làm mạng tinh thể bị biến dạng, dẫn đến tăng hoặc giảm hằng số mạng. Nếu ion đất hiếm có bán kính ion lớn hơn bán kính ion của Fe^{3+} thì sẽ làm tăng hằng số mạng của tinh thể. Khi ion kim loại không thay thế ion Fe^{3+} và hình thành pha thứ cấp hoặc biến dạng sẽ làm giảm hằng số mạng tinh thể.

Theo nghiên cứu của tác giả [56] cho thấy, khi pha tạp 1÷3% Eu^{3+} vào ZnFe_2O_4 kích thước tinh thể ferrite giảm dần từ 42,32 nm đến 17,82 nm. Khi pha tạp 6% La^{3+} vào CoFe_2O_4 tác giả [81] thấy rằng kích thước tinh thể thu được là 8,2 nm nhỏ hơn kích thước hạt CoFe_2O_4 tinh khiết (15,4 nm), hằng số mạng tăng từ 8,354 Å đến 8,364 Å. Có sự thay đổi về cấu trúc và tính chất của ZnFe_2O_4 khi pha tạp La^{3+} . Kết quả nghiên cứu cho thấy, kích thước tinh thể của các hạt ferrite $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,2$) giảm từ 21 nm đến 10 nm, hằng số mạng tăng từ 8,441 Å đến 8,532 Å với sự tăng nồng độ La^{3+} pha tạp. Sự pha tạp ion La^{3+} trong ZnFe_2O_4 đã ảnh hưởng đến sự dao động của các liên kết M-O trong các hốc tứ diện và bát diện. Số sóng của các dao động đặc trưng cho liên kết ở hốc tứ diện tăng từ 536 cm^{-1} đến 547 cm^{-1} , ở hốc bát diện tăng từ mức 437 cm^{-1} đến 442 cm^{-1} .

Do thay đổi về cấu trúc mạng tinh thể đã làm cho một số tính chất của ferrite như tính chất điện, từ, quang bị thay đổi [60]. Tính chất của ferrite phụ thuộc chủ yếu vào tương tác Fe-Fe (3d-3d) của các electron 3d trong các nguyên tử Fe. Khi có sự thay thế ion đất hiếm (Ln^{3+}) trong mạng ferrite sẽ xuất hiện tương tác Fe-Ln (3d-4f). Các tương tác này làm cho tính chất từ của ferrite bị thay đổi đáng kể, momen từ của ferrite tăng. Độ bão hòa từ của hệ $\text{ZnEu}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ đo được lần lượt là 42; 48; 51 và 58 memu/g tương ứng với giá trị của x là 0; 0,01; 0,02 và 0,03 [56]. Sự tăng các giá trị lực kháng từ, độ bão hòa từ và độ từ dư trong hệ ferrite CoFe_2O_4 khi tạp tạp ion Dy^{3+} [84].

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu ferrite pha tạp ion đất hiếm cũng có sự thay đổi đáng kể. Bằng phương pháp đồng kết tủa tác giả [73] đã tổng hợp thành công các hạt nano $\text{ZnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,7$). Các mẫu ferrite pha tạp Gd^{3+} đều cho hoạt tính quang xúc tác phân hủy methylene blue (MB) tốt hơn so với mẫu ferrite tinh khiết. Hiệu suất phân hủy MB đạt tới 99% sau 90 phút chiếu sáng với sự có mặt của H_2O_2 và $\text{ZnFe}_{1,3}\text{Gd}_{0,7}\text{O}_4$ ($x = 0,7$) và tốc độ phản ứng cũng nhanh hơn so với khi có mặt mẫu ZnFe_2O_4 tinh khiết ($H = 95\%$ sau 240 phút).

Theo tác giả [81], khi pha tạp ion Ce^{3+} hoạt tính quang xúc tác của ferrite được tăng cường. Do khi pha tạp Ce^{3+} vào ferrite, Ce^{3+} tham gia vào phản ứng Fenton giống như Fe^{3+} được thể hiện qua các phương trình sau:



Sự hiện diện của cặp oxi hóa khử $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ làm tăng các tác nhân oxy hóa dẫn đến việc cải thiện hoạt động của các mẫu pha tạp Ce^{3+} . Mặt khác Ce^{3+} có xu hướng chiếm các vị trí bát diện được tiếp xúc trên bề mặt, do đó tăng cường hoạt động photo-Fenton.

Đối với ion La^{3+} , khi được pha tạp vào ferrite chúng không tham gia vào quá trình photo-Fenton nhưng hoạt tính xúc tác của ferrite vẫn được cải thiện do sự chiếm chỗ của La^{3+} tại các vị trí bát diện [B] gây ra những thay đổi trong cấu trúc mạng và từ tính của vật liệu.

Có thể nhận thấy rằng, trong các nghiên cứu về hệ spinel ferrite pha tạp ion đất hiếm, các tác giả chủ yếu đề cập đến sự thay đổi về phân bố cation, cấu trúc mạng tinh thể và tính chất của chúng. Số nghiên cứu về hoạt tính quang xúc tác và cơ chế của phản ứng trong hệ spinel ferrite pha tạp đất hiếm còn hạn chế.

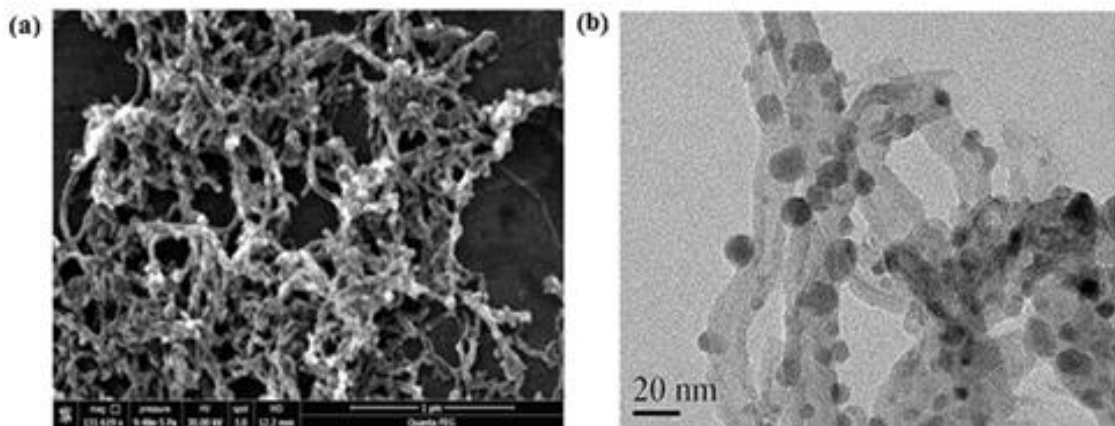
1.1.2.3. Hệ composite chứa ferrite

Có thể thấy rằng, trong số các hệ spinel, hệ ferrite được quan tâm nghiên cứu ứng dụng nhiều trong lĩnh vực xử lý môi trường. Do có từ tính, các hạt ferrite có thể được thu hồi sau phản ứng khá dễ dàng bằng cách sử dụng từ trường ngoài. Điều này đã làm giảm hiệu quả chi phí và cho khả năng ứng dụng thực tế cao. Tuy nhiên, nhược điểm của vật liệu nano ferrite là do có tương tác từ nên chúng có sự kết tụ, làm cho việc thu hồi sau quá trình xử lý ở qui mô lớn gặp khó khăn. Một trong những cách khắc phục nhược điểm này là phân tán các ferrite trên chất mang thích hợp. Kết quả của một số nghiên cứu cho thấy, các vật liệu tổ hợp của ferrite trên một số chất mang như graphene oxide (GO), ống nano carbon đa lớp (MWCNTs), bentonite,... đã nâng cao được hiệu suất xử lý các chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước và có tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn.

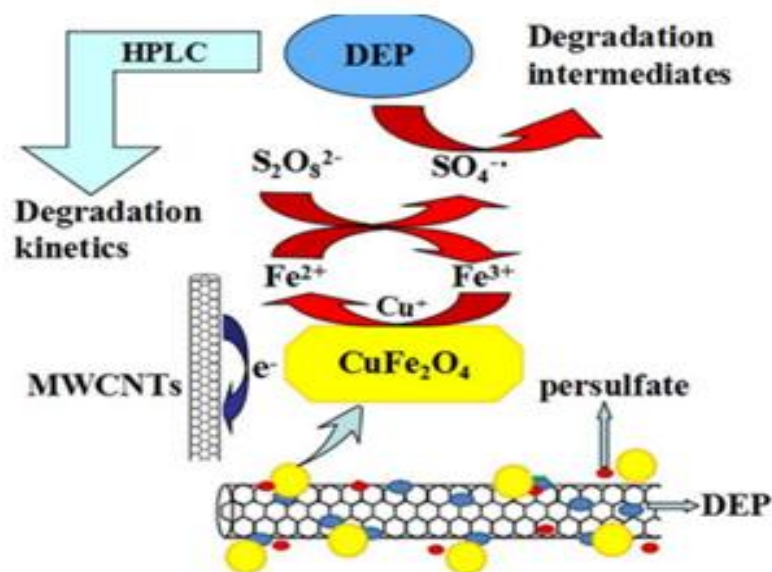
Gần đây, nhóm nghiên cứu của tác giả [61] và cộng sự bằng phương pháp thủy nhiệt đã tổng hợp thành công hệ vật liệu xúc tác $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{graphen oxide}$ biến tính ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$) có kích thước hạt khoảng 15-35 nm. Hệ vật liệu này có hoạt tính quang xúc tác và độ bền cao trong phản ứng phân hủy malachite green (MG) và thuốc nhuộm basic yellow (BY) trong nước dưới ánh sáng nhìn thấy. Hệ vật liệu composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ cũng được nhóm tác giả [19] tổng hợp và sử dụng trong phản ứng quang xúc tác phân hủy Rhodamine B. Kết quả cho thấy, với sự có mặt của $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, tốc độ phản ứng diễn ra nhanh gấp 3,4 lần so với khi có mặt của ZnFe_2O_4 tinh khiết. Tác giả cho rằng, vật liệu composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ có mật độ các khuyết tật trên bề mặt cao, làm cải thiện sự chuyển electron từ ZnFe_2O_4 sang rGO và làm giảm quá trình tái hợp của electron và lỗ trống, do đó hoạt tính quang xúc tác được tăng cường.

Ống nano carbon đa lớp (MWCNTs) cũng đã được một số nhóm nghiên cứu lựa chọn làm chất mang cho ferrite. Vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ đã được nhóm tác giả Xiaoling Zhang và cộng sự tổng hợp bằng phương pháp sol-gel ở 400°C trong 2 giờ [102]. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM) cho thấy, các hạt CuFe_2O_4 có kích thước khoảng 25 nm khi được phân tán trên các ống carbon nano. Đã có sự tương tác mạnh giữa CuFe_2O_4 và MWCNTs do lực tương tác tĩnh điện và do các liên kết hóa học thông qua các nhóm chức trên bề mặt của MWCNTs [102, 24]. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng, hiệu suất phân hủy diethyl phthalate (DEP) tăng lên mạnh (100%) khi có mặt vật liệu composite $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ (tỉ lệ 2/1) so với khi chỉ có mặt MWCNTs (69%) hoặc CuFe_2O_4 tinh khiết (33%). Để giải thích điều này, tác giả cho rằng, MWCNTs không chỉ đóng vai trò là chất nền xúc tác để hỗ trợ cho sự phân tán các hạt nano ferrite mà nó còn có vai trò là đường dẫn electron giúp thực hiện các phản ứng oxi hóa khử dễ dàng hơn. Cơ chế của phản ứng phân hủy DEP trên hệ $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ được tác giả đưa ra như ở Hình 1.4.

Ngoài ra, nhóm tác giả còn nghiên cứu khả năng thu hồi và tái sử dụng của hệ vật liệu composite này. Sau 5 chu kỳ tái sử dụng, hiệu suất phân hủy DEP giảm còn 84%, điều này cho thấy tiềm năng ứng dụng cao của vật liệu trong xử lý chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước.



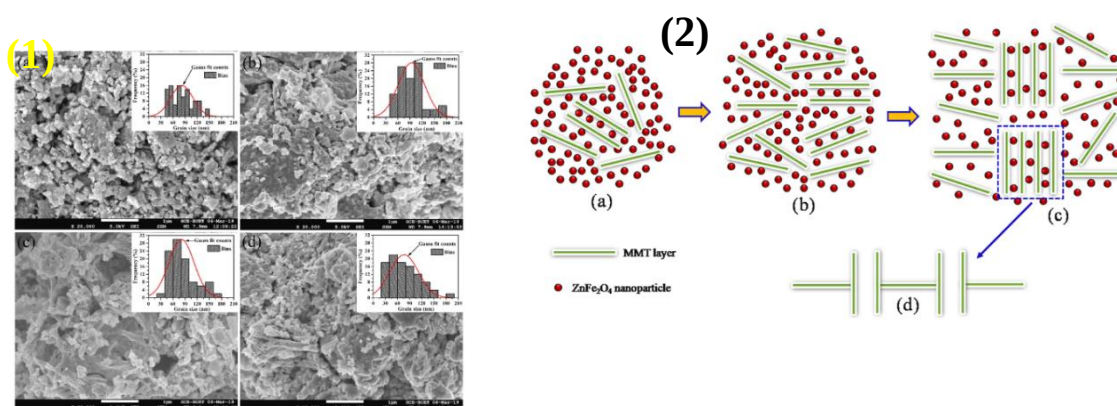
Hình 1.3. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MWCTNs}$



Hình 1.4. Sơ đồ minh họa cơ chế phản ứng phân hủy DEP với sự có mặt của $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ và persulfate

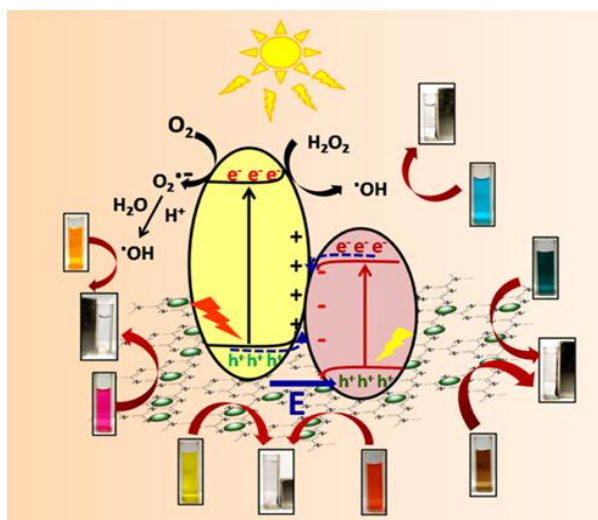
Bentonite là một chất mang khá lí tưởng để tạo vật liệu composite với các hạt ferrite do nó có cấu trúc lớp, diện tích bề mặt riêng lớn, vừa có khả năng hấp phụ tốt, đồng thời có khả năng trao đổi ion cao.

Vật liệu composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{bentonite}$ ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$) cũng đã được nhóm tác giả M.F.Hossain [63] tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với % bentonite trong mẫu tăng từ 0÷6%. Bằng phương pháp XRD cho thấy, khi tăng lượng bentonite trong mẫu thì kích thước tinh thể của ZnFe_2O_4 giảm từ 30,3 nm đến 23,18 nm; hằng số ô mạng tinh thể thay đổi trong khoảng $8,319 \div 8,362$. Phổ IR cho thấy, trong mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ có sự thay đổi số sóng đặc trưng cho dao động của liên kết $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ trong các hốc bát diện. Điều này chứng tỏ rằng các lớp MMT trong bentonite đã ảnh hưởng đến dao động của liên kết này. Ngoài ra, còn quan sát được hai dải hấp thụ yếu ở 1024 cm^{-1} và 1240 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của các liên kết Si-O-Si và O-H. Sự có mặt của các dải hấp thụ này trong phổ IR đã chứng tỏ có sự hình thành composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy, các hạt ZnFe_2O_4 khi được phân tán trên bentonite đã có sự giảm rõ rệt về sự kết tụ (Hình 1.5(1)) và được thể hiện ở Hình 1.5(2).



Hình 1.5. Ảnh SEM của các mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (1) và sơ đồ minh họa sự phân bố các hạt ZnFe_2O_4 trên các lớp MMT (2) với % bentonite khác nhau

Nhóm nghiên cứu của tác giả [27] đã tổng hợp thành công hệ vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Hệ vật liệu này có hoạt tính quang xúc tác và độ bền cao trong phản ứng phân hủy methylene blue (MB), methyl orange (MO) và Congo red (CR) trong nước dưới ánh sáng mặt trời. Đối với 50CF–50gC₃N₄ hoạt tính quang xúc tác với hiệu suất phân hủy MB ~100% (sau 45 phút), MO ~100% (1,5 giờ) và CR~100% (1,5 giờ).

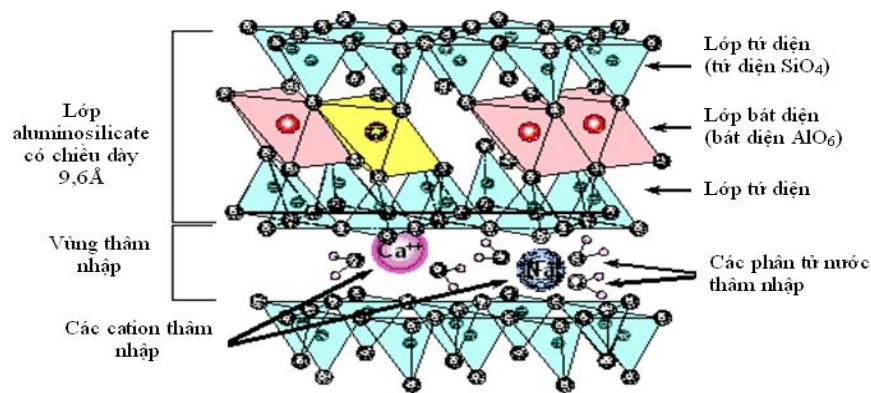


Hình 1.6. Sơ đồ minh họa cơ chế phản ứng phân hủy MB, MO, CR trên sự xúc tác của $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Vật liệu tổ hợp của ferrite trên một số chất mang đã nâng cao được hiệu suất xử lý các chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước và có nhiều ứng dụng.

1.2. Giới thiệu về Bentonite

Bentonite (thuộc nhóm smectite) là loại khoáng sét tự nhiên, thành phần chính là montmorillonite (MMT) và một số khoáng khác như hectorite, saponite, clorite, mica, một số khoáng phi sét như calcite, pirrite..., các muối kiềm và một số hợp chất hữu cơ. Công thức hóa học tổng quát của Montmorillonite là $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Cấu trúc mạng lưới không gian của MMT đã được trình bày ở hình 1.7. Khi tồn tại trong tự nhiên, các ion trong mạng lưới có thể bị thay thế và vì vậy thành phần hóa học của khoáng có thể bị thay đổi nhiều [7]



Hình 1.7. Cấu trúc mạng lưới không gian của MMT

MMT là khoáng có cấu trúc lớp 2:1 dạng diocta. Cấu trúc mạng lưới tinh thể của nó gồm hai lớp tứ diện liên kết với một lớp bát diện ở giữa, các lớp này kết hợp với nhau sao cho các đỉnh của tứ diện tạo thành một lớp chung chứa các nguyên tử oxi của silic cùng với nhóm hydroxyl của bát diện tạo nên một đơn vị tế bào mạng lưới cơ bản. Trong trường hợp này mạng aluminosilicate trung hoà điện, công thức lý thuyết là $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ và công thức khai triển được mô tả trên hình 1.7, các lớp được mở rộng theo hướng a và b, xếp chồng lên nhau theo hướng c.

Bentonite có các tính chất đặc trưng: trương nở, hấp phụ, trao đổi ion, kết dính, nhót, dẻo và trơn, trong đó quan trọng nhất là khả năng trương nở, hấp phụ và trao đổi ion do bentonite chứa chủ yếu là MMT có cấu trúc gồm các lớp aluminosilicate liên kết với nhau bằng liên kết hydro, có các ion bù trừ điện tích tồn tại giữa các lớp.

Bentonite có nhiều ứng dụng trong thực tế dựa vào cấu trúc và tính chất đặc trưng. Do có thành phần hóa học là các lớp aluminosilicate đã bị biến đổi nên bentonite được ứng dụng làm chất xúc tác, chất mang xúc tác trong lĩnh vực tổng hợp hữu cơ. Bề mặt của bentonite mang điện tích âm do sự thay thế đồng hình của các ion Si^{4+} bằng ion Al^{3+} ở tâm tứ diện và ion Mg^{2+} thay thế ion Al^{3+} ở bát diện. Các ion thay thế Al^{3+} , Mg^{2+} có khả năng cho điện tử nếu tại đó điện tích âm của chúng không được bù trừ bởi các ion dương. Trên bề mặt bentonite tồn tại các nhóm hydroxyl. Các nhóm hydroxyl có khả năng nhường proton để hình thành trên bề mặt bentonite những tâm acid Bronsted. Số lượng nhóm hydroxyl có khả năng tách proton tăng lên sẽ làm tăng độ axit trên bề mặt của bentonite.

- Bentonite được ứng dụng trong lĩnh vực làm chất độn trong sơn, mực in, giấy, dung dịch khoan, ...do có tính trương nở.

- Nhờ khả năng hấp phụ và trao đổi ion của cation, cũng như tính trơ, bentonite được ứng dụng làm chất hấp phụ cation kim loại nặng trong nước và các hợp chất hữu cơ độc hại...

Ứng dụng Bentonite trong lĩnh vực xử lý môi trường

Bentonite có cấu trúc lớp và tương đối xốp. Trong lĩnh vực xử lý môi trường Bentonite được sử dụng như là một vật liệu hấp phụ tự nhiên và làm pha nền để phân tán xúc tác để gia tăng diện tích bề mặt riêng của xúc tác và tăng khả năng hấp phụ của xúc tác.

1.3. Tổng quan về chất màu hữu cơ và tình hình ô nhiễm chất hữu cơ trong nước

1.3.1. Phẩm nhuộm

Phẩm nhuộm là những chất hữu cơ có màu có khả năng gắn kết vào vật liệu dẹt trong những điều kiện quy định (tính gắn màu), hấp thụ mạnh một phần nhất định của quang phổ ánh sáng nhìn thấy.

Phẩm nhuộm có thể có nguồn gốc thiên nhiên hoặc tổng hợp. Hiện nay con người hầu như chỉ sử dụng phẩm nhuộm tổng hợp. Đặc điểm nổi bật của các loại phẩm nhuộm là độ bền màu và tính chất không bị phân hủy. Màu sắc của phẩm nhuộm có được là do cấu trúc hóa học: một cách chung nhất, cấu trúc phẩm nhuộm

bao gồm nhóm mang màu và nhóm trợ màu. Phẩm nhuộm tổng hợp rất đa dạng về thành phần hoá học, màu sắc, phạm vi sử dụng.

Nhóm mang màu là những nhóm chứa các nối đôi liên hợp với hệ điện tử không cố định như: $>C = C<$, $>C = N-$, $-N = N-$, $-NO_2$... Nhóm trợ màu là những nhóm thế cho hoặc nhận điện tử như: $-NH_2$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$... đóng vai trò tăng cường màu của nhóm mang màu bằng cách dịch chuyển năng lượng của hệ điện tử.

Phẩm nhuộm rất đa dạng về thành phần hóa học, màu sắc, phạm vi sử dụng. Có 2 cách phân biệt phẩm nhuộm:

- Theo cấu tạo hóa học: phẩm nhuộm azo, phẩm nhuộm antraquinon, phẩm nhuộm polymetyn, phẩm nhuộm indigoit phẩm nhuộm lưu huỳnh, phẩm nhuộm arylmetan.

- Theo cách thức sử dụng: phẩm nhuộm axit, phẩm nhuộm hoạt tính, phẩm nhuộm base - cation.

Phẩm nhuộm azo: trong phân tử phẩm nhuộm này có một hoặc nhiều nhóm azo ($-N=N-$). Trong phân tử phẩm nhuộm có một nhóm azo là monaazo, hai nhóm azo là diazo và nhiều nhóm azo là tri và polyazo. Phẩm nhuộm azo được sản xuất nhiều (chiếm 50% tổng sản lượng phẩm nhuộm).

Phẩm nhuộm trực tiếp: Là loại phẩm nhuộm anion có dạng tổng quát $Ar-SO_3Na$. Khi hoà tan trong nước nó phân ly cho về dạng anion phẩm nhuộm và bắt màu vào sợi trực tiếp nhờ các lực hấp phụ trong môi trường trung tính hoặc môi trường kiềm. Trong tổng số phẩm nhuộm trực tiếp thì có 92% phẩm nhuộm azo.

Phẩm nhuộm base cation: Các phẩm nhuộm base dễ nhuộm tơ tằm, bông cầm màu bằng tananh. Là các muối clorua, oxalat hoặc muối kép của base hữu cơ chúng dễ tan trong nước, khi hòa tan phân ly thành cation là các ion mang màu, còn anion là các ion không mang màu. Trong các màu thuốc nhuộm base, các lớp hoá học được phân bố: azo (43%), metin (17%), triazylmethane (11%), arcydin (7%), antriquinon (5%) và các loại khác.

Phẩm nhuộm acid: là muối của axit mạnh và base mạnh nên khi hòa tan vào

nước thì phân ly thành các ion: $\text{Ar-SO}_3\text{Na} \rightarrow \text{Ar-SO}_3^- + \text{Na}^+$

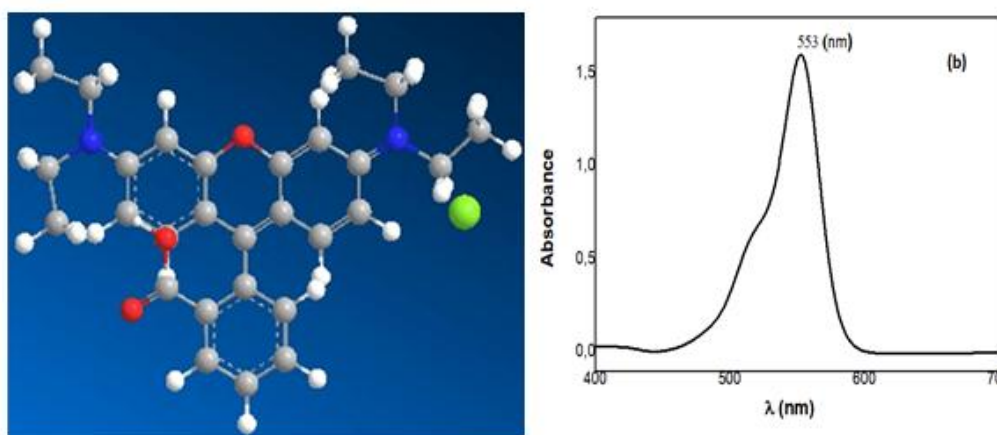
Các ion mang màu của phẩm nhuộm tích điện âm (Ar-SO_3^-) sẽ hấp phụ vào các tâm tích điện dương của vật liệu. Phẩm nhuộm acid có khả năng tự nhuộm màu xơ sợi protein (len, tơ tằm, polyamit) trong môi trường acid. Xét về cấu tạo hóa học có tới 79% là phẩm nhuộm azo, 10% antraquimon, 5% là triarylmethane và 6% là các loại khác.

Trong số các phẩm nhuộm, Rhodamine B được sử dụng trong ngành dệt may, các làng nghề dệt chiếu cói ở nước ta. Rhodamine B có công thức phân tử là $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$.

- Tên quốc tế: [9-(2-carboxyphenyl)-6-diethylamino-3-xanthenylidene]-diethylammonium chloride.

- Khối lượng phân tử : 479,02 g

Rhodamine B là phẩm nhuộm lưỡng tính, tinh thể màu tối (dạng bột có màu tím đỏ). RhB tan tốt trong ethanol, methanol, nước (khoảng 50g/L), nóng chảy ở nhiệt độ trên 210°C . RhB được dùng xác định tốc độ và hướng của dòng chảy vì nó có màu rất đậm và phát huỳnh quang. RhB có độ hấp thụ cực đại tại bước sóng 553 nm.



Hình 1.8. Công thức cấu tạo (a) và phổ UV-Vis (b) của RhB

1.3.2. Tình hình ô nhiễm chất hữu cơ trong nước

Hiện nay nguồn nước đang bị ô nhiễm chất hữu cơ, nếu sử dụng nguồn nước sinh hoạt nhiễm chất hữu cơ sẽ ảnh hưởng rất lớn đến sức khỏe của con người.

Trong nước thải dệt nhuộm các chất ô nhiễm chủ yếu có là các chất hữu cơ khó phân hủy, phẩm nhuộm, chất hoạt động bề mặt, các hợp chất halogen hữu cơ, muối trung tính làm tăng tổng hàm lượng chất rắn, nhiệt độ cao và pH của nước thải cao do lượng kiềm lớn.

Các chất hữu cơ khi tương tác với chlorine sẽ tạo ra chất gây ung thư, khi tương tác với oxygen sẽ tạo ra chất độc là nitrite, chất này khi vào cơ thể người sẽ gây ra hiện tượng thiếu oxygen trong máu (methemoglobin), đặc biệt là trẻ em khi nhiễm các chất độc này thường xanh xao và dễ bị đe dọa đến tính mạng. Nitrite khi kết hợp với các acid amin trong cơ thể còn tạo thành chất nitrosamine gây ung thư, hàm lượng nitrosamin cao khiến cơ thể không kịp đào thải, tích lũy lâu ngày trong gan gây ra hiện tượng nhiễm độc, ung thư gan.

Phẩm nhuộm tổng hợp có từ lâu và được sử dụng nhiều trong ngành như: dệt may, giấy, cao su, nhựa, da, mỹ phẩm, dược phẩm và các ngành công nghiệp thực phẩm. Vì phẩm nhuộm có đặc điểm: sử dụng dễ dàng, giá thành rẻ, ổn định và đa dạng về màu sắc. Tuy nhiên việc sử dụng rộng rãi phẩm nhuộm và các sản phẩm của chúng gây ra ô nhiễm nguồn nước ảnh hưởng tới con người và môi trường. Khi đi vào nguồn nước như sông, hồ... Với một nồng độ rất nhỏ của phẩm nhuộm đã cho cảm giác về màu sắc. Màu đậm của nước thải cản trở sự hấp thụ oxygen và ánh sáng mặt trời, gây bất lợi cho sự hô hấp, sinh trưởng của các loại thủy sinh vật. Như vậy nó tác động xấu đến khả năng phân giải của vi sinh đối với các chất hữu cơ trong nước thải. Đối với cá và các loại thủy sinh: các thử nghiệm trên cá của hơn 3000 phẩm nhuộm nằm trong tất cả các nhóm từ không độc, độc vừa, rất độc đến cực độc. Trong đó có khoảng 37% phẩm nhuộm gây độc cho cá và thủy sinh, chỉ 2% phẩm nhuộm ở mức độ rất độc và cực độc cho cá và thủy sinh [91].

Đối với con người có thể gây ra các bệnh về da, đường hô hấp, phổi. Ngoài ra, một số phẩm nhuộm hoặc chất chuyển hóa của chúng rất độc hại có thể gây ung thư (như phẩm nhuộm Benzidin, Sudan). Các nhà sản xuất châu Âu đã ngừng sản xuất loại này, nhưng trên thực tế chúng vẫn được tìm thấy trên thị trường do giá thành rẻ và hiệu quả nhuộm màu cao.

Trong nước thải công nghiệp dệt nhuộm có các chất gây ô nhiễm chính như các tạp chất tách ra từ sợi vải, hóa chất được dùng trong quy trình công nghệ (hồ tinh bột, H_2SO_4 , $NaOH$, $NaOCl$, H_2O_2 , $Na_2CO_3...$), các loại phẩm nhuộm, chất tẩy giặt, chất cảm màu... [5]. Sau công đoạn nhuộm lượng thuốc nhuộm dư có thể lên đến 50 % tổng lượng thuốc nhuộm ban đầu. Đó là nguyên nhân làm cho nước thải dệt nhuộm có độ màu cao và nồng độ chất ô nhiễm lớn.

1.4. Phương pháp oxi hóa nâng cao

Quá trình oxi hóa nâng cao (AOPs- Advanced Oxidation Processes) là quá trình phân hủy oxi hóa dựa vào gốc tự do hoạt động hydroxyl ($\cdot OH$) được tạo ra ngay trong quá trình xử lý [46, 11].

Gốc hydroxy được xem là tác nhân oxi hóa mạnh nhất có khả năng oxi hóa tất cả các hợp chất hữu cơ kể cả loại khó phân hủy sinh học nhất, biến chúng thành các hợp chất vô cơ như CO_2 , H_2O và các acid vô cơ, hoặc chuyển hoá các hợp chất từ độc hại thành không độc hại.

Oxi hoá là quá trình trong đó electron được chuyển từ chất này sang chất khác, tạo ra một hiệu điện thế (tính bằng volt) dựa trên hiệu điện thế điện cực hydro bằng 0. Mỗi tác nhân oxi hoá có một thế oxi hoá khác nhau.

Gốc tự do hydroxy

Đặc tính của gốc tự do là trung hòa về điện trong khi các ion đều mang điện tích dương hay âm. Gốc tự do được tạo thành từ sự tách ra hai phần bằng nhau của liên kết hai electron.

Các quá trình tạo ra gốc hydroxy $\cdot OH$

Do gốc $\cdot OH$ có khả năng oxi hóa rất mạnh, tốc độ phản ứng oxi hóa rất nhanh và không chọn lựa khi phản ứng với các hợp chất khác nhau nên các quá trình oxi hóa nâng cao trên cơ sở gốc $\cdot OH$ đã được nghiên cứu và áp dụng trong việc xử lý trong nước và nước thải.

Các quá trình oxi hoá nâng cao trong từng nhóm được trình bày cụ thể trong Bảng 1.4.

Những ưu điểm và những hạn chế của quá trình oxi hóa nâng cao như sau:

***Ưu điểm:**

- + Có khả năng phân huỷ được những hợp chất hữu cơ độc hại mà không gây chuyển hoá ô nhiễm từ pha này sang pha khác;
- + Là quá trình xử lý rất hiệu quả hầu hết các chất hữu cơ gây ô nhiễm và loại bỏ một số kim loại gây độc;
- + Có thể xử lý được nước thải từ nhiều nguồn thải khác nhau: bệnh viện, công nghiệp, nông nghiệp...;
- + Giá thành lắp đặt rẻ;
- + Có thể thực hiện ngay cả ở những mô hình nhỏ ở các nước đang phát triển.
- + Ngoài ra do tác dụng oxi hóa cực mạnh nên chúng có thể tiêu diệt được các loại vi khuẩn thông thường và những loại vi khuẩn như *Campylobacter*, *Yersina*, *Mycrobacteria*, *Legionella*, *Cryptosporidium*. Mặt khác tác nhân ($\cdot\text{OH}$) không tạo ra các sản phẩm phụ gây ung thư như các hợp chất chứa clortrihalometan.

Bảng 1.4. Phân loại các quá trình oxi hóa nâng cao

Nhóm quá trình	Quá trình
Nhóm các quá trình oxi hóa không nhờ tác nhân ánh sáng (Advanced Non-Photochemical Oxidation Protection - ANOPs)	Quá trình Fenton Quá trình Peroxon Quá trình Catazon Quá trình oxy hóa điện hóa Quá trình Fenton điện hóa Quá trình siêu âm Quá trình bức xạ năng lượng cao
Nhóm các quá trình oxi hóa nhờ tác nhân ánh sáng (Advanced Photochemical Oxidation Protection – AOPs).	Quá trình $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Quá trình O_3/UV Quá trình $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} + \text{O}_3$ Quá trình quang Fenton Quá trình quang Fenton biến thể Quá trình $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}$ Quá trình quang xúc tác bán dẫn TiO_2/UV

****Nhược điểm:***

- + Mặc dù giá thành lắp đặt rẻ nhưng giá thành vận hành lại cao do giá thành của đầu vào (các hoá chất hoặc/và năng lượng);
- + Sự hình thành các hợp chất oxi hoá trung gian có thể gây độc;
- + Trong quá trình thiết kế và vận hành luôn phải có người thực hiện và giám sát;
- + Là công nghệ mới nên vẫn tiếp tục cần hoàn thiện.

Để hoàn thiện và ứng dụng công nghệ oxi hóa nâng cao thường xuất phát từ các mục tiêu:

- Tạo ra được các khái niệm mới, các quy trình và công nghệ mới trong xử lý nước thải. Các công nghệ mới có nhiều lợi ích tiềm năng, đảm bảo chất lượng nước thải ổn định, tiết kiệm năng lượng và chi phí vận hành, bảo vệ môi trường;
- Tạo ra được hệ thống tiêu chuẩn tiên tiến trong xử lý nước thải;
- Tạo ra được các phương pháp mới trong xử lý nước thải và các điều kiện thực hiện quá trình xử lý;
- Tạo ra được các bí quyết mới, góp phần tăng cường sự cạnh tranh trong việc sản xuất nước sạch của các nhà máy.

Các tác nhân oxi hoá mạnh thường sử dụng trong quá trình AOPs là hydrogen peroxide (H_2O_2), ozone (O_3), các chất xúc tác (ví dụ ion sắt), các chất điện phân và oxide kim loại, chiếu xạ (tia UV, ánh sáng mặt trời hoặc sóng siêu âm). Có thể sử dụng kết hợp hoặc tách độc lập các phương pháp dưới điều kiện bình thường. Thường sử dụng phổ biến trong xử lý nước thải là phương pháp oxi hóa nâng cao sáng. Bởi phương pháp này tận dụng năng lượng từ ánh sáng mặt trời ở những nơi có cường độ chiếu sáng mạnh. Ưu điểm nổi bật là nâng cao hiệu quả xử lý và giảm chi phí vận hành hệ thống.

Phương pháp AOPs đã được nhiều tác giả áp dụng xử lý các chất màu như Rhodamine B (RhB) [41,42], nitrobenzene (NB) [41], methylene blue (MB) [67,105], tetracycline (TC)[52], methyl orange (MO)[70, 52,43], levofloxacin (LVFX) [51], malachite green (MG) [100]...(Bảng 1.5)

Bảng 1.5. Hiệu suất xử lý chất màu của một số vật liệu bằng phương pháp AOPs

Vật liệu	Chất ô nhiễm	Hiệu suất(%)/ Thời gian (phút)	TLTK
ZnO/ ZnFe ₂ O ₄	MB	91,2/120 ($350 \leq \lambda \leq 780$ nm) và 82,7/140 ($\lambda \geq 420$ nm)	[67]
PANI/BiOBr/ ZnFe ₂ O ₄	RhB và NB	99,26/30 (RhB) và 87,1/60 (NB)	[41]
MIL-101(Cr)/RGO/ZnFe ₂ O ₄	MO	80	[70]
ZnFe ₂ O ₄ / Fe ₂ O ₃ / Bi ₂ WO ₆	RhB	76,9/120	[42]
ZnFe ₂ O ₄ / SiO ₂ /TiO ₂	MB	95,1/120	[105]
ZnFe ₂ O ₄ / NCDs/ Ag ₂ CO ₃	LVFX	88,75/90	[51]
ZnFe ₂ O ₄ /Ag/ Ag ₃ VO ₄	MO và TC	81/32 (MO) 100/10 (TC)	[52]
ZnFe ₂ O ₄ / CeO ₂	MG	96/180	[100]

Kết luận: Chương I trình bày tổng quan về vật liệu spinel ferrite, tình hình nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng của chúng. Tổng quan về các nghiên cứu trên thế giới về vật liệu spinel có kích thước nano và một số ứng dụng điển hình của vật liệu spinel điển hình đã được trình bày. Các nghiên cứu trên thế giới các tác giả tập trung vào phương pháp chế tạo, ảnh hưởng của kích thước hạt, ảnh hưởng của các nguyên tố pha tạp đến cấu trúc mạng tinh thể và tính chất của của hạt nano spinel ferrite. Số nghiên cứu về hoạt tính quang xúc tác và cơ chế của phản ứng trong hệ spinel ferrite pha tạp đất hiếm còn hạn chế. Trên cơ sở đó tác giả sẽ tập trung nghiên cứu tổng hợp và khảo sát khả năng phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước của vật liệu nano ferrite.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

2.1.1. Danh mục hoá chất

Các hoá chất được sử dụng trong quá trình thực nghiệm được đưa ra ở Bảng 2.1.

Bảng 2.1. Các hóa chất sử dụng trong quá trình thực nghiệm

STT	Tên hóa chất	Công thức	Xuất xứ
1	Iron(III) nitrate nonahydrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck
2	Cobalt(II) Nitrate Hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
3	Nickel (II) Nitrate Hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
4	Zinc nitrate tetrahydrate	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck
5	Urea	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Merck
6	Neodymium nitrate hexahydrate	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
7	Lanthanum nitrate hexahydrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
8	Rhodamine B	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	Merck
9	Hydrogen peroxide 30%	H_2O_2 30%	Trung Quốc
10	Bentonite (kích thước hạt 44-74 micron)	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3,$ $\text{MgO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{TiO}_2,$ $\text{K}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \dots$	Ấn Độ
11	Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Merck
12	Ascorbic acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Trung Quốc
13	Isopropyl alcohol (IPA)	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	Trung Quốc
14	Potassium dichromate	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Trung Quốc
15	Sulfuric acid	H_2SO_4	Merck
16	Mercury(II) sulfate	HgSO_4	Trung Quốc
17	Potassium hydrogen phthalate	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$	Trung Quốc
18	Silver sulfate	Ag_2SO_4	Trung Quốc

Các hóa chất đều thuộc loại tinh khiết hóa học (PA).

2.1.2. Dụng cụ và thiết bị

- Máy khuấy từ, con khuấy từ, giấy quỳ tím.
- Tủ sấy, lò nung, nhiệt kế.
- Máy đo pH, cân điện tử 4 số Precisa XT 120A
- Máy UV-Vis.
- Máy HI 839800 COD reactor HANNA instruments.
- Bình erlenmeyer, chén nung, bình hút ẩm.
- Đèn Led (30W, $\lambda > 420$ nm, Rạng Đông)
- Các dụng cụ thí nghiệm khác.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp phân tích nhiệt

Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (Thermo Gravimetric Analysis-TGA) khảo sát sự thay đổi khối lượng của mẫu khi thực hiện chương trình nhiệt độ. [8]. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai (Differential Thermal Analysis-DTA) phát hiện sự chênh lệch nhiệt độ của mẫu nghiên cứu với mẫu chuẩn trong quá trình nâng nhiệt, nhận biết được quá trình thu nhiệt hay tỏa nhiệt. Gel được sấy khô gel ở 65°C trong 20 giờ, sau đó nghiền nhỏ rồi đem phân tích nhiệt.

Giản đồ phân tích nhiệt của gel được ghi trên máy Labsys TG/DSC- Setaram (Pháp) với tốc độ nâng nhiệt là 5°C/phút trong môi trường không khí từ 30÷800°C tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.2. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen

Thành phần pha của các mẫu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen (X-Ray Diffraction-XRD).

Kích thước tinh thể trung bình (r , nm) của các mẫu được tính theo phương trình Scherrer:
$$r = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}$$

trong đó: $\lambda=0,15406$ nm; β là độ rộng 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) ứng với mặt phẳng mạng (311).

Hằng số mạng tinh thể (a) của các mẫu được tính tại mặt (311) bằng công thức sau:

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Trong đó: d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt mạng.

h, k, l là chỉ số Miller.

Giản đồ XRD của mẫu đo trên máy D8 ADVANCE Brucker (Đức), $\lambda = 0,15406$ nm ở nhiệt độ phòng, góc quét $2\theta = 20 \div 70^\circ$, bước nhảy $0,030^\circ/\text{s}$, điện áp 30KV, cường độ ống phát 0,03A, đo tại khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội.

2.2.3. Phương pháp phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại (IR) cho phép xác định sự tạo thành liên kết và cách phối trí giữa phối tử và ion trung tâm; xác định kiểu phối trí và độ bền liên kết của kim loại - phối tử [2,13].

Phổ IR của các mẫu được đo bằng cách ép viên với KBr trên máy FTIR Affinity - 1S (Nhật Bản), tại khoa Hóa học, trường Đại học KHTN - Đại học Quốc gia - Hà Nội.

2.2.4. Phương pháp hiển vi điện tử quét và hiển vi điện tử truyền qua

Phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning electron microscopy - SEM) để xác định hình dạng và cấu trúc bề mặt vật liệu.

Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM-Transmission Electron Microscopy) dùng để xác định cấu trúc của mẫu.

Ảnh SEM của vật liệu được đo trên máy JEOL-5300 (Nhật Bản) tại Viện Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các vật liệu được đo trên máy JEOL-JEM-1010 (Nhật Bản) thực hiện tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

2.2.5. Phương pháp đo phổ tán xạ năng lượng tia X

Phương pháp EDX (Energy dispersive X-ray) cho biết các thông tin về các nguyên tố hóa học có mặt trong mẫu, tỉ lệ phần trăm các nguyên tố.

Phổ tán xạ năng lượng tia X được đo trên máy EMAX (Anh), thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.6. Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng

Diện tích bề mặt riêng và sự phân bố đường kính mao quản được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) và Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [3].

Phép đo thực hiện trên máy Micromeritics TriStar 3000 thực hiện tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.2.7. Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến

Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (ultra violet - visible diffuse reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS) cho biết thông tin về sự phụ thuộc của độ phản xạ khuếch tán vào bước sóng hấp thụ. Từ đó tính năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu. Giá trị năng lượng vùng cấm E_g tính toán dựa vào phương trình Tauc Plot:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Trong đó: h là hằng số Planck; α là hệ số hấp thụ; A là hằng số; E_g là năng lượng vùng cấm; ν là tần số kích thích của photon.

Vẽ đồ thị sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ theo $h\nu$, trên đường cong đồ thị sẽ có phần tuyến tính, bằng cách ngoại suy phần tuyến tính này sẽ thu được giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu.

Phổ DRS của các mẫu được đo trên máy quang phổ Cary 5000 UV-Vis-NIR (DRS) (Agilent, Nhật Bản), thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.8. Phương pháp xác định từ tính của sản phẩm

Các vật liệu từ là các vật liệu bị từ hoá nhiều hay ít trong từ trường. Từ tính của các vật liệu từ khác nhau phụ thuộc vào cấu trúc từ của chúng.

Theo giá trị tuyệt đối và dấu của độ cảm ứng từ các vật được chia thành 3 nhóm lớn: nghịch từ, thuận từ và sắt từ.

Đường cong từ trễ của mẫu được đo trên hệ từ kế mẫu rung (Vibrating Sample Magnetometer - VSM) thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

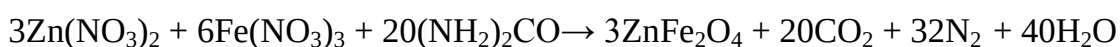
Hệ đo này có các tính năng: Hệ có khả năng đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ và phụ thuộc từ trường ngoài với độ nhạy 10^{-4} emu. Từ trường cực đại là 11kOe. Dải nhiệt độ đo từ 77 ÷ 1000K. Cường độ từ trường 1 Tesla.

2.3. Tổng hợp các hệ vật liệu spinel bằng phương pháp đốt cháy dung dịch

2.3.1. Tổng hợp vật liệu ferrite $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$)

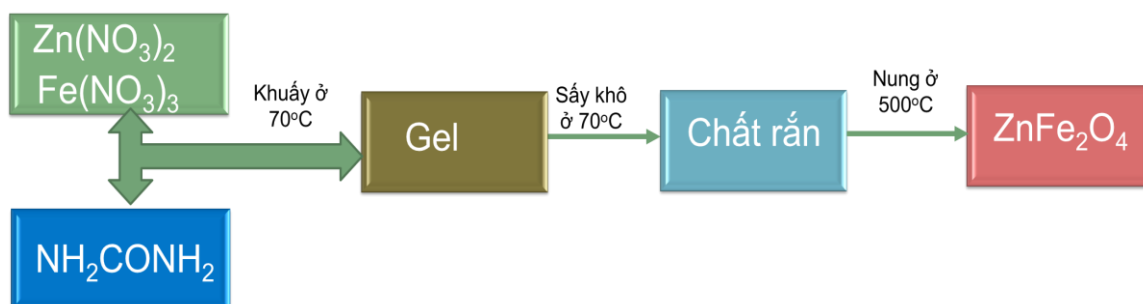
Để tổng hợp các hệ spinel ferrite chúng tôi sử dụng phương pháp đốt cháy dung dịch với chất nền urea.

Cân 0,075 mol (4,545 g) urea hòa tan bằng 150 mL nước cất rồi thêm 0,01 mol (2,615 g) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 0,02 mol (8,080 g) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sau đó khuấy hỗn hợp ở 70°C . Sấy khô mẫu ở 70°C và nung ở 500°C , thời gian nung 3 giờ thu được mẫu ZnFe_2O_4 (Hình 2.1). Giả thiết các phương trình phản ứng xảy ra như sau [45]:



Các mẫu CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 được tổng hợp tương tự như quy trình của mẫu ZnFe_2O_4 .

Chúng tôi đã tổng hợp các mẫu ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 và NiFe_2O_4 theo quy trình tổng hợp mẫu tương tự như trên nhưng thay đổi một số yếu tố là nhiệt độ nung ($500 \div 800^\circ\text{C}$), thời gian nung ($1 \div 4$), tỉ lệ mol ion kim loại/urea ($M/U = 3/1 \div 1/3$), pH tạo mẫu ($1 \div 5$) (Bảng 2.2).



Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp spinel ferrite bằng phương pháp đốt cháy dung dịch

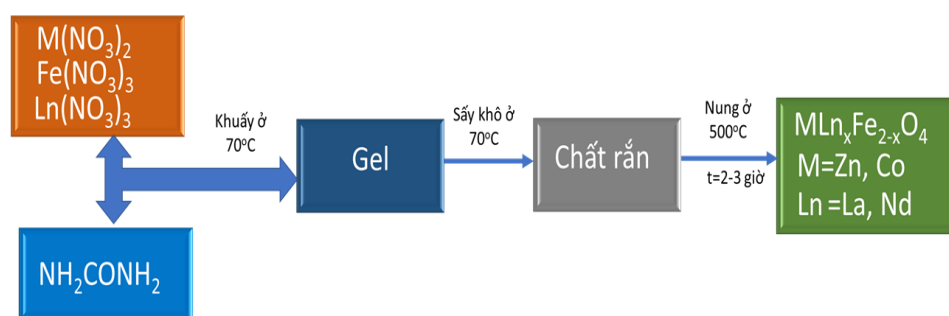
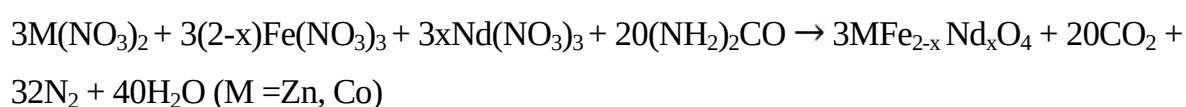
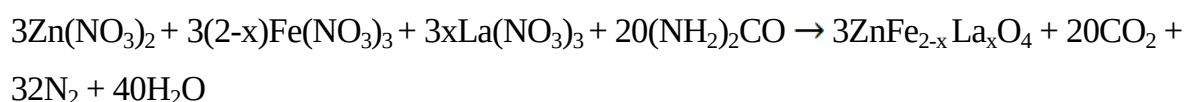
Bảng 2.2. Các điều kiện khảo sát đối với mẫu ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 và NiFe_2O_4

Nhiệt độ nung ($^\circ\text{C}$)	Thời gian nung (giờ)	Tỉ lệ mol M /U	pH tạo mẫu
500	1	3/1	1
600	2	2/1	2
700	3	1/1	3
800	4	1/2	4
-	-	1/3	5

2.3.2. Tổng hợp vật liệu ferrite pha tạp ion đất hiếm

Các vật liệu ferrite pha tạp ion đất hiếm (La^{3+} , Nd^{3+}) được tổng hợp tương tự như các mẫu ferrite tinh khiết và có thêm các muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ hoặc $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ với tỉ lệ số mol ion đất hiếm (La^{3+} , Nd^{3+}) trong mẫu theo tỉ lệ mol thích hợp (Bảng 2.3-2.5). Sơ đồ tổng hợp các mẫu được minh họa ở Hình 2.2.

Giả thiết phương trình tổng hợp xảy ra như sau:



Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu ferrite MFe_2O_4 pha tạp ion đất hiếm bằng phương pháp đốt cháy dung dịch

Bảng 2.3. Khối lượng các chất đầu để tổng hợp mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)

Hóa chất Mẫu	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
ZnFe_2O_4	0 gam	2,615 gam	8,080 gam	4,545 gam
	0 mol	0,01 mol	0,02 mol	0,075 mol
$\text{ZnLa}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	0,043 gam	2,615 gam	8,039 gam	4,545 gam
	0,0001 mol	0,01 mol	0,0199 mol	0,075 mol
$\text{ZnLa}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	0,130 gam	2,615 gam	7,958 gam	4,545 gam
	0,0003 mol	0,01 mol	0,0197 mol	0,075 mol
$\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	0,216 gam	2,615 gam	7,877 gam	4,545 gam
	0,0005 mol	0,01 mol	0,0195 mol	0,075 mol

Bảng 2.4. Khối lượng các chất đầu để tổng hợp mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)

Hóa chất Mẫu	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
ZnFe_2O_4	0 gam	2,615 gam	8,080 gam	4,545 gam
	0 mol	0,01 mol	0,02 mol	0,075 mol
$\text{ZnNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	0,438 gam	2,615 gam	8,039 gam	4,545 gam
	0,0001 mol	0,01 mol	0,0199 mol	0,075 mol
$\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	0,132 gam	2,615 gam	7,958 gam	4,545 gam
	0,0003 mol	0,01 mol	0,0197 mol	0,075 mol
$\text{ZnNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	0,219 gam	2,615 gam	7,877 gam	4,545 gam
	0,0005 mol	0,01 mol	0,0195 mol	0,075 mol

Bảng 2.5. Khối lượng các chất đầu để tổng hợp mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)

Hóa chất Mẫu	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
CoFe_2O_4	0 gam	2,9103 gam	8,080 gam	4,545 gam
	0 mol	0,01 mol	0,02 mol	0,075 mol
$\text{CoNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	0,438 gam	2,9103 gam	8,039 gam	4,545 gam
	0,0001 mol	0,01 mol	0,0199 mol	0,075 mol
$\text{CoNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	0,132 gam	2,9103 gam	7,958 gam	4,545 gam
	0,0003 mol	0,01 mol	0,0197 mol	0,075 mol
$\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	0,219 gam	2,9103 gam	7,877 gam	4,545 gam
	0,0005 mol	0,01 mol	0,0195 mol	0,075 mol

2.3.3. Tổng hợp vật liệu composite ZnFe_2O_4 /Bentonite

Cân 6,64 g urea xác định hòa tan bằng 150 mL nước cất rồi thêm 4,33 gam $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 13,41 gam $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, thu được dung dịch A. Bentonite được phân tán trong dung dịch ammonia và rung siêu âm 15 phút (hỗn hợp B). Cho

hỗn hợp B vào dung dịch A và khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ ở 70°C, thời gian 4 giờ. Các mẫu được sấy khô ở 70°C, sau đó nung ở 500°C, thời gian nung 3 giờ. Kết quả thu được $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$ (có kí hiệu là $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$). Mẫu ZnFe_2O_4 tinh khiết và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ được tổng hợp trong cùng điều kiện.

Bảng 2.6. Khối lượng chất ban đầu có trong các mẫu ZnFe_2O_4 và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$

Mẫu	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Bentonite
ZnFe_2O_4	13,41 gam	4,33 gam	6,64 gam	0
	0,0332 mol	0,0166 mol	0,11 mol	0
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$	13,41gam	4,33 gam	6,64 gam	0,20 gam
	0,0332 mol	0,0166 mol	0,11 mol	

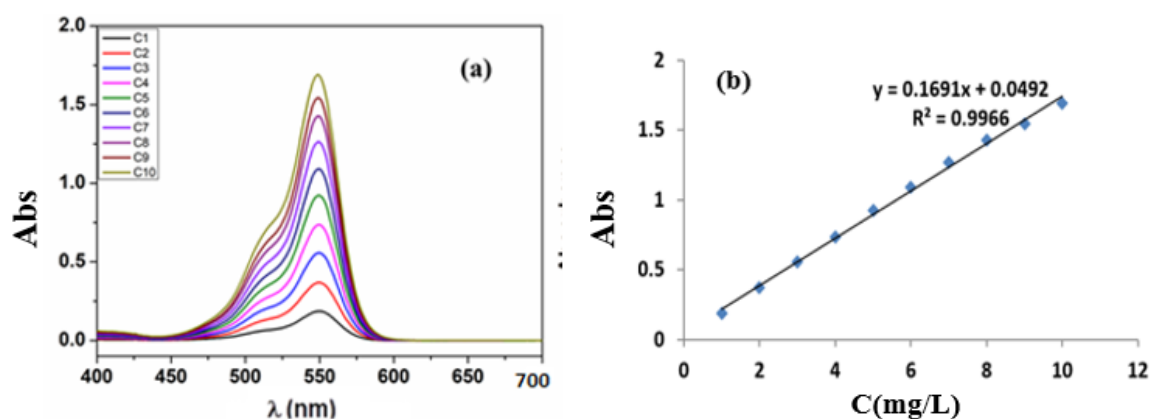
2.4. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy Rhodamine B của các hệ vật liệu

2.4.1. Xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ Rhodamine B

Chuẩn bị các dung dịch Rhodamine B (RhB) có nồng độ từ 1 ÷ 10 mg/L (pH =7). Đo độ hấp thụ quang A của dãy dung dịch trên ở bước sóng 553 nm thu được đường chuẩn $y=0,1691x + 0,0492$. Kết quả được chỉ ra ở Bảng 2.7 và Hình 2.3

Bảng 2.7. Số liệu xây dựng đường chuẩn Rhodamine B

C(mg/l)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	0,185	0,369	0,557	0,736	0,923	1,092	1,265	1,428	1,545	1,691



Hình 2.3. Phổ UV-Vis của dung dịch RhB ở các nồng độ khác nhau (a) và đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ của RhB (b)

2.4.2. Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng

Chúng tôi tiến hành các thí nghiệm trong điều kiện không có và có mặt của H_2O_2 (chất oxi hoá), vật liệu ferrite (chất xúc tác), đèn LED (ánh sáng). Cụ thể như sau:

Chuẩn bị 08 bình erlen 250 mL, đánh số từ 01 đến 10. Thêm vào mỗi bình 100 mL dung dịch RhB 10 mg/L (pH = 7).

Bình 1 và 2: Thêm vào mỗi bình 1,0 mL H_2O_2 30%.

Bình 3 và 4: Thêm vào mỗi bình 0,1g mẫu ferrite.

Bình 5 và 6: Thêm vào mỗi bình 0,1g mẫu ferrite và 1 mL H_2O_2 30%.

Khuấy 08 bình trên máy khuấy từ ở nhiệt độ thường trong thời gian 210 phút. Đối với các bình 1,3,5 thực hiện trong bóng tối. Các bình 2,4,6 được chiếu sáng bằng đèn Led với khoảng cách từ đèn Led đến bề mặt mẫu trong các thí nghiệm là khoảng 20 cm (Bảng 2.8)

Bảng 2.8. Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng

Hệ	H_2O_2	Ferrite - Tối	Ferrite + LED	Ferrite + H_2O_2 + Tối	Ferrite + H_2O_2 + LED
Lượng vật liệu (g/L)	-	1,0	1,0	1,0	1,0
H_2O_2 30% (mL)	1,0	-	-	1,0	1,0
Thời gian (phút)	210	210	210	210	210

Đối với hệ chỉ có H_2O_2 , quy trình thí nghiệm được diễn ra như sau:

Chuẩn bị bình erlen 250 mL, mỗi bình chứa 100 mL dung dịch RhB 10,0 mg/l, thêm vào 1,0 mL dung dịch H_2O_2 30%. Chiếu sáng bằng đèn LED và khuấy ở nhiệt độ phòng trong thời gian thích hợp. Cứ sau 30 phút, trích 3 mL dung dịch, đo độ hấp thụ quang. Độ hấp thụ quang của các mẫu được đo ở bước sóng 553 nm. Từ giá trị độ hấp thụ quang cực đại, dựa vào đường chuẩn (Hình 2.3) để tính nồng độ RhB tương ứng. Hiệu suất phân hủy RhB được tính theo công thức sau:

$$H\% = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

Trong đó: C_o là nồng độ của RhB ban đầu (mg/L).

C_t là nồng độ của RhB tại thời điểm t (mg/L).

Đối với hệ chỉ có vật liệu ferrite, quy trình thí nghiệm được diễn ra như sau:

Chuẩn bị các bình erlen 250 mL có chứa 100 mL dung dịch RhB 10,0 mg/L. Thêm 0,1 gam vật liệu ferrite vào bình erlen và khuấy mẫu ở nhiệt độ phòng trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó chiếu sáng bằng đèn Led trong khoảng thời gian thích hợp. Cứ sau 30 phút, trích 3 mL mẫu, li tâm lấy dung dịch, sau đó đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 553 nm. Xác định nồng độ của RhB dựa vào đường chuẩn (Hình 2.3). Hiệu suất phân hủy RhB được tính theo công thức sau:

$$H\% = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

Trong đó: C_o là nồng độ của RhB khi đạt trạng thái cân bằng (mg/L); C_t là nồng độ của dung dịch RhB tại thời điểm t phút (mg/L).

Đối với các hệ có vật liệu ferrite, H_2O_2 và chiếu sáng quy trình thí nghiệm được tiến hành như sau:

Chuẩn bị các bình erlen 250 mL có chứa 100 mL dung dịch RhB 10,0 mg/L. Thêm 0,1 gam spinel ferrite vào bình erlen và khuấy mẫu ở nhiệt độ phòng trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó thêm 1mL H_2O_2 30% vào hỗn hợp và chiếu sáng bằng đèn Led trong khoảng thời gian thích hợp. Cứ sau 30 phút, trích 3 mL mẫu, li tâm lấy dung dịch, sau đó đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 553 nm. Dựa vào đường chuẩn (Hình 2.3), xác định nồng độ của RhB. Hiệu suất phân hủy RhB được tính theo công thức (2.2).

2.4.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol ion kim loại/urea

Ảnh hưởng của tỉ lệ mol ion kim loại/urea (M/U) trong quá trình tổng hợp mẫu đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB của $NiFe_2O_4$ đã được khảo sát. Chúng tôi chọn 3 tỉ lệ mol M/U là 1/2, 1/1 và 3/1, lượng vật liệu trong mỗi thí nghiệm là 1,0 g/L; lượng H_2O_2 là 0,1M, thời gian chiếu sáng là 270 phút. Cách tiến

hành tương tự như quy trình được mô tả ở mục 2.4.2 đối với hệ có vật liệu ferrite, H_2O_2 và được chiếu sáng.

2.4.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung trong quá trình tổng hợp mẫu đến hoạt tính quang xúc tác phân huỷ RhB của $CoFe_2O_4$ được khảo sát trong khoảng từ $500 \div 800^\circ C$. Lượng vật liệu $CoFe_2O_4$ trong mỗi thí nghiệm là 1,0 g/L; lượng H_2O_2 là 0,15M, thời gian chiếu sáng là 270 phút. Cách tiến hành tương tự như quy trình được mô tả ở mục 2.4.2 đối với hệ có vật liệu ferrite, H_2O_2 và được chiếu sáng.

2.4.5. Ảnh hưởng của lượng ion pha tạp

Ảnh hưởng của lượng ion La^{3+} , Nd^{3+} pha tạp đến hoạt tính quang xúc tác của $ZnFe_2O_4$ và $CoFe_2O_4$ được thực hiện với các lượng ion pha tạp là $0 \div 5\%$. Các mẫu được thực hiện với lượng vật liệu là 1,0 g/L, lượng H_2O_2 là 0,1M đối với các mẫu $ZnLa_xFe_{2-x}O_4$ và $ZnNd_xFe_{2-x}O_4$ và 0,15M đối với mẫu $CoNd_xFe_{2-x}O_4$; thời gian chiếu sáng là 210 phút. Cách tiến hành tương tự như quy trình được mô tả ở mục 2.4.2 đối với hệ có vật liệu spinel ferrite, H_2O_2 và được chiếu sáng.

2.4.6. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2

Ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đến hoạt tính quang xúc tác được tiến hành ở các nồng độ 0,05M; 0,1M và 0,15M. Các mẫu được thực hiện với lượng vật liệu là 1,0 g/L, thời gian chiếu sáng 270 phút. Cách tiến hành tương tự như quy trình được mô tả ở mục 2.4.2 đối với hệ có vật liệu ferrite, H_2O_2 và được chiếu sáng.

2.4.7. Ảnh hưởng của lượng vật liệu

Ảnh hưởng của lượng vật liệu đến hoạt tính quang xúc tác được tiến hành với lượng vật liệu thay đổi từ $0,5 \div 1,0$ g/L. Lượng H_2O_2 được lựa chọn dựa trên kết quả khảo sát ở mục 2.4.6. Thời gian chiếu sáng của các mẫu là 240 phút. Cách tiến hành tương tự như quy trình được mô tả ở mục 2.4.2 đối với hệ có vật liệu ferrite, H_2O_2 và được chiếu sáng.

2.4.8. Ảnh hưởng của các chất ức chế

Để có cơ sở đề xuất cơ chế phản ứng phân huỷ RhB, chúng tôi đã đưa thêm vào hệ chứa ferrite, H_2O_2 và chiếu sáng bằng đèn Led, một số chất ức chế sự tạo

thành các gốc tự do $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ và lỗ trống (h^+). Cụ thể như sau: 1mL ascorbic acid 1 mM (làm tác nhân ức chế gốc $\cdot\text{O}_2^-$), 1 mL isopropyl alcohol (IPA) 10 mM (ức chế gốc $\cdot\text{OH}$) và 1mL ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) 1 mM (ức chế lỗ trống h^+). Cách tiến hành tương tự như quy trình được mô tả ở mục 2.4.2 đối với hệ có vật liệu ferrite, H_2O_2 và được chiếu sáng.

2.5. Nghiên cứu khả năng thu hồi và tái sử dụng vật liệu

Cách tiến hành tương tự như quy trình được mô tả ở mục 2.4.2 đối với hệ có vật liệu ferrite, H_2O_2 và được chiếu sáng. Sau mỗi lần thực hiện, vật liệu được thu hồi bằng cách dùng từ trường của nam châm. Các mẫu được rửa bằng ethanol, rồi sấy khô ở 70°C trong 3 giờ. Tiếp tục tiến hành tái sử dụng vật liệu trong điều kiện tương tự như lần 1.

2.6. Thử nghiệm xử lý nước thải dệt nhuộm

Nước thải được lấy tại bể chứa của làng nghề dệt nhuộm chiếu cói, thuộc thôn Vũ Hạ, xã An Vũ, huyện Quỳnh Phụ, tỉnh Thái Bình. Nước thải có màu đỏ đậm (Hình 2.4a). Tiến hành pha loãng nước thải ban đầu 20 lần để khảo sát khả năng phân hủy chất màu khi có mặt mẫu vật liệu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) (Hình 2.4b).

Cách pha dung dịch sử dụng trong xác định COD:

- Hỗn hợp phản ứng: Hòa tan 10,216 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ đã được sấy ở nhiệt độ 103°C sau đó thêm từ từ và cẩn thận 167 mL dung dịch H_2SO_4 ($d=1,84$ g/mL) và 33,3 g HgSO_4 vào bình định mức. Để nguội và pha thành 1000 mL.

- Thuốc thử acid: Thêm 5,5 g Ag_2SO_4 trong 543,5 mL dung dịch H_2SO_4 đặc ($d = 1,84$ g/mL). Khuấy và để yên 2 ngày để Ag_2SO_4 tan hết mới sử dụng.

- Pha dung dịch chuẩn potassium hydrogen phthalate ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$) (kí hiệu là KHP): Sấy sơ bộ một lượng KHP ở 120°C . Sau đó cân 850 mg KHP và định mức thành 1 lít (dung dịch này có nồng độ 1000 mg O_2/L).

Lấy 250 mL mẫu nước thải sau khi đã pha loãng 20 lần cho vào bình erlen 500 mL, điều chỉnh pH về giá trị bằng 7. Thêm vào cốc 250 mg vật liệu khuấy trong bóng tối 30 phút cho đạt cân bằng hấp phụ. Thêm 2,5 mL H_2O_2 30% và

chiếu sáng bằng đèn Led 30W ở nhiệt độ phòng. Sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, lấy 5 mL mẫu đem li tâm lấy phần dung dịch trong. Hút 2,5 mL dung dịch mẫu cho vào ống phá mẫu, thêm 2 giọt NaOH 20% và đun ở 100°C trong thời gian 15 phút để loại H_2O_2 .

Tiến hành phá mẫu tiếp bằng cách lấy 2,5 mL mẫu dung dịch vừa khử H_2O_2 ở trên, thêm tiếp vào ống phá mẫu 1,5 mL hỗn hợp phản ứng và 3,5 mL thuốc thử acid được chuẩn bị ở trên. Đặt ống vào máy phá mẫu ở nhiệt độ 150°C trong 2 giờ. Sau đó lấy mẫu ra, để nguội ở nhiệt độ phòng, rồi đo độ hấp thụ tại bước sóng 605 nm. Dựa vào đường chuẩn COD (Hình 2.5) đã xây dựng để tính được giá trị COD của các mẫu thực.

Độ khoáng hóa (COD%) của các mẫu được tính theo công thức sau:

$$COD\% = \frac{COD_0 - COD_t}{COD_0} \cdot 100\%$$

COD_0 : Độ khoáng hóa của mẫu ban đầu (mg/L).

COD_t : Độ khoáng hóa của mẫu tại thời điểm t (mg/L).



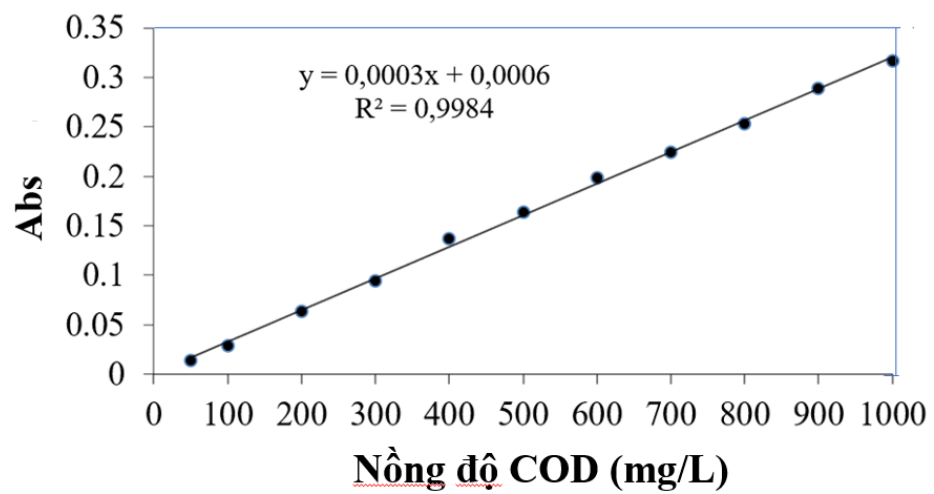
Hình 2.4. Mẫu nước thải ban đầu (a) và sau khi pha loãng 20 lần (b)

Để tiến hành xây dựng đường chuẩn xác định COD, chúng tôi pha dung dịch KHP ban đầu với nồng độ 1000 mg O_2/L . Tiến hành pha dãy dung dịch KHP ở các nồng độ khác nhau đảm bảo nồng độ COD trong khoảng 50 – 1000 mg O_2/L . Thực hiện các bước nêu trên, chúng tôi thu được bảng giá trị sự phụ thuộc độ hấp thụ quang phân tử vào các giá trị nồng độ COD trong Bảng 2.9. Từ đó xây dựng được đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giá trị Abs vào nồng độ

COD theo Hình 2.5.

Bảng 2.9. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang phân tử theo nồng độ COD

Nồng độ (mg/L)	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Abs	0,014	0,029	0,064	0,094	0,137	0,164	0,199	0,224	0,253	0,289	0,317



Hình 2.5. Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ COD trong nước

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hệ vật liệu ferrite MFe_2O_4 ($M=Zn, Co, Ni$)

3.1.1. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến sự tạo pha và kích thước tinh thể của ferrite MFe_2O_4 ($M=Zn, Co, Ni$)

3.1.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Nhiệt độ nung có vai trò quan trọng trong quá trình hình thành tinh thể spinel ferrite. Để xác định nhiệt độ nung chúng tôi ghi giản đồ phân tích nhiệt.

Giản đồ phân tích nhiệt của gel điều chế ở tỉ lệ mol $M/U = 1/2$, nhiệt độ tạo gel là 70°C được đưa ra ở Phụ lục 1 và được tóm tắt ở Bảng 3.1.

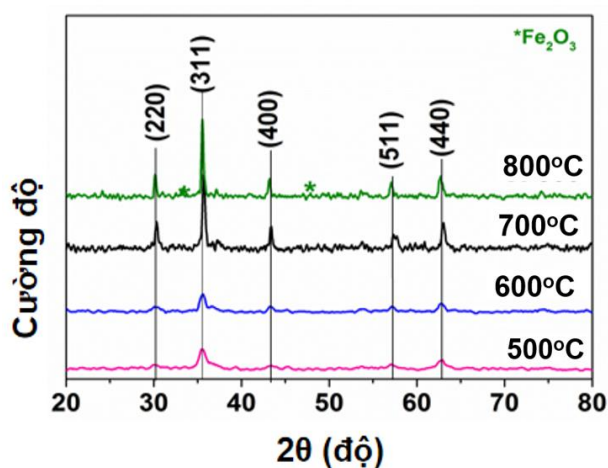
Bảng 3.1. Kết quả phân tích nhiệt của MFe_2O_4 ($M=Zn, Co, Ni$)

STT	Tên mẫu	Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	Hiệu ứng nhiệt	% khối lượng giảm
1	$ZnFe_2O_4$	75,74	Thu nhiệt	81,15
		184,3	Tỏa nhiệt	
2	$CoFe_2O_4$	118,53	Thu nhiệt	76,35
		251,33	Tỏa nhiệt	
3	$NiFe_2O_4$	78,09	Thu nhiệt	77,31
		275,81	Tỏa nhiệt	

Kết quả cho thấy, trên giản đồ phân tích nhiệt của mẫu $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ xuất hiện cả hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng tỏa nhiệt. Khối lượng của mẫu giảm từ 77,31 % đến 81,15 %, chủ yếu trong khoảng $100 \div 400^\circ\text{C}$, xảy ra sự mất nước kết tinh, phân hủy ion NO_3^- và urea. Gần như không có sự biến đổi nào về khối lượng ở trên 400°C , do đó có thể gán cho sự hình thành $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$.

Từ kết quả phân tích nhiệt, để thu được $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ cần nung ở trên 400°C . Chúng tôi đã chọn nung mẫu ở các nhiệt độ từ $500 \div 800^\circ\text{C}$ cho nghiên cứu sau.

Kết quả ghi giản đồ XRD của các mẫu spinel ferrite được đưa ra ở Hình 3.1 và phụ lục 2 (PL2).



Hình 3.1. Giản đồ XRD của CoFe_2O_4 khi nung ở $500 \div 800^\circ\text{C}$

Bảng 3.2. Kích thước tinh thể trung bình và thành phần pha của các mẫu khi nung ở nhiệt độ $500 \div 800^\circ\text{C}$

Nhiệt độ nung ($^\circ\text{C}$)		500	600	700	800
ZnFe_2O_4	r (nm)	61	80	92	117
	Pha	ZnFe_2O_4	ZnFe_2O_4	ZnFe_2O_4 $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$	ZnFe_2O_4 Fe_2O_3
CoFe_2O_4	r (nm)	9	11	23	29
	Pha	CoFe_2O_4	CoFe_2O_4	CoFe_2O_4	CoFe_2O_4 Fe_2O_3
NiFe_2O_4	r (nm)	34	43	48	64
	Pha	NiFe_2O_4	NiFe_2O_4	NiFe_2O_4	NiFe_2O_4

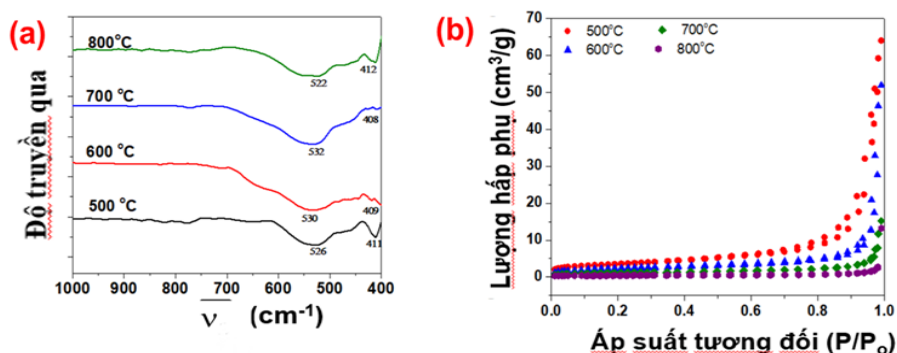
Kết quả ghi giản đồ XRD (PL2) cho thấy ở nhiệt độ $500 \div 600^\circ\text{C}$ thu được đơn pha của ZnFe_2O_4 . Ở 500°C mẫu thu được có kích thước hạt nhỏ hơn. Ở $700 \div 800^\circ\text{C}$ ngoài pha của ZnFe_2O_4 còn thu được các pha của ZnO và Fe_2O_3 .

Kết quả ghi giản đồ XRD cho thấy ở nhiệt độ $500^\circ\text{C} \div 700^\circ\text{C}$ thu được đơn pha của CoFe_2O_4 . Ở 800°C ngoài pha của CoFe_2O_4 còn thu được pha của Fe_2O_3 . Kích thước tinh thể của CoFe_2O_4 tăng từ $9 \div 29$ nm khi tăng nhiệt độ từ $500 \div 800^\circ\text{C}$.

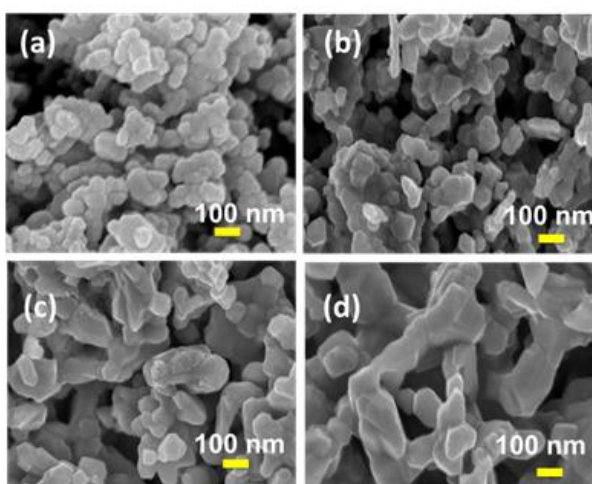
Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu NiFe_2O_4 khi nung ở nhiệt độ từ $500 \div 800^\circ\text{C}$ được chỉ ra ở (PL2) cho thấy. Khi tăng nhiệt độ từ $500 \div 800^\circ\text{C}$ đều thu được đơn pha của NiFe_2O_4 và kích thước tinh thể tăng dần từ $34 \div 64 \text{ nm}$.

Để thu được mẫu ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 và NiFe_2O_4 đơn pha có độ kết tinh cao, kích thước hạt nhỏ chúng tôi đã chọn nhiệt độ nung mẫu tối ưu là 500°C .

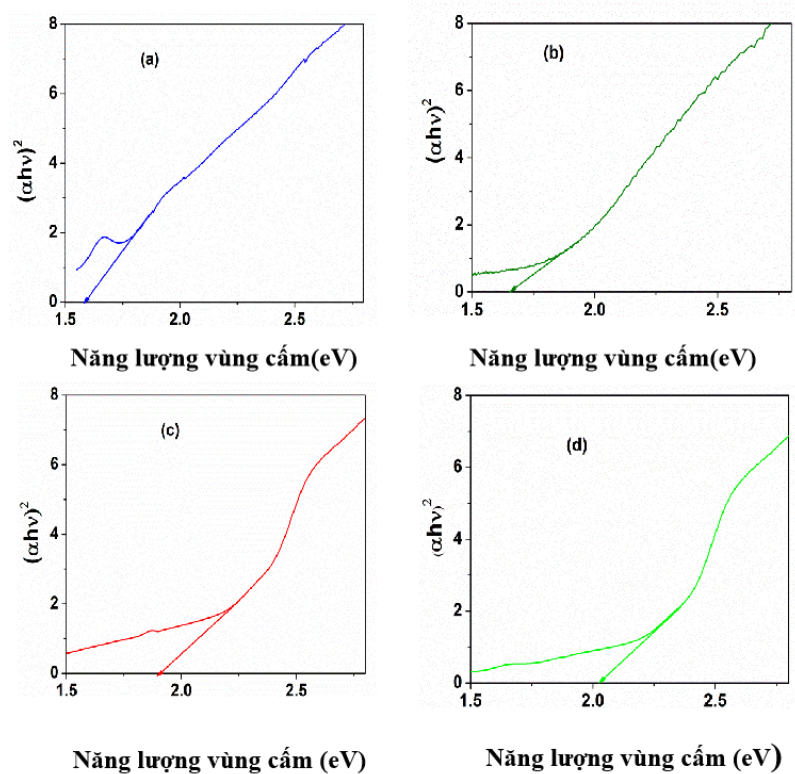
Như vậy, nhiệt độ nung ảnh hưởng nhiều đến sự tạo thành pha và kích thước của các ferrite. Để thấy rõ hơn ảnh hưởng của nhiệt độ nung, chúng tôi tiến hành ghi phổ IR, diện tích bề mặt riêng, ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phổ DRS và từ tính của mẫu CoFe_2O_4 khi nung ở $500 \div 800^\circ\text{C}$. Kết quả được đưa ra ở Hình 3.2 ÷ 3.5 và được tóm tắt ở Bảng 3.3.



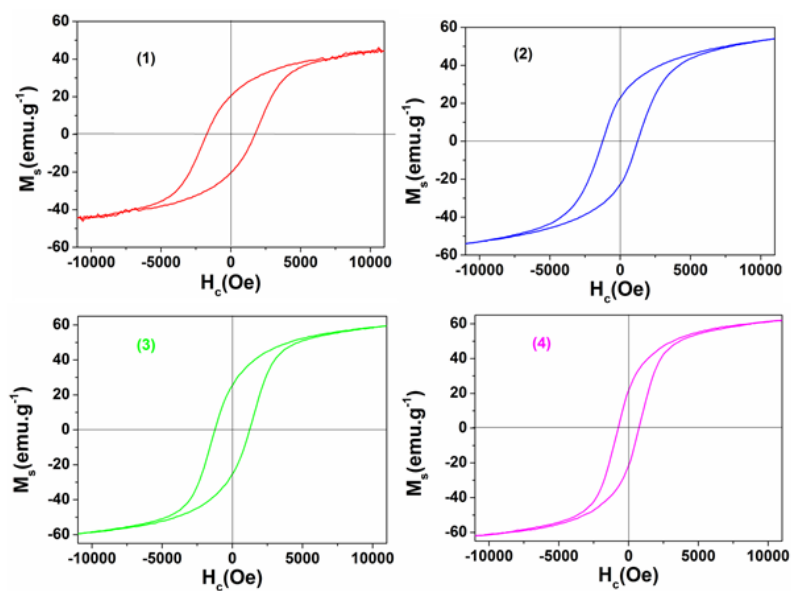
Hình 3.2. Phổ hồng ngoại (a) và đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 (b) của CoFe_2O_4 khi nung ở $500 \div 800^\circ\text{C}$



Hình 3.3. Ảnh SEM của các mẫu CoFe_2O_4 nung ở 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c), 800°C (d)



Hình 3.4. Đồ thị Wood Tauc của các mẫu CoFe_2O_4 khi nung ở 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c), 800°C (d)



Hình 3.5. Đường cong từ trễ của mẫu CoFe_2O_4 khi nung ở 500°C (1), 600°C (2), 700°C (3), 800°C (4)

Bảng 3.3. Giá trị số sóng, diện tích bề mặt riêng, năng lượng vùng cấm và các thông số từ của CoFe_2O_4 khi nung ở $500 \div 800^\circ\text{C}$

Mẫu	$\bar{\nu}_1$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_2$ (cm^{-1})	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	E_g (eV)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
CF500	526	411	12,69	1,57	44,41	20,36	1739,45
CF600	530	409	7,55	1,66	53,86	22,88	1234,10
CF700	532	408	3,94	1,90	59,40	27,89	1234,20
CF800	522	412	1,58	2,03	61,80	27,83	762,04

Bảng 3.2 cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng, các tinh thể phát triển hoàn thiện hơn nên kích thước tinh thể tăng (từ $9 \div 29$ nm). Kết quả này cũng được xác nhận trên ảnh SEM (Hình 3.3). Sự tăng kích thước hạt của các mẫu CoFe_2O_4 đã làm giảm diện tích bề mặt riêng từ $12,69 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $1,58 \text{ m}^2/\text{g}$ khi nhiệt độ nung tăng từ $500 \div 800^\circ\text{C}$.

Trên phổ hồng ngoại của các mẫu CoFe_2O_4 khi nung ở $500 \div 800^\circ\text{C}$ đã có sự thay đổi dải hấp thụ đặc trưng cho dao động của liên kết Fe-O trong các hốc tứ diện ($522 - 532 \text{ cm}^{-1}$) và của liên kết Co - O trong các hốc bát diện ($408-412 \text{ cm}^{-1}$) [96].

Kết quả tính năng lượng vùng cấm cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng từ $500 \div 800^\circ\text{C}$ thì giá trị năng lượng vùng cấm tăng từ $1,57 \div 2,03 \text{ eV}$. Nhiệt độ nung cũng ảnh hưởng đến các giá trị độ bão hòa từ (M_s), độ từ dư (M_r) và lực kháng từ (H_c) của vật liệu CoFe_2O_4 (Bảng 3.3). Trong các mẫu CoFe_2O_4 , khi nhiệt độ nung tăng, giá trị độ bão hòa từ tăng, độ từ dư tăng và lực kháng từ giảm khi tăng nhiệt độ. Điều này có thể là do đã có thay đổi về sự phân bố cation trong các hốc tứ diện và bát diện, làm moment từ spin của mẫu thay đổi [49].

3.1.1.2. Ảnh hưởng của thời gian nung

Gel điều chế ở tỉ lệ mol M/U = 1/2, nhiệt độ tạo gel là 70°C được sấy khô. Nung các mẫu ở các nhiệt độ tối ưu đã chọn 500°C đối với mẫu ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 và NiFe_2O_4 trong thời gian $1 \div 4$ giờ. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được chỉ ra ở PL2. Giá trị kích thước tinh thể của các mẫu ở các thời gian nung khác nhau được đưa ra ở Bảng 3.4.

Bảng 3.4. Kích thước tinh thể (nm) của các mẫu khi nung ở 1÷4 giờ

STT	Tên mẫu	Thời gian nung (giờ)			
		1	2	3	4
1	ZnFe ₂ O ₄	-	37*	61	111
2	CoFe ₂ O ₄	11*	13	22	59
3	NiFe ₂ O ₄	27*	34	35	40

(Ghi chú: * Mẫu bị lẫn pha)

Từ Bảng 3.4 cho thấy, khi nung tại cùng một nhiệt độ, thời gian nung tăng thì kích thước tinh thể của các mẫu đều tăng. Nguyên nhân là do khi tăng thời gian nung, các tinh thể phát triển hoàn thiện hơn do đó kích thước tinh thể tăng [45].

Để thu được các tinh thể đơn pha và kích thước nhỏ chúng tôi chọn thời gian nung mẫu tối ưu là 2 giờ đối với mẫu CoFe₂O₄ và NiFe₂O₄ và 3 giờ đối với các mẫu ZnFe₂O₄.

3.1.1.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol ion kim loại/urea

Kết quả đo giản đồ XRD của các mẫu được tổng hợp ở cùng điều kiện nhiệt độ tạo gel, thời gian nung tối ưu của các mẫu và nhiệt độ nung nhưng có tỉ lệ mol M/U khác nhau được chỉ ra ở Phụ lục 2. Kết quả tính kích thước tinh thể của các mẫu được đưa ra ở Bảng 3.5.

Bảng 3.5. Kích thước tinh thể (nm) của các mẫu có tỉ lệ mol M/U khác nhau

STT	Tên mẫu	Tỉ lệ mol M/U				
		3/1	2/1	1/1	1/2	1/3
1	ZnFe ₂ O ₄	-	79	76	61	55*
2	CoFe ₂ O ₄	-	59	53	31	13*
3	NiFe ₂ O ₄	46	44	39	34	37

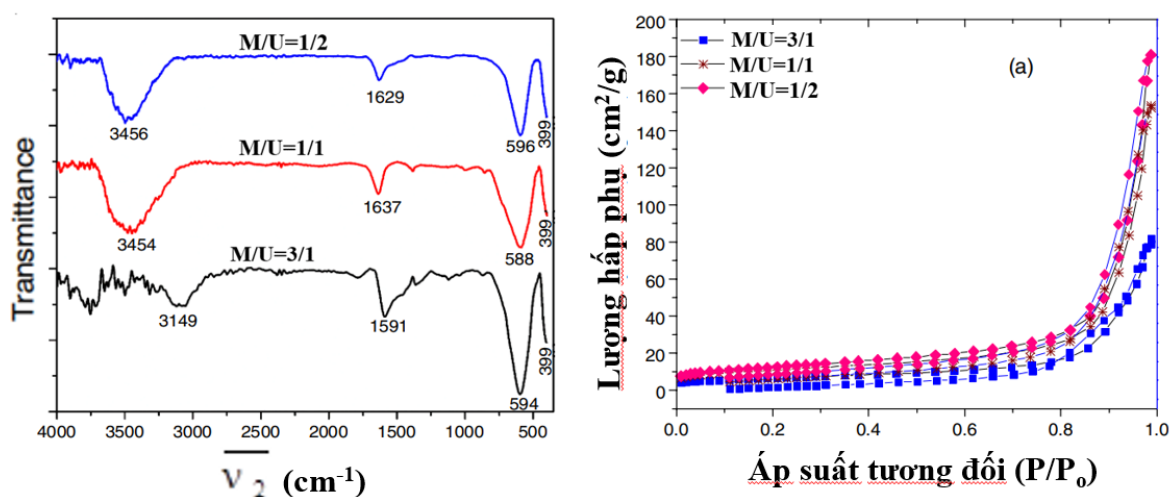
Ghi chú: Điều kiện tổng hợp mẫu: nhiệt độ tạo gel: 70°C, nhiệt độ nung: 500°C đối với ZnFe₂O₄, CoFe₂O₄ và NiFe₂O₄; thời gian nung: 2 giờ đối với mẫu CoFe₂O₄ và NiFe₂O₄ và 3 giờ đối với các mẫu ZnFe₂O₄.

** Mẫu bị lẫn pha*

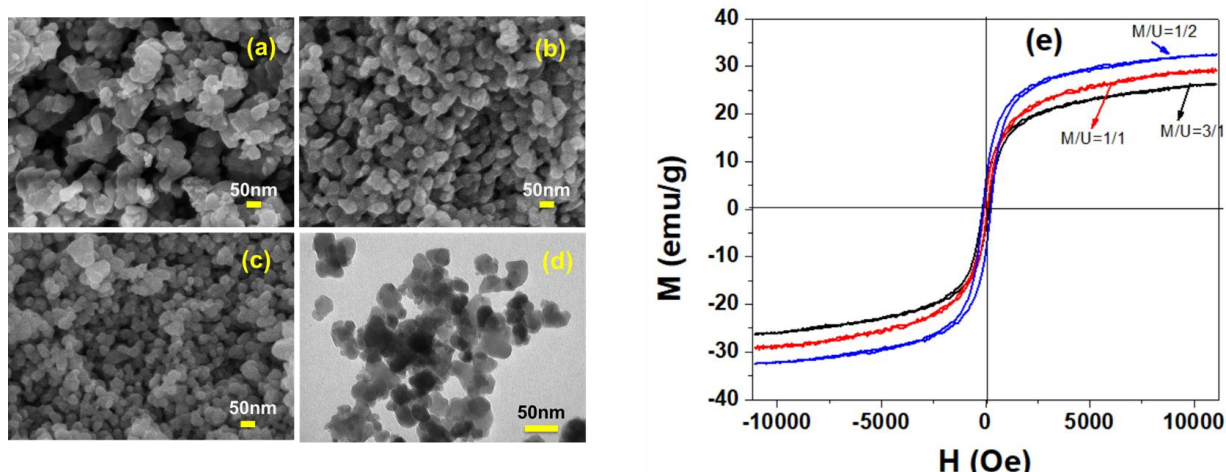
Kết quả ở Bảng 3.5 cho thấy, tỉ lệ mol M/U không ảnh hưởng nhiều đến sự tạo thành spinel ferrite đơn pha, nhưng có ảnh hưởng đến kích thước của tinh thể tạo thành. Trong phần lớn các mẫu, khi tỉ lệ mol M/U giảm từ 3/1 đến 1/2, tương ứng với sự tăng lượng urea trong mẫu thì kích thước tinh thể giảm. Chúng tôi cho rằng với lượng urea tăng, gel tổng hợp được càng xốp và cháy tốt hơn, làm cho hạt spinel tạo thành có kích thước càng nhỏ [64]. Khi tỉ lệ mol M/U giảm tiếp đến 1/3 thì trong một số trường hợp, các hạt ferrite tạo thành có kích thước lớn hơn hoặc có sự tách pha, tạo thành oxide đơn như Fe_2O_3 , ZnO hoặc CoO.

Do đó, trong phạm vi khảo sát để thu được tinh thể đơn pha ferrite MFe_2O_4 (M=Zn, Co, Ni) có kích thước nhỏ, chúng tôi chọn tỉ lệ mol M/U tối ưu là 1/2 để tiến hành khảo sát các điều kiện tiếp theo.

Để thấy rõ hơn ảnh hưởng của tỉ lệ mol M/U đến hình thái học, tính chất bề mặt và tính chất từ của mẫu, chúng tôi tiến hành đo phổ IR, ảnh SEM, đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 và các thông số từ của các mẫu NiFe_2O_4 được tổng hợp ở 3 tỉ lệ mol M/U là 3/1, 1/1 và 1/2. Kết quả được chỉ ra ở các Hình 3.6-3.7 và Bảng 3.6.



Hình 3.6. Phổ IR và đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của các mẫu NiFe_2O_4 có tỉ lệ mol M/U khác nhau



Hình 3.7. Ảnh SEM của các mẫu NiFe_2O_4 có tỉ lệ mol $M/U=3/1$ (a), $1/1$ (b), $1/2$ (c), TEM của mẫu NiFe_2O_4 có tỉ lệ mol $M/U=1/2$ (d) và đường cong từ trễ của các mẫu NiFe_2O_4 có tỉ lệ mol M/U khác nhau

Bảng 3.6. Giá trị số sóng, diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), độ bão hòa từ (M_s), độ từ dư (M_r) và lực kháng từ (H_c) của mẫu NiFe_2O_4 có tỉ lệ mol M/U khác nhau

M/U	$\bar{\nu}_1$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_2$ (cm^{-1})	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
3/1	594	399	23,24	26,24	5,17	156,63
1/1	588	399	38,88	29,06	2,85	78,87
1/2	596	399	44,94	32,47	5,51	242,39

Bảng 3.5 cho thấy khi tỉ lệ mol M/U giảm thì kích thước tinh thể trung bình giảm từ 46 đến 34 nm. Kết quả này cũng được xác nhận trên ảnh SEM (Hình 3.7(a-c)). Diện tích bề mặt riêng của các mẫu tăng từ 23,24 ÷ 44,94 m^2/g khi lượng urea trong mẫu tăng. Điều này cũng phù hợp với sự giảm kích thước tinh thể của các mẫu. Trên phổ hồng ngoại của các mẫu NiFe_2O_4 khi thay đổi tỉ lệ mol M/U chỉ quan sát được sự thay đổi dải hấp thụ đặc trưng cho dao động của liên kết Fe-O trong các hốc tứ diện (588 - 596 cm^{-1}). Lượng urea trong mẫu tổng hợp ban đầu cũng ảnh hưởng đến các giá trị độ bão hòa từ (M_s), độ từ dư (M_r) và lực kháng từ (H_c) của vật liệu NiFe_2O_4 (Bảng 3.6). Kết quả cho thấy khi lượng urea trong mẫu tăng, giá trị độ từ bão hòa lớn nhất (32,47 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$) với mẫu tỉ lệ mol $M/U=1/2$ và

đạt giá trị thấp nhất ($26,24 \text{ emu.g}^{-1}$) đối với mẫu tỉ lệ mol M/U=3/1. Điều này được giải thích do sự thay đổi kích thước hạt và độ kết tinh của các hạt NiFe_2O_4 . Hiện tượng này cũng được quan sát trong trường hợp của CuFe_2O_4 [29].

3.1.1.4. Ảnh hưởng của pH tạo mẫu

Giản đồ XRD của các mẫu điều chế ở cùng điều kiện tỷ lệ mol M/U = 1/2, ở 70°C với các giá trị pH tạo gel khác nhau từ 1÷5. Sấy gel và nung các mẫu ở nhiệt độ và thời gian tối ưu đã chọn ở trên. Kết quả ghi giản đồ XRD được đưa ra ở Phụ lục 2. Kết quả tính kích thước tinh thể của các mẫu được đưa ra ở Bảng 3.7.

Bảng 3.7. Kích thước tinh thể (nm) của các mẫu ở pH tạo gel khác nhau

STT	Tên mẫu	pH			
		2	3	4	5
1	ZnFe_2O_4	49*	61	92	-*
2	CoFe_2O_4	-*	13	53*	57*
3	NiFe_2O_4	34	34	41	47

(Ghi chú: * Mẫu bị lẫn pha)

Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen (Phụ lục 2) cho thấy, pH không ảnh hưởng nhiều đến sự tạo pha và kích thước tinh thể của mẫu. Trong số các mẫu tổng hợp, sự lẫn pha oxide đơn (Fe_2O_3 , ZnO) chỉ quan sát được đối với mẫu ZnFe_2O_4 (ở pH = 2 và pH = 5) và CoFe_2O_4 (ở pH = 2; 4; 5). Mặt khác, trong quá trình chuẩn bị các dung dịch đầu, giá trị pH đo được của các dung dịch là 3-4. Do đó, chúng tôi lựa chọn pH tối ưu là 3 để tổng hợp các mẫu ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 .

3.1.2. Một số đặc trưng của các spinel ferrite điều chế ở điều kiện tối ưu

Như vậy, qua quá trình khảo sát, chúng tôi đã lựa chọn được điều kiện tối ưu để tổng hợp các mẫu spinel ferrite tinh khiết và được đưa ra ở Bảng 3.8.

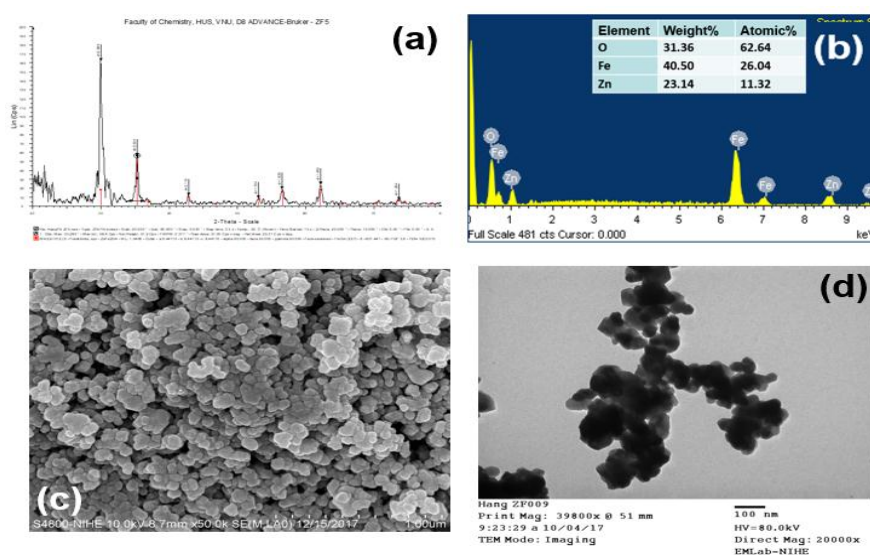
Bảng 3.8. Điều kiện tối ưu để tổng hợp các mẫu spinel ferrite

Stt	Mẫu ferrite	Tỉ lệ mol M/U	pH tạo mẫu	Nhiệt độ nung ($^\circ\text{C}$)	Thời gian nung (giờ)
1	ZnFe_2O_4	1/2	3	500	3
2	CoFe_2O_4	1/2	3	500	2
3	NiFe_2O_4	1/2	3	500	2

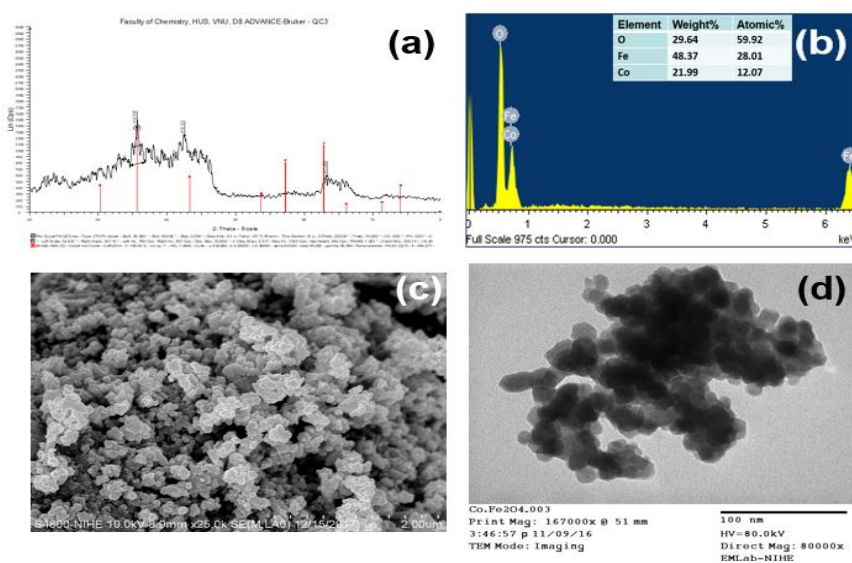
Một số đặc trưng về thành phần pha, hình thái học của các spinel ferrite điều chế ở điều kiện tối ưu được đưa ra ở Hình 3.8-3.10.

Giải đồ XRD đã xác nhận sự tạo thành cấu trúc tinh thể spinel ZnFe_2O_4 (thanh chuẩn 022-1012); CoFe_2O_4 (thanh chuẩn 00-022-1045) và NiFe_2O_4 (thanh chuẩn 00-054-0964).

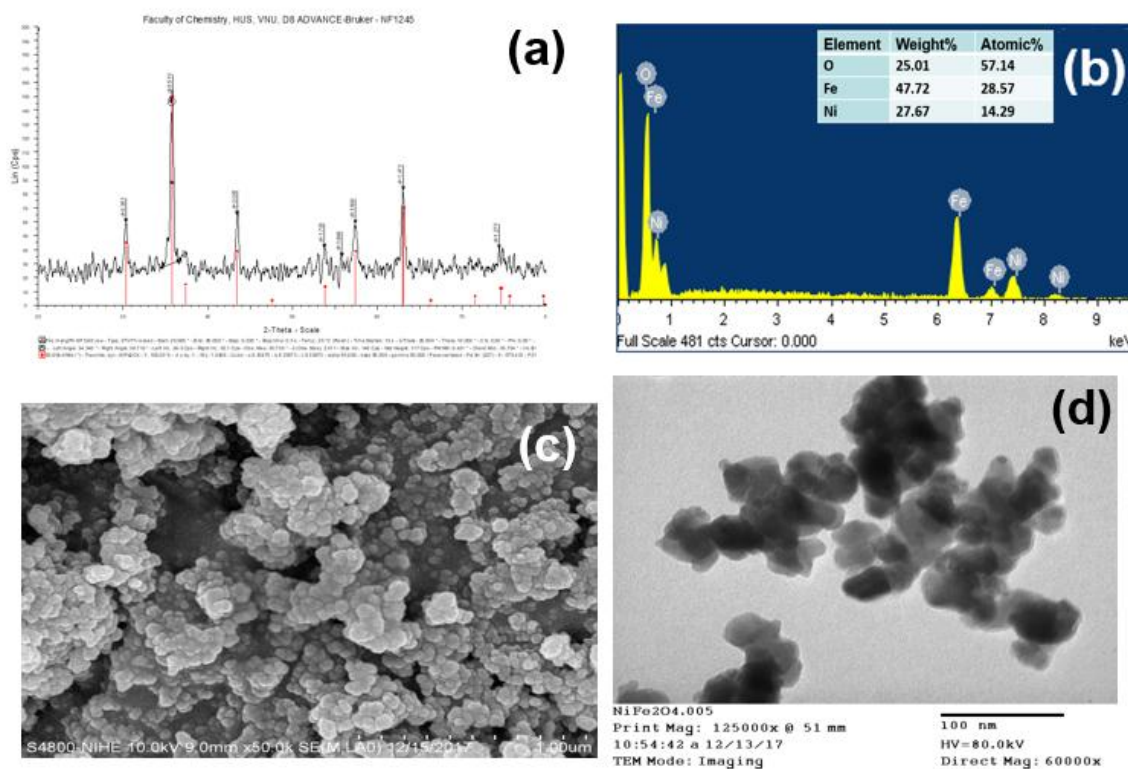
Phổ EDX cho thấy, đã xuất hiện các peak đặc trưng cho các nguyên tố trong các mẫu spinel ferrite. Ngoài ra, không thấy sự xuất hiện của các nguyên tố khác, điều này chứng tỏ mẫu tổng hợp được là tinh khiết. Ảnh hiển vi điện tử quét và truyền qua cho thấy các mẫu thu được có dạng đa giác, kích thước hạt khoảng từ $20 \div 60$ nm.



Hình 3.8. Giải đồ XRD (a), EDX (b), SEM (c) và TEM (d) của mẫu ZnFe_2O_4



Hình 3.9. Giải đồ XRD (a), EDX (b), SEM (c) và TEM (d) của mẫu CoFe_2O_4



Hình 3.10. Giải đồ XRD (a), EDX (b), SEM (c) và TEM (d) của mẫu NiFe₂O₄

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu spinel tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy với chất nền urea thu được là từ 12,00 m²/g đến 52 m²/g (Bảng 3.9).

Bảng 3.9. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu spinel ferrite điều chế ở điều kiện tối ưu

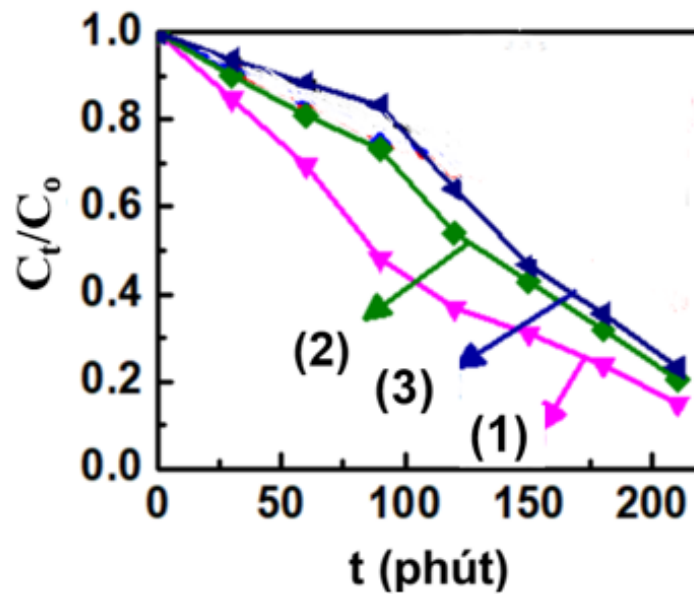
Mẫu	ZnFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄
S _{BET} (m ² /g)	12,00	33,69	52,00

3.1.3. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy

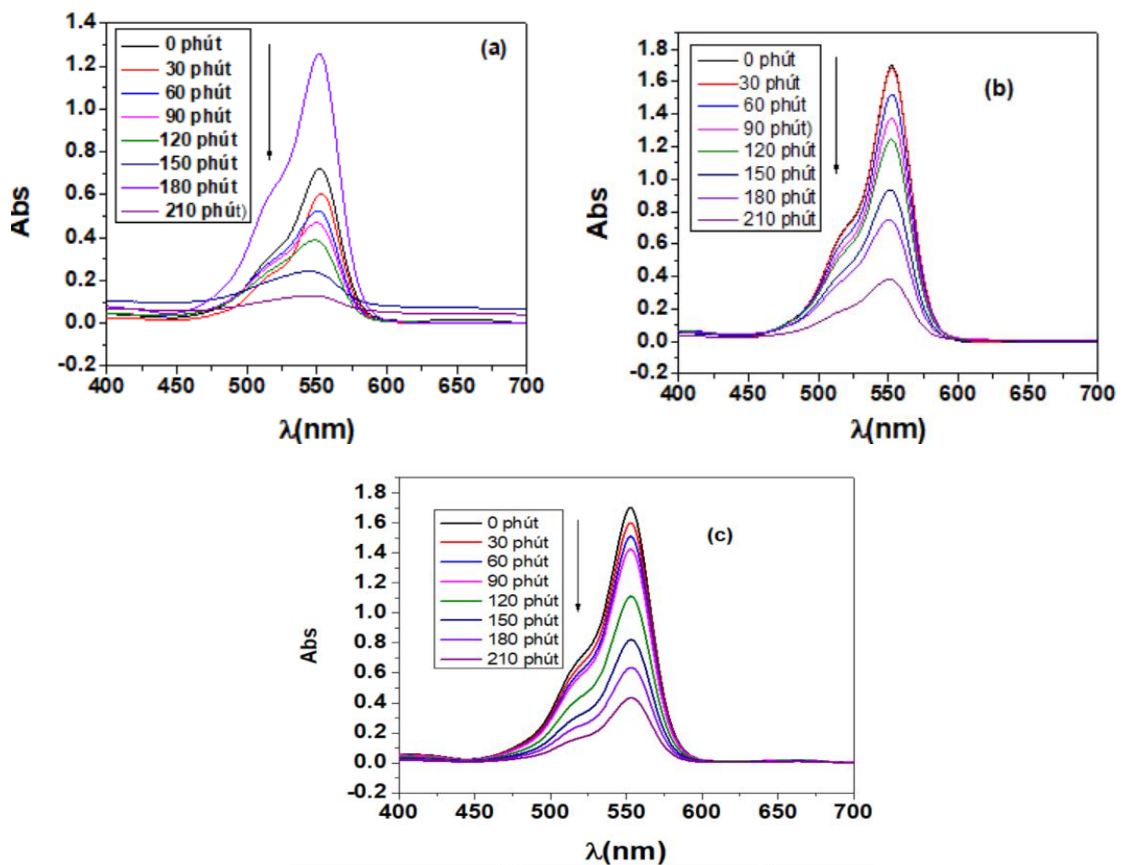
Rhodamine B của các hệ vật liệu

3.1.3.1. Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng

Để khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB của ferrite chúng tôi tiến hành thí nghiệm ở cùng điều kiện về lượng vật liệu (1,0 g/L), 1,5 mL H₂O₂ 30%, thời gian chiếu sáng (210 phút). Cách tiến hành tương tự như quy trình được mô tả ở mục 2.4.2 đối với hệ có vật liệu spinel ferrite, H₂O₂ và được chiếu sáng. Sự phụ thuộc của C_t/C₀ vào thời gian chiếu sáng của các hệ phản ứng được đưa ra ở Hình 3.11 và 3.12.



Hình 3.11. Đồ thị (C_t/C_0) theo thời gian chiếu sáng khi có mặt $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (1), $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (2), $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (3)



Hình 3.12: Phổ UV-Vis của RhB theo thời gian chiếu sáng khi có mặt $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (d), $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (c)

Bảng 3.10a. Hiệu suất phân huỷ RhB khi chỉ có H_2O_2 và hiệu suất phân huỷ RhB của các hệ ferrite khi không có mặt H_2O_2 chiếu sáng ở 210 phút

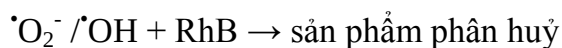
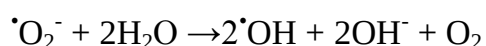
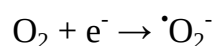
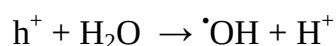
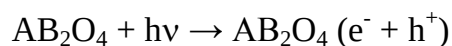
	H_2O_2 + LED			$ZnFe_2O_4$ + LED		
t(phút)	Abs	C_t(mg/l)	H(%)	Abs	C_t(mg/l)	H(%)
0	1,6790	9,64	0	1,686	9,68	0,00
30	1,6235	9,31	3,41	1,637	9,39	2,99
60	1,5887	9,11	5,54	1,59	9,11	5,87
90	1,5615	8,94	7,21	1,569	8,99	7,15
120	1,5491	8,87	7,97	1,517	8,68	10,33
150	1,5292	8,75	9,19	1,415	8,08	16,56
180	1,5036	8,60	10,76	1,324	7,54	22,12
210	1,4872	8,51	11,77	1,271	7,23	25,35
	$CoFe_2O_4$ + LED			$NiFe_2O_4$ + LED		
t(phút)	Abs	C_t(mg/l)	H(%)	Abs	C_t(mg/l)	H(%)
0	1,799	10,35	0,00	1,656	9,50	0,00
30	1,653	9,49	8,34	1,643	9,43	0,81
60	1,585	9,08	12,23	1,616	9,27	2,49
90	1,534	8,78	15,14	1,597	9,15	3,67
120	1,448	8,27	20,06	1,579	9,05	4,79
150	1,402	8,00	22,69	1,548	8,86	6,72
180	1,354	7,72	25,43	1,489	8,52	10,39
210	1,285	7,31	29,37	1,485	8,49	10,64

Bảng 3.10b. Hiệu suất phân huỷ RhB của các hệ ferrite khi có mặt H_2O_2 và chiếu sáng ở 210 phút

Hệ phản ứng	t (phút)	Abs	C_0(mg/l)	C_t(mg/l)	H(%)
$ZnFe_2O_4$ + H_2O_2 + LED	0	1,677	9,63	9,63	0,00
	30	1,431	9,63	8,17	15,11
	60	1,181	9,63	6,69	30,47
	90	0,833	9,63	4,64	51,85
	120	0,600	9,63	3,26	66,16

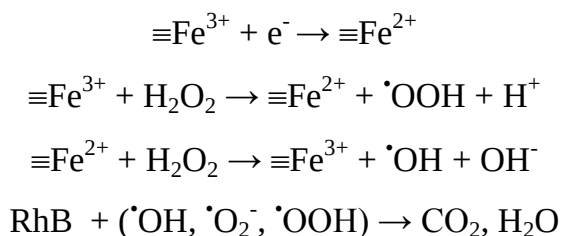
	150	0,435	9,63	2,28	76,30
	180	0,291	9,63	1,43	85,15
	210	0,244	9,63	1,15	88,05
CoFe₂O₄ + H₂O₂ + LED	0	1,683	9,66	9,66	0,00
	30	1,523	9,66	8,71	9,85
	60	1,373	9,66	7,83	18,97
	90	1,245	9,66	7,07	26,81
	120	0,932	9,66	5,22	45,97
	150	0,750	9,66	4,15	57,11
	180	0,569	9,66	3,07	68,18
	210	0,383	9,66	1,97	79,57
NiFe₂O₄ + H₂O₂ + LED	0	1,702	9,78	9,78	0,00
	30	1,599	9,78	9,17	6,23
	60	1,425	9,78	8,14	16,76
	90	1,110	9,78	6,27	35,82
	120	0,821	9,78	4,56	53,30
	150	0,635	9,78	3,46	64,56
	180	0,537	9,78	2,89	70,49
	210	0,433	9,78	2,27	76,77

Từ Bảng 3.10a, 3.10b cho thấy, hệ ferrite có khả năng phân huỷ RhB trong điều kiện nghiên cứu. Nguyên nhân là do khi được chiếu sáng thích hợp, trên bề mặt của các ferrite xảy ra quá trình quang xúc tác, tạo ra các gốc tự do có khả năng oxy hoá cao như $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, làm phân huỷ hợp chất hữu cơ [31]. Cụ thể như sau:



Trong hệ ferrite, ngoài phản ứng quang xúc tác thông thường còn có phản ứng

Fenton dị thể [103, 87]. Các ion sắt trên bề mặt ferrite phản ứng với H_2O_2 tạo ra các gốc tự do theo các phương trình sau:



Trong quá trình này, các gốc tự do được tạo ra liên tục, do đó hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ được cải thiện.

3.1.3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol kim loại/urea đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB

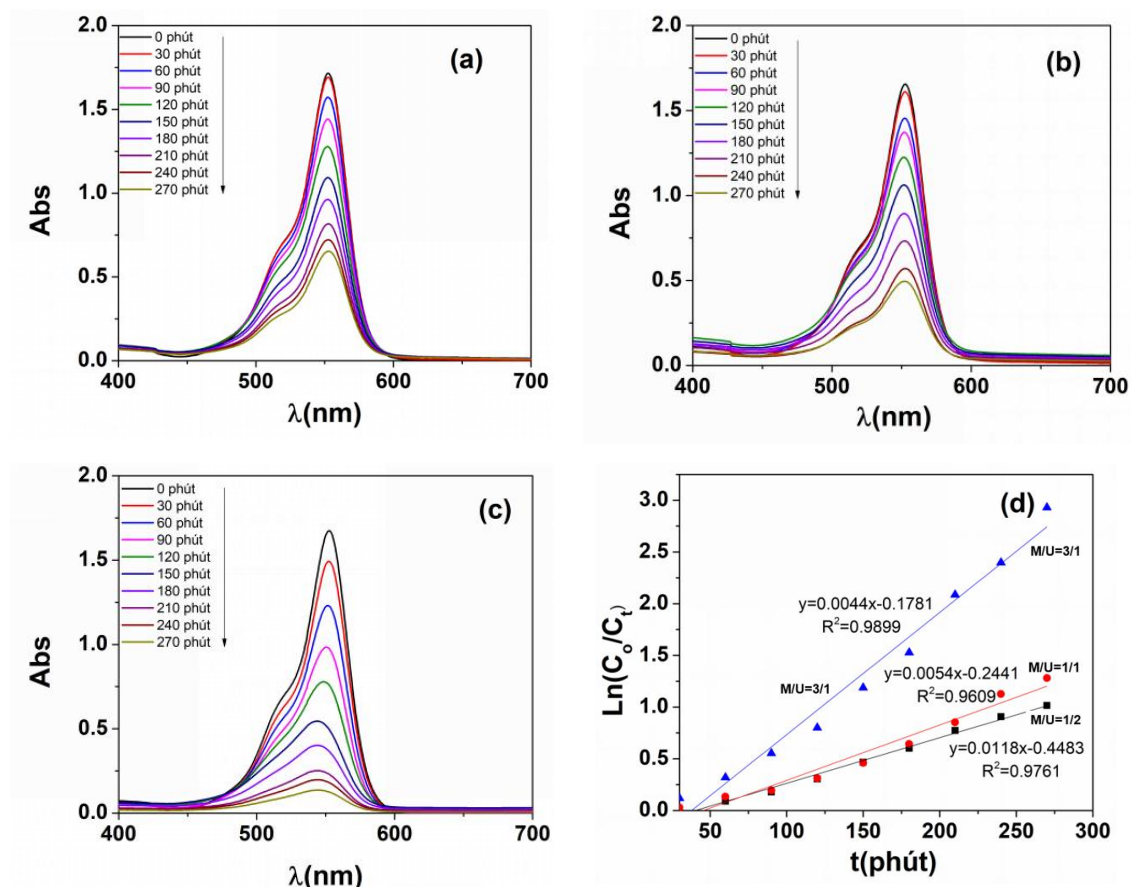
Tỉ lệ mol ion kim loại/urea cũng ảnh hưởng tới hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát mẫu NiFe_2O_4 ở 3 tỉ lệ mol M/U là 1/2, 1/1 và 3/1 đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB. Cách tiến hành được mô tả ở mục 2.4.3.

Phổ UV-Vis của dung dịch RhB khi có mặt H_2O_2 và mẫu NiFe_2O_4 với 3 tỉ lệ mol M/U khác nhau theo thời gian được đưa ra ở Hình 3.13(a-c).

Khi có mặt NiFe_2O_4 , trên phổ UV-Vis của dung dịch RhB đều quan sát thấy sự giảm cường độ ở bước sóng 553 nm khi tăng thời gian chiếu sáng. Sau 270 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy của RhB đã tăng từ 63,75% (với mẫu có tỉ lệ mol M/U=3/1) lên 94,66% (với mẫu có tỉ lệ mol M/U=1/2). Điều này có thể được giải thích do khi lượng urea trong mẫu tăng, các hạt NiFe_2O_4 tạo thành có kích thước giảm, diện tích bề mặt riêng tăng nên bề mặt hoạt động của mẫu tăng. Do đó hiệu suất phân hủy RhB tăng [12], [83].

Để xác định yếu tố động học của phản ứng, chúng tôi tiến hành biểu diễn đại lượng $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian chiếu sáng. Kết quả ở Hình 3.13(d) cho thấy, đại lượng $\ln(C_0/C_t)$ phụ thuộc tuyến tính vào thời gian với hệ số hồi qui cao ($R^2 > 0,96$). Điều này chứng tỏ phản ứng phân hủy RhB khi có mặt H_2O_2 và NiFe_2O_4 tuân theo phương trình động học bậc 1. Nhận định này cũng được một số tác giả đưa ra khi nghiên cứu phản ứng phân hủy MB với sự có mặt của CoFe_2O_4 [12], NiFe_2O_4 [74].

Hằng số tốc độ phản ứng nhanh nhất ($1,18 \times 10^{-2} \text{ phút}^{-1}$) khi có mặt mẫu NiFe_2O_4 điều chế ở tỉ lệ mol $M/U=1/2$ (Bảng 3.11).



**Hình 3.13. Phổ UV-Vis của dung dịch RhB khi có mặt H_2O_2 và NiFe_2O_4 :
($M/U=3/1$ (a), $1/1$ (b), $1/2$ (c) và sự phụ thuộc của $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian chiếu
sáng (t) khi có mặt của mẫu NiFe_2O_4 có tỉ lệ mol M/U khác nhau (d)**

**Bảng 3.11a. Hiệu suất phân hủy RhB theo thời gian chiếu sáng khi có mặt H_2O_2
và NiFe_2O_4 tổng hợp ở tỉ lệ mol M/U khác nhau**

Kí hiệu mẫu	t (phút)	Abs	C_0 (mg/l)	C_t (mg/l)	H (%)
NF31	0	1,715	9,85	9,85	0,00
	30	1,691	9,85	9,71	1,44
	60	1,572	9,85	9,01	8,58
	90	1,442	9,85	8,24	16,39
	120	1,278	9,85	7,27	26,23
	150	1,093	9,85	6,17	37,34

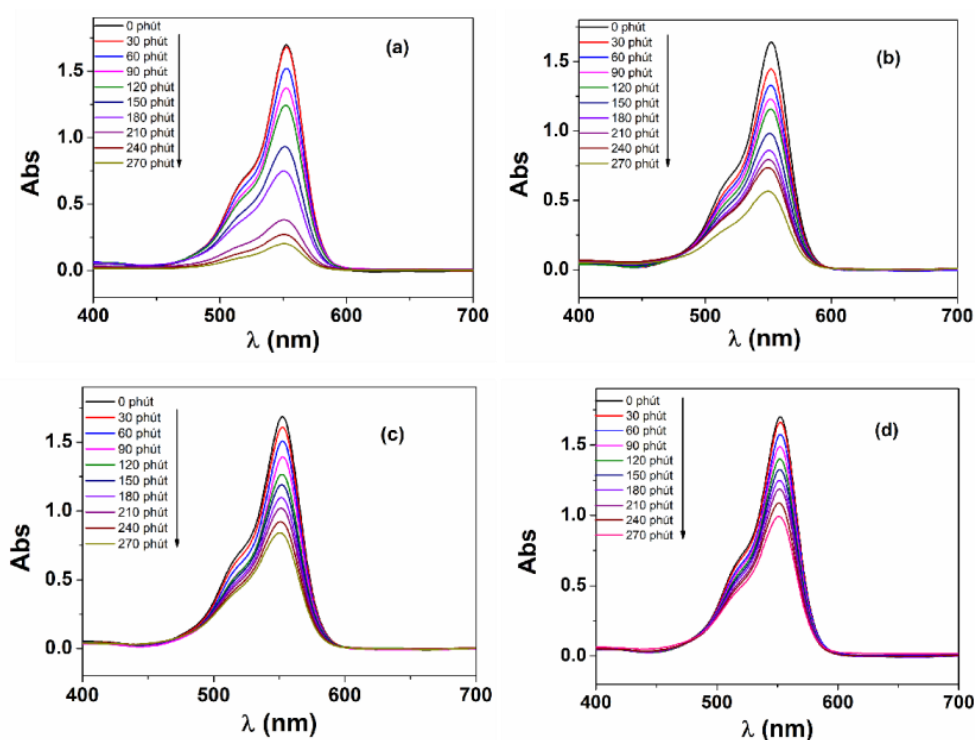
	180	0,962	9,85	5,40	45,20
	210	0,817	9,85	4,54	53,91
	240	0,722	9,85	3,98	59,61
	270	0,653	9,85	3,57	63,75
NF11	0	1,655	9,50	9,50	0,00
	30	1,610	9,50	9,23	2,80
	60	1,454	9,50	8,31	12,52
	90	1,372	9,50	7,82	17,62
	120	1,225	9,50	6,95	26,78
	150	1,062	9,50	5,99	36,93
	180	0,893	9,50	4,99	47,45
	210	0,733	9,50	4,04	57,42
	240	0,570	9,50	3,08	67,57
	270	0,495	9,50	2,64	72,24
NF12	0	1,674	9,61	9,61	0,00
	30	1,492	9,61	8,53	11,20
	60	1,230	9,61	6,98	27,33
	90	0,984	9,61	5,53	42,47
	120	0,779	9,61	4,32	55,08
	150	0,545	9,61	2,93	69,49
	180	0,402	9,61	2,09	78,29
	210	0,251	9,61	1,19	87,58
	240	0,197	9,61	0,87	90,90
	270	0,136	9,61	0,51	94,66

Bảng 3.11b. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng (k_1) và hệ số hồi quy (R^2) của phản ứng phân hủy RhB khi có mặt $NiFe_2O_4$ tổng hợp ở tỉ lệ mol M/U khác nhau

Mẫu	NF31	NF11	NF12
k_1 (phút⁻¹)	0,0044	0,0054	0,0118
R^2	0,9899	0,9609	0,9761

3.1.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB

Nhiệt độ nung trong quá trình tổng hợp mẫu cũng ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB của các chất xúc tác. Chúng tôi lựa chọn 4 mẫu xúc tác CoFe_2O_4 được nung ở các nhiệt độ từ $500 \div 800^\circ\text{C}$ để khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB. Cách tiến hành được thực hiện như mô tả ở mục 2.4.4. Phổ UV-Vis của dung dịch RhB khi có mặt của H_2O_2 , CoFe_2O_4 theo thời gian chiếu sáng được đưa ra ở Hình 3.14.



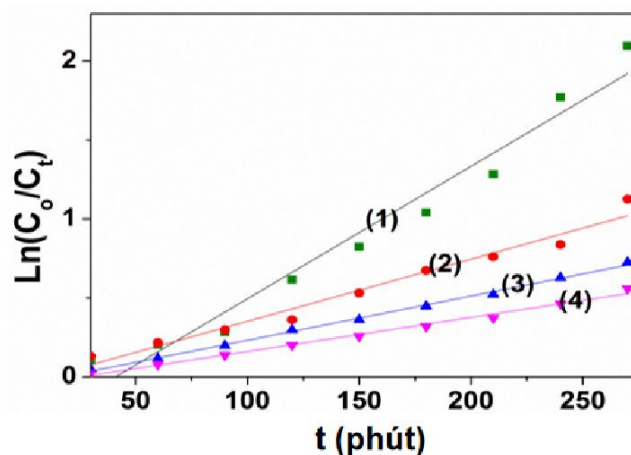
Hình 3.14. Phổ UV-Vis của RhB theo thời gian chiếu sáng khi có mặt H_2O_2 và CoFe_2O_4 được nung ở 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c), 800°C (d)

Kết quả tính toán cho thấy, sau 270 phút chiếu sáng hiệu suất phân hủy RhB khi có mặt của H_2O_2 và CoFe_2O_4 lần lượt là 90,6%, 67,6%, 51,6% và 42,8%, tương ứng với mẫu CoFe_2O_4 được nung ở $500 \div 800^\circ\text{C}$. Như vậy, khi tăng nhiệt độ nung của mẫu CoFe_2O_4 thì hiệu suất phân hủy RhB giảm. Điều này có thể được giải thích là do sự tăng kích thước hạt, giảm diện tích bề mặt riêng và tăng giá trị năng lượng vùng cấm của CoFe_2O_4 khi nhiệt độ tăng (Bảng 3.2 và 3.3).

Sự phụ thuộc của $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian chiếu sáng khi có mặt của H_2O_2 và CoFe_2O_4 có nhiệt độ nung từ $500 \div 800^\circ\text{C}$ được chỉ ra Hình 3.15.

Kết quả cho thấy, đại lượng $\ln(C_0/C_t)$ phụ thuộc tuyến tính vào thời gian. Điều

này chứng tỏ phản ứng phân hủy RhB khi có mặt H_2O_2 và $CoFe_2O_4$ tuân theo phương trình động học bậc 1 với hệ số hồi quy cao ($R^2 > 0,96$). Hằng số tốc độ phản ứng khi có mặt $CoFe_2O_4$ nung ở $500^\circ C$ là $0,839 \times 10^{-2} \text{ phút}^{-1}$, cao hơn 3,9 lần so với khi có mặt $CoFe_2O_4$ nung ở $800^\circ C$ (Bảng 3.12a và 3.12b).



Hình 3.15. Sự phụ thuộc của $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian chiếu sáng khi có mặt của H_2O_2 và $CoFe_2O_4$ nung ở $500^\circ C$ (1), $600^\circ C$ (2), $700^\circ C$ (3), $800^\circ C$ (4)

Bảng 3.12a. Hiệu suất phân hủy RhB theo thời gian chiếu sáng khi có mặt H_2O_2 và các mẫu $CoFe_2O_4$ nung ở $500 \div 800^\circ C$

Kí hiệu mẫu	t (phút)	Abs	C_0 (mg/l)	C_t (mg/l)	H (%)
CF500	0	1,683	9,66	9,66	0,00
	30	1,522	9,66	8,71	9,85
	60	1,373	9,66	7,83	18,97
	90	1,245	9,66	7,07	26,81
	120	0,932	9,66	5,22	45,97
	150	0,750	9,66	4,15	57,11
	180	0,569	9,66	3,07	68,18
	210	0,383	9,66	1,97	79,57
	240	0,272	9,66	1,32	86,36
	270	0,203	9,66	0,91	90,59
	0	1,639	9,40	9,40	0,00
	30	1,446	9,40	8,26	12,14

CF600	60	1,329	9,40	7,57	19,50
	90	1,230	9,40	6,98	25,73
	120	1,157	9,40	6,55	30,32
	150	0,984	9,40	5,53	41,20
	180	0,860	9,40	4,80	49,00
	210	0,793	9,40	4,40	53,21
	240	0,737	9,40	4,07	56,74
	270	0,565	9,40	3,05	67,56
CF700	0	1,687	9,69	9,69	0,00
	30	1,610	9,69	9,23	4,70
	60	1,507	9,69	8,62	10,99
	90	1,393	9,69	7,95	17,95
	120	1,266	9,69	7,20	25,71
	150	1,190	9,69	6,75	30,35
	180	1,097	9,69	6,20	36,02
	210	1,021	9,69	5,75	40,66
	240	0,923	9,69	5,17	46,65
	270	0,842	9,69	4,69	51,59
CF800	0	1,700	9,76	9,76	0,00
	30	1,662	9,76	9,54	2,30
	60	1,575	9,76	9,02	7,57
	90	1,488	9,76	8,51	12,84
	120	1,400	9,76	7,99	18,17
	150	1,325	9,76	7,55	22,72
	180	1,248	9,76	7,09	27,38
	210	1,187	9,76	6,73	31,08
	240	1,088	9,76	6,14	37,07
	270	0,993	9,76	5,58	42,83

Bảng 3.12b. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng (k_1) và hệ số hồi quy (R^2) của phản ứng phân hủy RhB khi có mặt CoFe_2O_4 nung ở $500 \div 800^\circ\text{C}$

Mẫu	CF500	CF600	CF700	CF800
k_1 (phút ⁻¹)	$8,39 \cdot 10^{-3}$	$3,94 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$
R^2	0,960	0,967	0,997	0,990

Kết luận: Như vậy, qua các nghiên cứu trên cho thấy, cấu trúc, tính chất của các spinel phụ thuộc vào các điều kiện tổng hợp mẫu (tỉ lệ M/U, nhiệt độ nung, thời gian nung, pH, ...). Các sự thay đổi về điều kiện tổng hợp mẫu sẽ làm thay đổi hoạt tính quang xúc tác của hệ phản ứng.

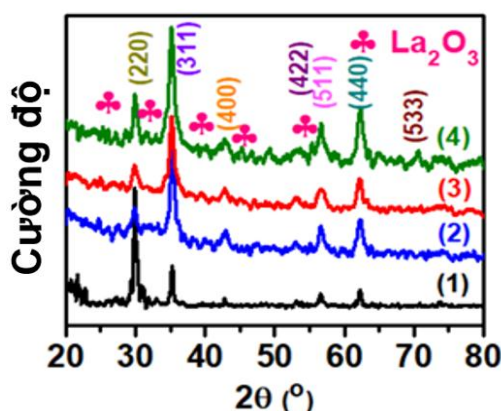
3.2. Hệ ferrite pha tạp ion đất hiếm La^{3+} và Nd^{3+}

Trong số các spinel, hệ ferrite được quan tâm nghiên cứu nhiều do các ứng dụng phong phú của chúng. Qua khảo sát trên chúng tôi thấy rằng, cấu trúc, tính chất từ, tính chất quang và hoạt tính quang xúc tác của chúng phụ thuộc nhiều vào điều kiện tổng hợp mẫu. Trong nghiên cứu tiếp theo chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của ion đất hiếm pha tạp đến cấu trúc, tính chất và hoạt tính quang xúc tác phân hủy rhodamine B của vật liệu ferrite.

3.2.1. Một số đặc trưng của vật liệu ferrite pha tạp La^{3+} , Nd^{3+}

3.2.1.1. Giải đồ nhiễu xạ Ronghen

Giải đồ nhiễu xạ Ronghen (XRD) của hệ vật liệu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) được chỉ ra ở Hình 3.16. Kết quả tính kích thước tinh thể và hằng số mạng tinh thể của các mẫu được đưa ra ở Bảng 3.13.



Hình 3.16. Giải đồ XRD của mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ với $x = 0$ (1), $x = 0,01$ (2), $x = 0,03$ (3) và $x = 0,05$ (4) khi nung ở 500°C

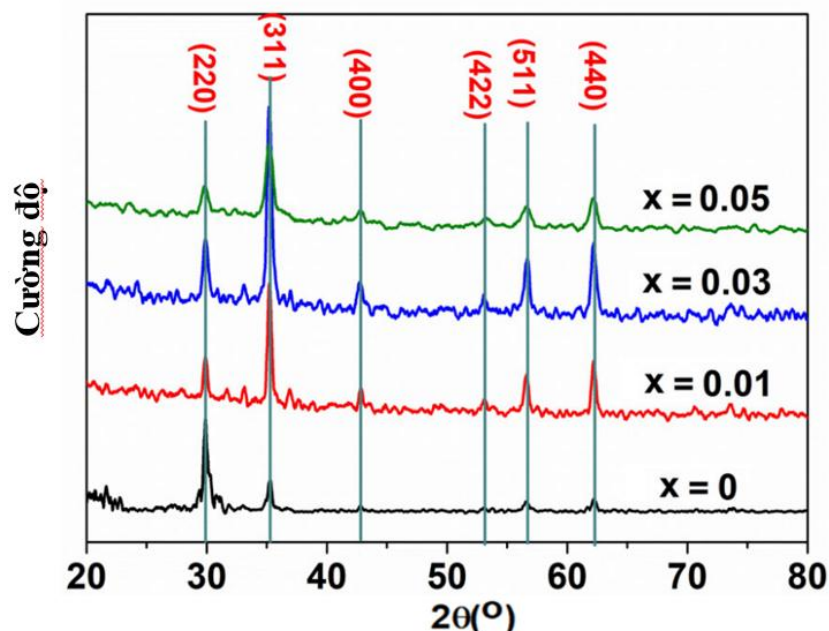
Bảng 3.13. Giá trị góc 2θ tại mặt phẳng mạng (311), kích thước tinh thể (r), hằng số mạng (a) và thể tích ô mạng cơ sở (V) của các mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)

STT	Tên mẫu	2θ ($^\circ$)	r (nm)	a (Å)	V (Å ³)
1	ZnFe_2O_4	35,260	22	8,447	599,08
2	$\text{ZnLa}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	35,252	16	8,450	601,21
3	$\text{ZnLa}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	35,188	13	8,454	603,35
4	$\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	35,168	11	8,457	603,35

Hình 3.16 cho thấy, các mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) đều xuất hiện các peak ứng với góc 2θ và mặt phẳng mạng là $30,0^\circ$ (220), $35,28^\circ$ (311), $42,92^\circ$ (400), $56,66^\circ$ (511), $62,18^\circ$ (440) và $70,66^\circ$ (533) đặc trưng cho cấu trúc spinel của ZnFe_2O_4 (thanh chuẩn số 022-1012) [21, 26]. Sự có mặt của ion La^{3+} (La_2O_3) pha tạp trong các mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ được xác nhận ở các peak ứng với góc 2θ là $26,14^\circ$; $31,9^\circ$; $39,2^\circ$; $45,8^\circ$; $52,38^\circ$ và $60,3^\circ$ ứng với cấu trúc lục phương. Tuy nhiên các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho La_2O_3 yếu do lượng La^{3+} pha tạp trong mẫu nhỏ ($0 \div 5\%$ mol). Kích thước tinh thể của các mẫu ZnFe_2O_4 giảm dần từ 22 đến 11 nm và hằng số mạng tinh thể tăng từ 8,447 đến 8,457 Å khi lượng ion La^{3+} pha tạp trong mẫu tăng (Bảng 3.13). Ngoài ra, còn quan sát được giá trị góc 2θ ứng với mặt phẳng mạng (311) cũng giảm khi tăng lượng ion La^{3+} . Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự khác nhau về bán kính ion của Zn^{2+} , Fe^{3+} và La^{3+} . Theo tác giả [72, 78, 90], các ion La^{3+} có xu hướng xâm nhập vào các hốc bát diện [B], nhưng bán kính của ion La^{3+} (1,03 Å) lớn hơn nhiều so với của ion Fe^{3+} (0,67 Å). Hơn nữa, năng lượng liên kết của La - O cao hơn năng lượng của Fe-O dẫn đến cần cung cấp năng lượng lớn hơn cho La^{3+} để vào các vị trí [B] của mạng tinh thể. Sự khuếch tán La^{3+} vào mạng khó khăn làm hạn chế sự phát triển của hạt ferrite. Kết quả sự phát triển của các hạt nano ferrite và kích thước tinh thể của ferrite kèm có xu hướng giảm trong khi hằng số mạng tinh thể của chúng tăng lên. Hiện tượng giảm kích thước tinh thể khi hàm lượng ion đất hiếm pha tạp tăng đã được quan sát ở mẫu ZnFe_2O_4 pha tạp La^{3+} [34], CoFe_2O_4 pha tạp ion La^{3+} , Eu^{3+} [30,47] và NiFe_2O_4 pha tạp Gd^{3+} [38].

Kết quả ghi giản đồ XRD của các hệ vật liệu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,5$) được chỉ ra ở Hình 3.17. Kết quả tính kích thước tinh thể và hằng số mạng tinh thể của các mẫu được đưa ra ở Bảng 3.14.

Kết quả đo XRD của các mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) cho thấy, đều xuất hiện đơn pha spinel. Các mẫu ZnFe_2O_4 có kích thước tinh thể giảm từ 22 nm đến 12 nm khi lượng ion Nd^{3+} pha tạp trong mẫu tăng (Bảng 3.14). Hằng số mạng tinh thể ZnFe_2O_4 tăng từ 8,44 đến 8,45 Å khi lượng Nd^{3+} tăng. Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự khác nhau về bán kính ion của Zn^{2+} , Fe^{3+} và Nd^{3+} . Bán kính ion của ion Nd^{3+} (0,98 Å) lớn hơn bán kính ion của Zn^{2+} (0,74 Å) và Fe^{3+} (0,67 Å); do đó ion Nd^{3+} chiếm nhiều vị trí bát diện (vị trí B) hơn ion Fe^{3+} [111]. Các ion Nd^{3+} có khả năng phân bố trong biên hạt, làm cản trở sự phát triển của các hạt ferrite [111]. Kết quả là, sự phát triển của các hạt nano ferrite và kích thước tinh thể của ferrite kẽm có xu hướng giảm trong khi hằng số mạng tinh thể của chúng tăng lên. Các hiện tượng giảm kích thước tinh thể khi hàm lượng ion đất hiếm pha tạp tăng đã được quan sát ở mẫu CoFe_2O_4 pha tạp ion La^{3+} , Eu^{3+} [58,47], ZnFe_2O_4 pha tạp La^{3+} [35] và NiFe_2O_4 pha tạp Gd^{3+} [38].



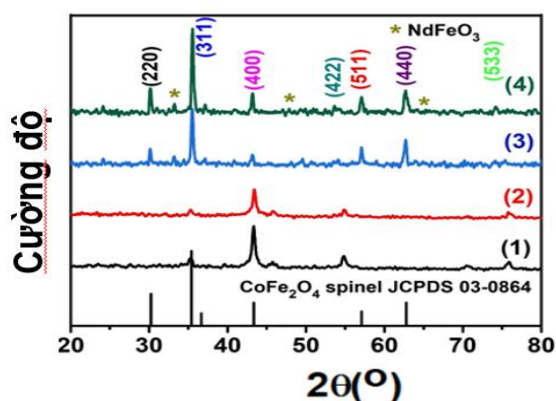
Hình 3.17. Giản đồ XRD của mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) khi nung ở 500°C

Bảng 3.14. Kích thước tinh thể (r), hằng số mạng (a) và thể tích ô mạng cơ sở (V) của các mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)

Stt	Tên mẫu	2θ ($^\circ$)	r (nm)	a (Å)	$V(\text{Å}^3)$
1	ZnFe_2O_4	35,260	22	8,447	599,08
2	$\text{ZnNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	35,194	21	8,440	601,21
3	$\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	35,209	18	8,450	603,35
4	$\text{ZnNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	35,243	12	8,450	603,35

Giản đồ XRD của các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,0 \div 0,05$) được đưa ra ở Hình 3.18. Kết quả cho thấy, các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) đều xuất hiện các peak ứng với góc 2θ và mặt phẳng mạng là $30,2^\circ$ (220); $35,3^\circ$ (311); $43,2^\circ$ (400); $54,48^\circ$ (422); $57,1^\circ$ (511); $62,7^\circ$ (400) và $70,7^\circ$ (533) đặc trưng cho cấu trúc spinel của CoFe_2O_4 (ứng với thanh chuẩn số 03-0864). Khi lượng ion Nd^{3+} pha tạp tăng đến $x = 0,05$ và trong mẫu $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ còn xuất hiện pha của NdFeO_3 do sự thay thế ion Fe^{3+} bằng ion Nd^{3+} . Tuy nhiên, do bán kính ion của Nd^{3+} lớn hơn của ion Fe^{3+} nên sự thay thế này trong mạng tinh thể CoFe_2O_4 bị hạn chế [79]. Cường độ vạch nhiễu xạ tại mặt mạng (311) tăng lên và có sự dịch chuyển nhẹ góc 2θ về phía trên (phía góc 2θ nhỏ hơn), chứng tỏ đã có sự chuyển ion Nd^{3+} vào các hốc tứ diện và bát diện để thay thế ion $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Kết quả cho thấy (Bảng 3.15), khi lượng ion Nd^{3+} pha tạp tăng thì kích thước tinh thể tăng ($14,35 \div 29,14$ nm), thể tích ô mạng cơ sở và hằng số mạng tăng. Điều này được giải thích là do sự thay thế của ion Nd^{3+} đã làm giãn ô mạng cơ sở [110].



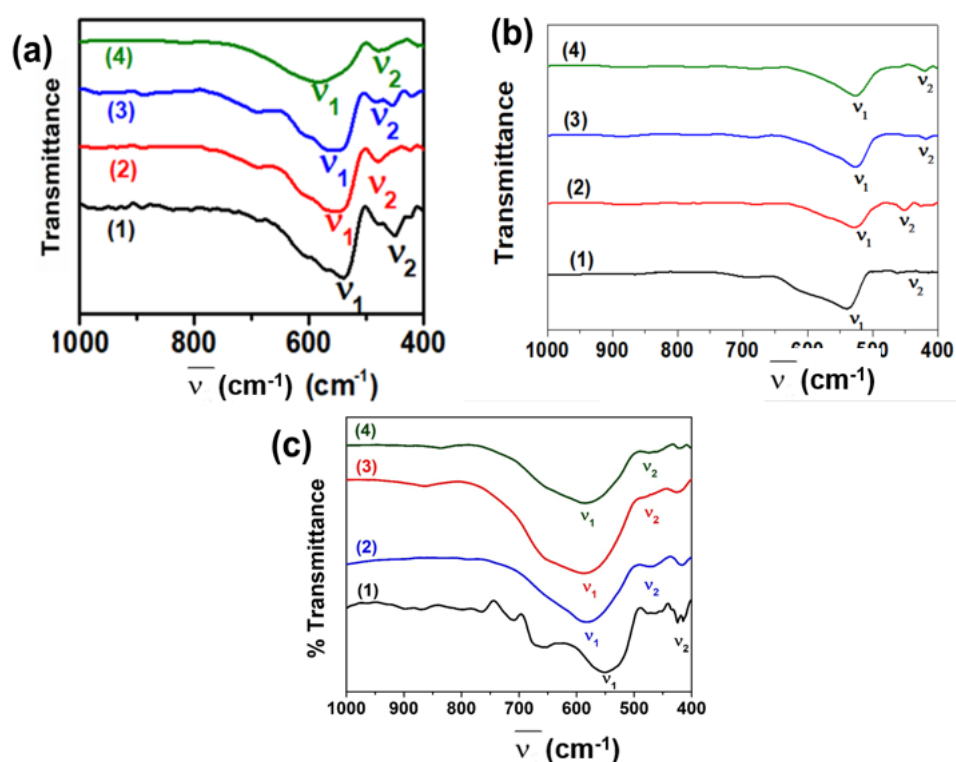
Hình 3.18. Giản đồ XRD của mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ với $x = 0$ (1), $x=0,01$ (2), $x = 0,03$ (3) và $x = 0,05$ (4) khi nung ở 500°C

Bảng 3.15. Giá trị góc 2θ tại mặt phẳng mạng (311), kích thước tinh thể (r), hằng số mạng (a) và thể tích ô mạng cơ sở (V) của các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)

Stt	Tên mẫu	2θ ($^\circ$)	r (nm)	a (Å)	$V(\text{\AA}^3)$
1	CoFe_2O_4	35,27	14	8,430	599,08
2	$\text{CoNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	35,35	19	8,440	601,21
3	$\text{CoNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	35,51	27	8,450	603,35
4	$\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	35,60	29	8,450	603,35

3.2.1.2 Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại (IR) của các mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) được đưa ra ở Hình 3.19. Trên phổ hồng ngoại của các mẫu đều xuất hiện dao động đặc trưng cho liên kết kim loại-oxygen (M-O) ở hóc tứ diện ($\bar{\nu}_1$) và ở hóc bát diện ($\bar{\nu}_2$) (Bảng 3.16).



Hình 3.19. Phổ IR của các mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (a), $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (b), $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (c) với $x = 0$ (1), $x = 0,01$ (2), $x = 0,03$ (3) và $x = 0,05$ (4)

Bảng 3.16. Dải hấp thụ đặc trưng cho dao động của liên kết M-O ở hốc tứ diện ($\bar{\nu}_1$) và hốc bát diện ($\bar{\nu}_2$) của các mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$,

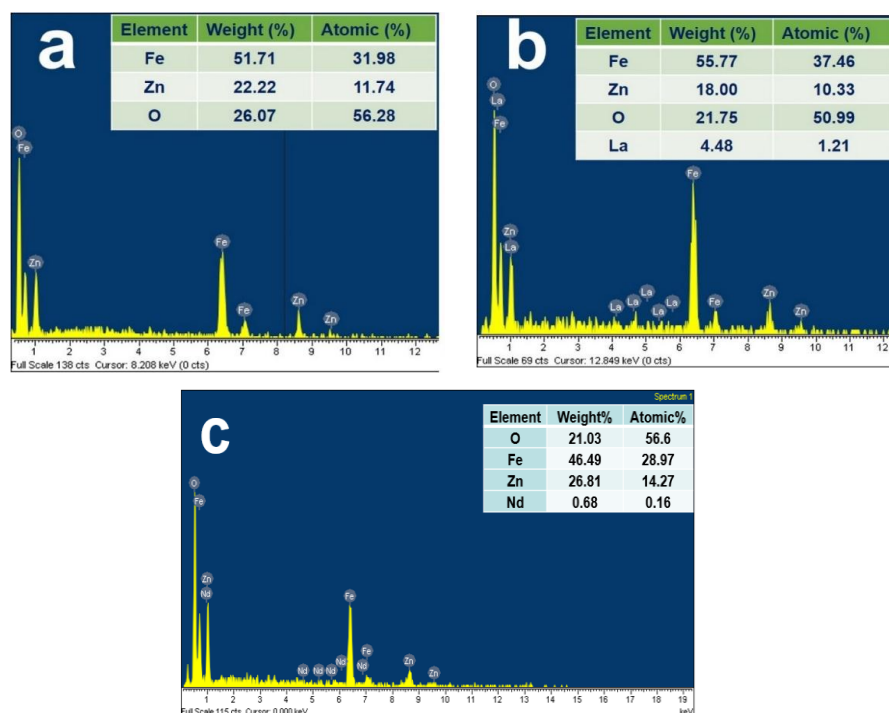
$\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)

Tên mẫu	Số sóng	x = 0	x = 0,01	x = 0,03	x = 0,05
$\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	$\bar{\nu}_1$ (cm^{-1})	540	548	561	578
	$\bar{\nu}_2$ (cm^{-1})	451	455	480	478
$\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	$\bar{\nu}_1$ (cm^{-1})	523	529	526	527
	$\bar{\nu}_2$ (cm^{-1})	448	451	419	421
$\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	$\bar{\nu}_1$ (cm^{-1})	552	583	590	591
	$\bar{\nu}_2$ (cm^{-1})	424	475	482	485

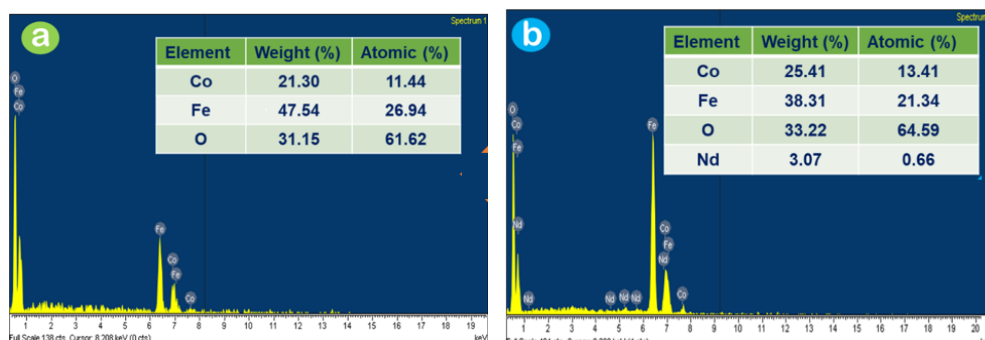
Giá trị số sóng $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2$ của các mẫu ferrite pha tạp La^{3+} và Nd^{3+} đều thay đổi và đa số đều cao hơn so với trong mẫu tinh khiết. Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự sắp xếp, phân bố lại các ion trong mạng tinh thể do ảnh hưởng của các ion La^{3+} , Nd^{3+} [47, 30, 59, 110].

3.2.1.3. Phổ tán xạ năng lượng tia X

Phổ EDX các mẫu được đưa ra ở Hình 3.20 - 3.21. Trên các phổ EDX của mẫu ZnFe_2O_4 (Hình 3.20a) và CoFe_2O_4 (Hình 3.21a) đều xuất hiện peak đặc trưng của nguyên tố Zn, Co, Fe và O. Sự có mặt của các peak đặc trưng cho nguyên tố La và Nd trong các mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ đều xuất hiện trên phổ EDX (Hình 3.20 (b,c) và 3.21). Ngoài ra, không xuất hiện các peak đặc trưng của các nguyên tố khác, chứng tỏ rằng các mẫu thu được hoàn toàn tinh khiết. Kết quả tính % về tỉ lệ nguyên tử trong các mẫu tương đối phù hợp với kết quả tính theo lý thuyết (Bảng 3.17).



Hình 3.20. Phổ EDX của vật liệu ZnFe_2O_4 (a), $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (b) và $\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ (c)



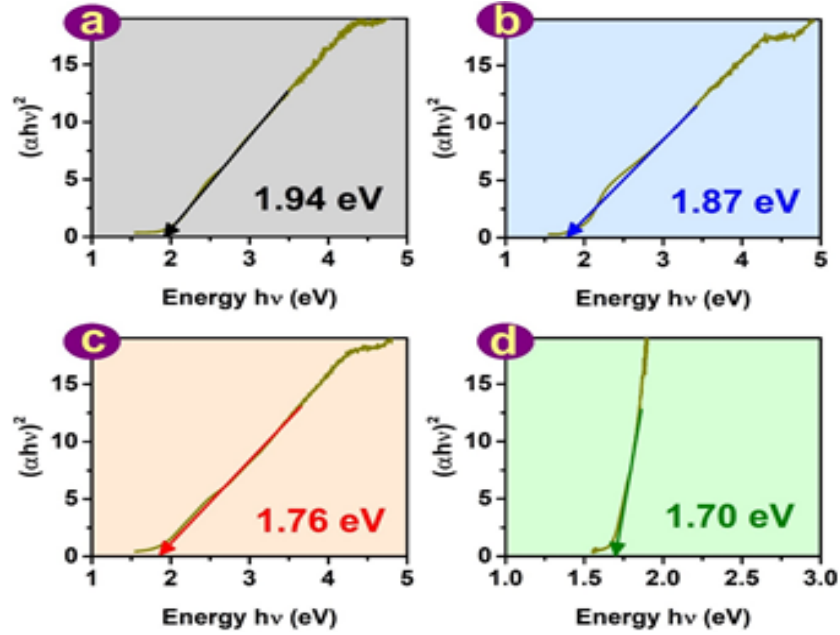
Hình 3.21. Phổ EDX của vật liệu CoFe_2O_4 (a), $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (b)

Bảng 3.17. Phần trăm về tỉ lệ nguyên tử các nguyên tố có trong mẫu

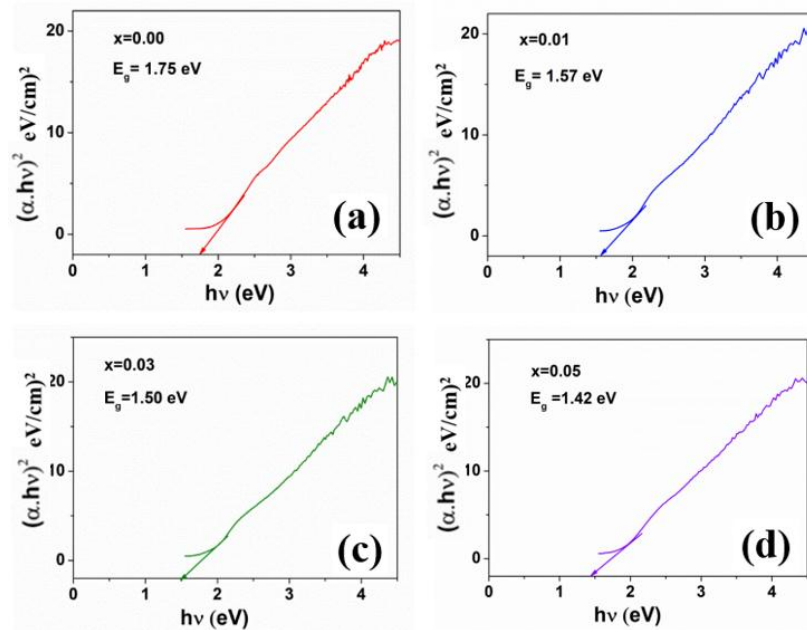
Mẫu	%M (M=Zn, Co)		%Fe		%O		%Ln (Ln=La, Nd)	
	LT	TT	LT	TT	LT	TT	LT	TT
ZnFe_2O_4	14,29	11,74	28,57	31,98	57,14	56,28	0	0
$\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	14,29	10,33	27,86	37,46	57,14	50,99	0,714	1,21
$\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	14,29	14,27	28,14	28,97	57,14	56,6	0,42	0,16
CoFe_2O_4	14,29	11,44	28,57	26,94	57,14	61,62	0	0
$\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	14,29	13,41	27,86	21,34	57,14	64,59	0,714	0,66

3.2.1.4. Phổ tán xạ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến

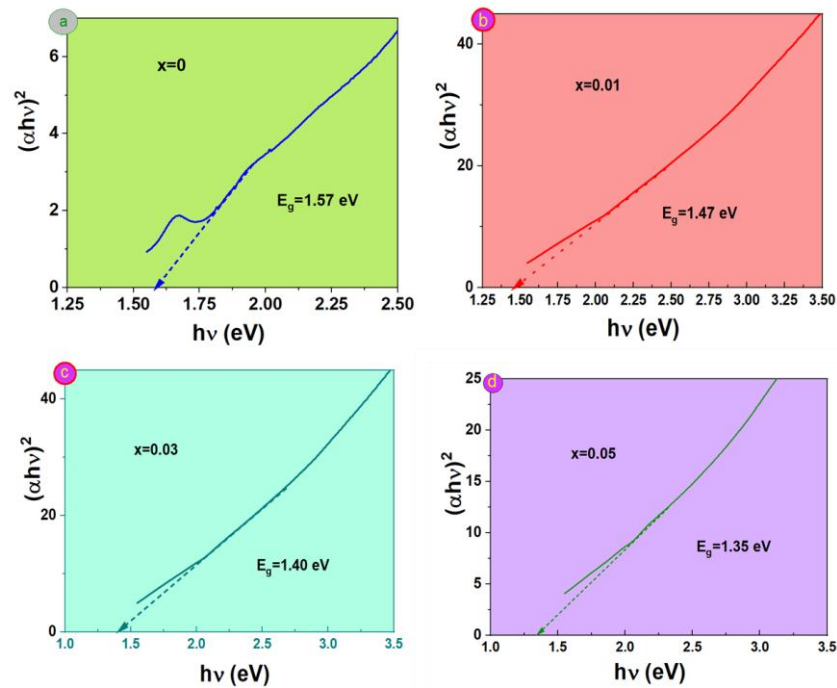
Tính chất quang của các hệ vật liệu ferrite pha tạp ion La^{3+} và Nd^{3+} được xác định bằng phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến. Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của các mẫu được đưa ra ở Hình 3.22 ÷ 3.24.



Hình 3.22. Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: $x=0$ (a), $x=0,01$ (b), $x=0,03$ (c) và $x=0,05$ (d)



Hình 3.23. Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: $x=0$ (a), $x=0,01$ (b), $x=0,03$ (c) và $x=0,05$ (d)



Hình 3.24. Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: $x=0$ (a), $x=0,01$ (b), $x=0,03$ (c) và $x=0,05$ (d)

Bảng 3.18. Giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0\div 0,05$)

Mẫu	E_g (eV)			
	$x=0$	$x=0,01$	$x=0,03$	$x=0,05$
$\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	1,94	1,87	1,76	1,7
$\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	1,75	1,57	1,50	1,42
$\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	1,57	1,47	1,40	1,35

Kết quả tính toán năng lượng vùng cấm của các mẫu được đưa ra ở Bảng 3.18. Từ Bảng 3.18 cho thấy, giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu pha tạp đất hiếm đều giảm so với mẫu tinh khiết. Khi pha tạp đất hiếm vào trong mẫu có sự tái cấu trúc năng lượng vùng cấm của các mẫu [97]. Các tác giả [34,80, 30] cho rằng, khi pha tạp các ion đất hiếm (Ln^{3+}) có bán kính ion lớn hơn bán kính của ion Fe^{3+} làm xuất hiện tương tác giữa ion Fe^{3+} và ion Ln^{3+} , gây ra sự biến dạng mạng tinh thể ferrite. Do tương tác của ion Ln^{3+} với các ion Zn^{2+} , Fe^{3+} tạo ra các trạng thái năng lượng 4f-3d có năng lượng thấp hơn.

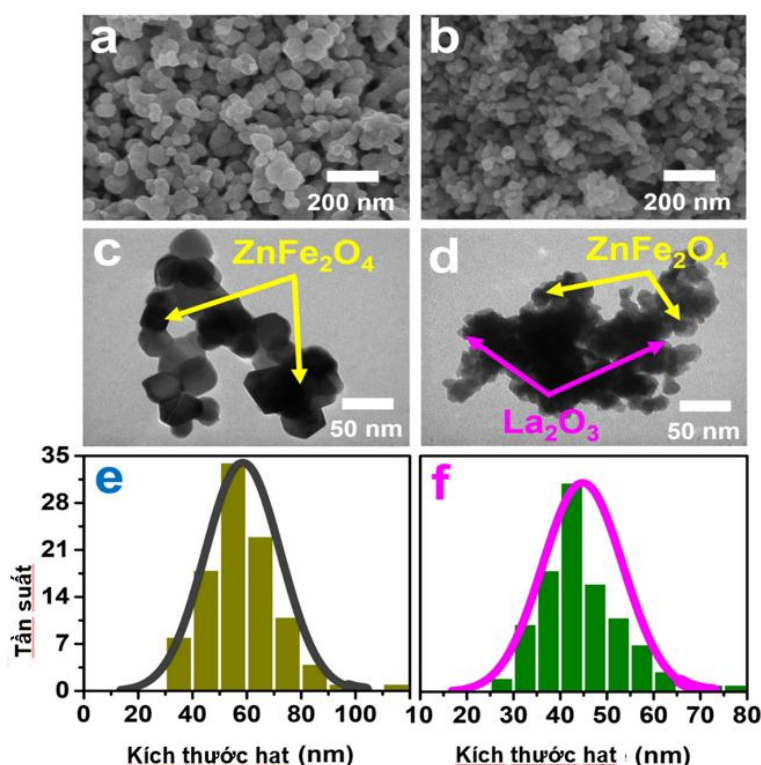
Vì vậy giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu CoFe_2O_4 và ZnFe_2O_4 giảm

khi hàm lượng của các ion La^{3+} , Nd^{3+} tăng. Nhận định này cũng được tác giả [35] đưa ra khi nghiên cứu ảnh hưởng của ion La^{3+} đến tính chất của CoFe_2O_4 .

3.2.1.5. Hình thái học và diện tích bề mặt riêng

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các mẫu ZnFe_2O_4 và $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$, $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0 \div 0,05$), CoFe_2O_4 và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$, được thể hiện ở Hình 3.25, 3.26, 3.27, 3.28. Kết quả cho thấy, các hạt nano thu được đều có dạng đa giác, kích thước khá đồng đều. Các mẫu ferrite khi pha tạp ion La^{3+} và Nd^{3+} đều có kích thước hạt nhỏ hơn so với mẫu ferrite tinh khiết. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ giản đồ XRD.

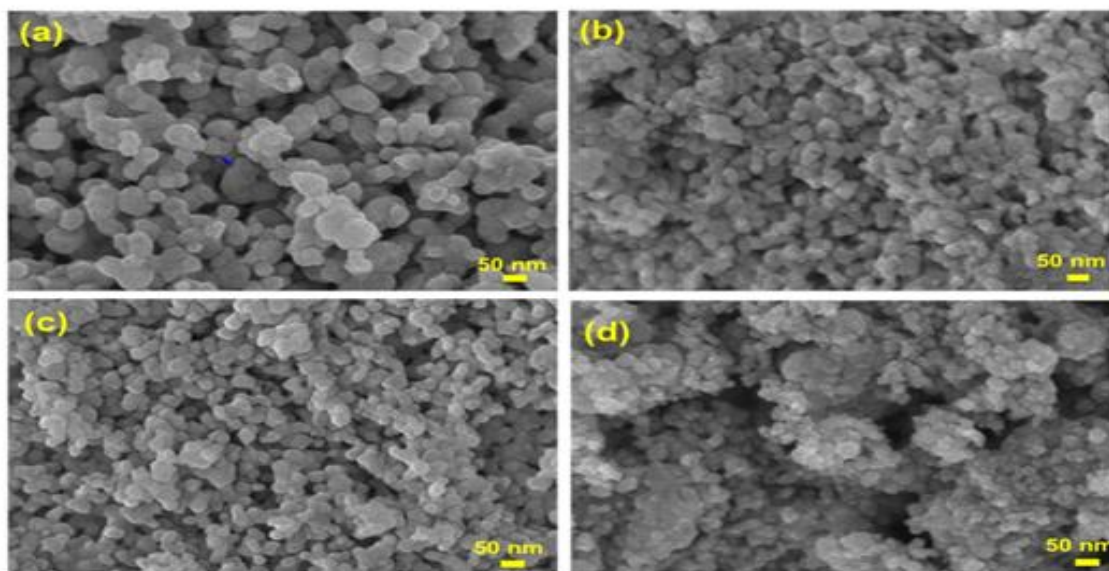
Mẫu $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ có kích thước hạt phân bố là 40 nm (Hình 3.25f), nhỏ hơn so với mẫu ZnFe_2O_4 tinh khiết (60 nm) (Hình 3.25e). Sự giảm kích thước hạt được giải thích là do ảnh hưởng của ion La^{3+} làm cản trở sự phát triển của tinh thể ZnFe_2O_4 . Có sự giảm nhỏ kích thước hạt trung bình từ 35 nm (CoFe_2O_4) đến 30 nm ($\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$) (Hình 3.28).



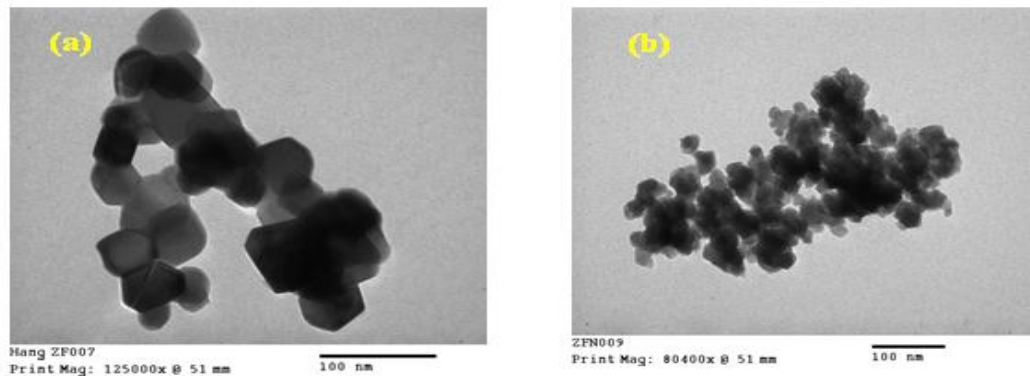
Hình 3.25. Ảnh hiển vi điện tử quét (a,b), hiển vi điện tử truyền qua (c, d) và sự phân bố kích thước hạt (e, f) của mẫu ZnFe_2O_4 và $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ khí N_2 và sự phân bố kích thước mao quản của hai mẫu $ZnFe_2O_4$ và $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ được đưa ra ở Hình 3.30.

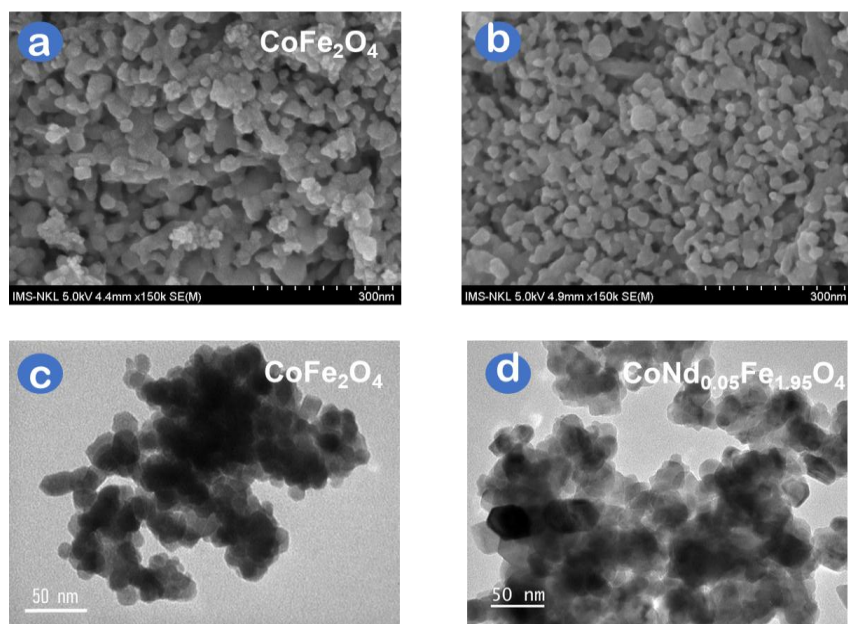
Kết quả thu được ở Hình 3.30 a,b cho thấy, đường đẳng nhiệt cả hai mẫu vật liệu có sự kết hợp của hai loại III và IV, đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình và mao quản lớn theo phân loại của IUPAC. Tuy nhiên, đường đẳng nhiệt của vật liệu $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ có độ rộng của vòng trễ rõ ràng hơn so với của $ZnFe_2O_4$ tinh khiết. Hình 3.30 c, d cho thấy, kích thước mao quản của $ZnFe_2O_4$ là 60 nm và của $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ là 30 nm. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả thu được từ ảnh SEM và TEM, vật liệu $ZnFe_2O_4$ thuộc loại mao quản lớn (>50 nm), còn vật liệu $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ thuộc loại mao quản trung bình (2-50 nm). Ngoài ra, kết quả đo đã xác định được diện tích bề mặt riêng của vật liệu $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ là $41,07\text{ m}^2/\text{g}$, cao hơn so với của $ZnFe_2O_4$ tinh khiết ($9,99\text{ m}^2/\text{g}$). Tổng thể tích mao quản của vật liệu $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ cao hơn của $ZnFe_2O_4$ trong khi kích thước mao quản trung bình của vật liệu này thấp hơn so với của $ZnFe_2O_4$ (Bảng 3.19).



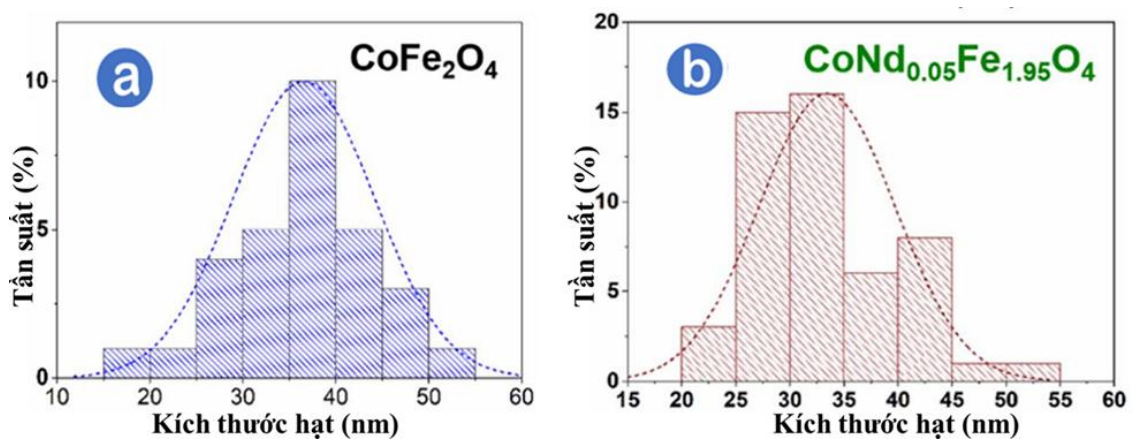
Hình 3.26. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu $ZnNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0 \div 0,05$)



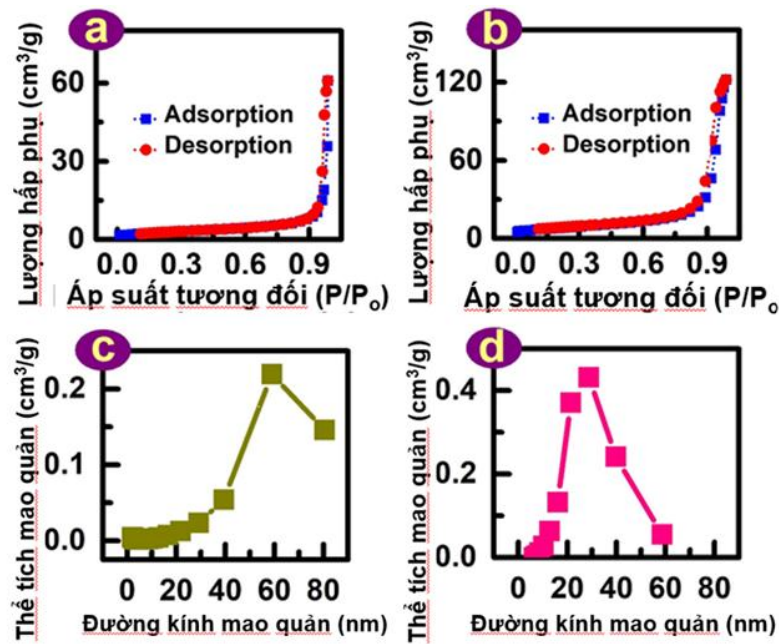
Hình 3.27. Ảnh TEM của các mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0$ và $x=0,03$)



Hình 3.28. Ảnh hiển vi điện tử quét (a,b), hiển vi điện tử truyền qua (c,d) của mẫu CoFe_2O_4 và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$

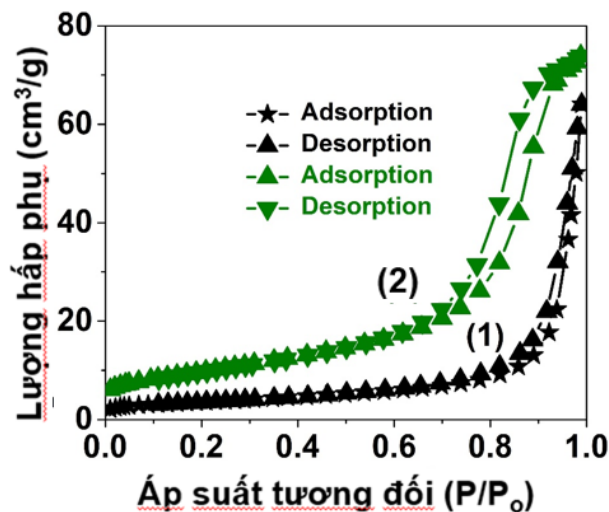


Hình 3.29. Sự phân bố kích thước hạt của mẫu CoFe_2O_4 và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$



Hình 3.30. Đường hấp phụ-giải hấp phụ khí N₂ và sự phân bố kích thước mao quản của mẫu ZnFe₂O₄ (a,c) và ZnLa_{0.05}Fe_{1.95}O₄ (b,d)

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ khí N₂ và sự phân bố kích thước mao quản của hai mẫu CoFe₂O₄ và CoNd_{0.05}Fe_{1.95}O₄ được đưa ra ở Hình 3.31. Kết quả thu được ở Hình 3.31 cho thấy, đường đẳng nhiệt của vật liệu CoFe₂O₄ thuộc loại II theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho mao quản trung bình



Hình 3.31. Đường hấp phụ-giải hấp phụ khí N₂ của mẫu CoFe₂O₄ (1) và CoNd_{0.05}Fe_{1.95}O₄ (2)

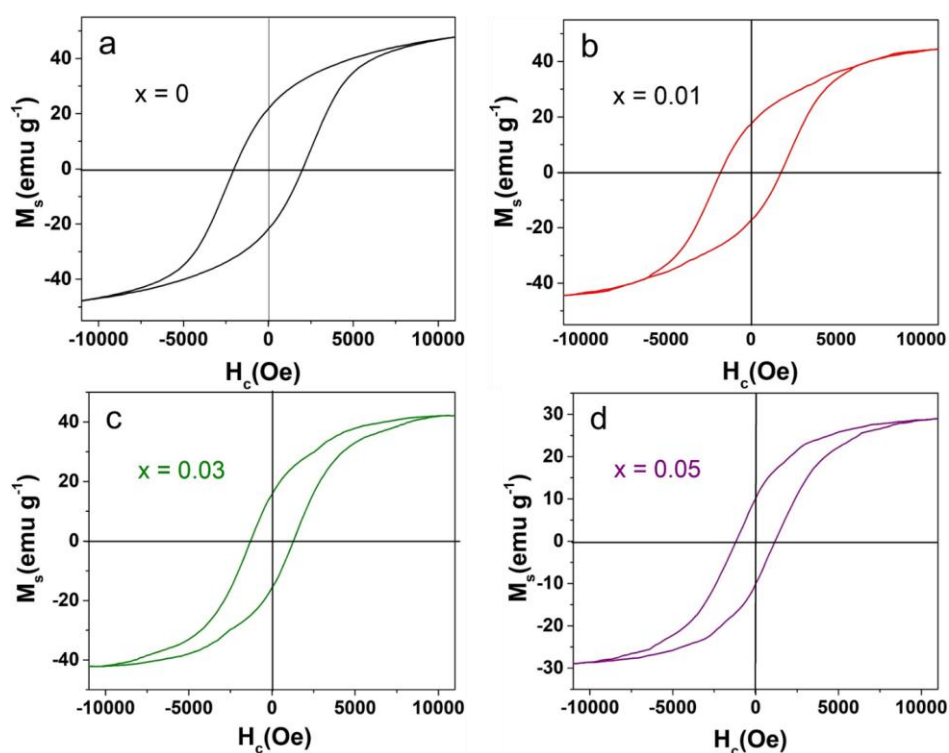
Ngoài ra, kết quả đo đã xác định được diện tích bề mặt riêng của vật liệu $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ là $35,0 \text{ m}^2/\text{g}$, cao hơn so với của CoFe_2O_4 tinh khiết ($12,7 \text{ m}^2/\text{g}$). Tổng thể tích mao quản của vật liệu $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ cao hơn của CoFe_2O_4 trong khi kích thước mao quản trung bình của vật liệu này thấp hơn so với của CoFe_2O_4 (Bảng 3.19).

Bảng 3.19. Các thông số bề mặt của các vật liệu ZnFe_2O_4 , $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$, $\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$

Các thông số bề mặt	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Tổng thể tích mao quản (cm^3/g)	Đường kính mao quản trung bình (nm)
ZnFe_2O_4	9,99	0,087	38,48
$\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	41,07	0,186	22,34
$\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	28,86	0,21	28,00
CoFe_2O_4	12,7	0,099	32,8
$\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	35,0	0,114	12,6

3.2.1.6. Tính chất từ

Đường cong từ trễ của các mẫu được đưa ra ở Hình 3.32



Hình 3.32. Đường cong từ trễ của các mẫu CoFe_2O_4 (a), $\text{CoNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$ (b), $\text{CoNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ (c) và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (d)

Bảng 3.20. Tính chất từ của các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)

STT	Tên mẫu	Độ bão hòa từ (emu/g)	Độ từ dư (emu/g)	Lực kháng từ (Oe)
1	CoFe_2O_4	47,78	21,5	1972,22
2	$\text{CoNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	43,97	17,38	1766,94
3	$\text{CoNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	41,69	15,8	1317,26
4	$\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	28,99	10,45	1199,95

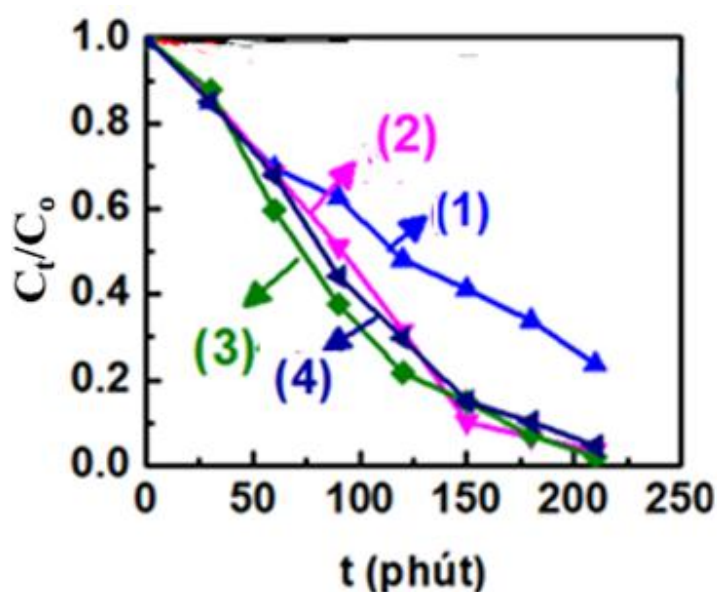
Kết quả cho thấy, khi lượng ion Nd^{3+} pha tạp trong mẫu tăng, độ bão hòa từ, độ từ dư và lực kháng từ đều giảm (Bảng 3.20). Khi nghiên cứu từ tính của mẫu ferrite, tác giả [58] nhận thấy rằng, giá trị độ bão hòa từ của mẫu $\text{Co}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (45,7 emu/g), nhỏ hơn của mẫu CoFe_2O_4 (78,1 emu/g). Tính chất từ của các ferrite phụ thuộc vào thành phần hóa học, kích thước hạt, sự phân bố của các cation trong hốc tứ diện, bát diện và moment từ spin của mẫu [46]. Do đó, khi pha tạp ion Nd^{3+} , tính chất từ của vật liệu CoFe_2O_4 thay đổi.

3.2.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy rhodamine B của các hệ ferrite pha tạp La^{3+} , Nd^{3+}

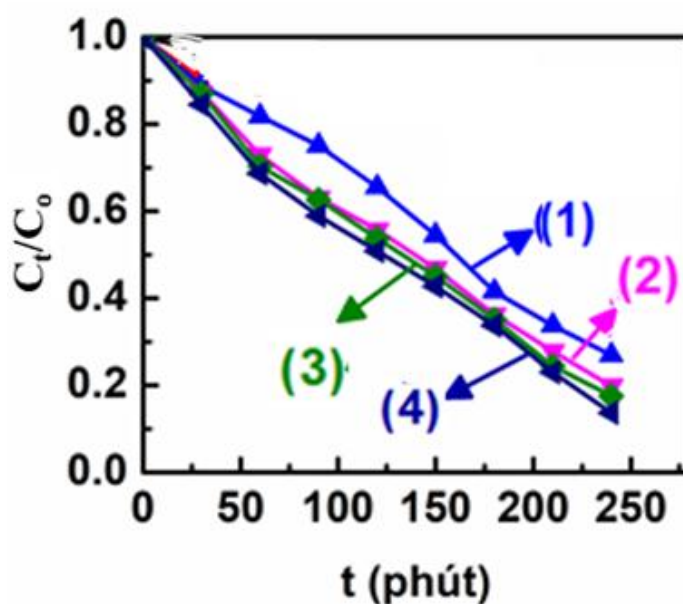
3.2.2.1. Ảnh hưởng của ion đất hiếm

Đồ thị (C_t/C_0) theo thời gian chiếu sáng của dung dịch RhB sau các khoảng thời gian khi có mặt đồng thời H_2O_2 và các vật liệu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$), chiếu sáng bằng đèn Led được chỉ ra ở Hình 3.33 - 3.35.

Kết quả cho thấy, các mẫu ZnFe_2O_4 khi được pha tạp ion Nd^{3+} đều có hiệu suất phân hủy RhB cao hơn mẫu ZnFe_2O_4 tinh khiết. Nguyên nhân là do kích thước tinh thể của các mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,0 \div 0,05$) giảm từ 22 nm đến 12 nm khi lượng Nd^{3+} trong mẫu tăng. Sự giảm kích thước tinh thể đã làm tăng diện tích bề mặt tiếp xúc của mẫu và số tâm phản ứng. Mặt khác, năng lượng vùng cấm của các mẫu $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,0 \div 0,05$) giảm từ 1,75 eV đến 1,42 eV khi lượng Nd^{3+} tăng cũng góp phần tăng cường sự tạo thành các gốc $\cdot\text{OH}$, kích thích sự phân hủy các phân tử RhB.



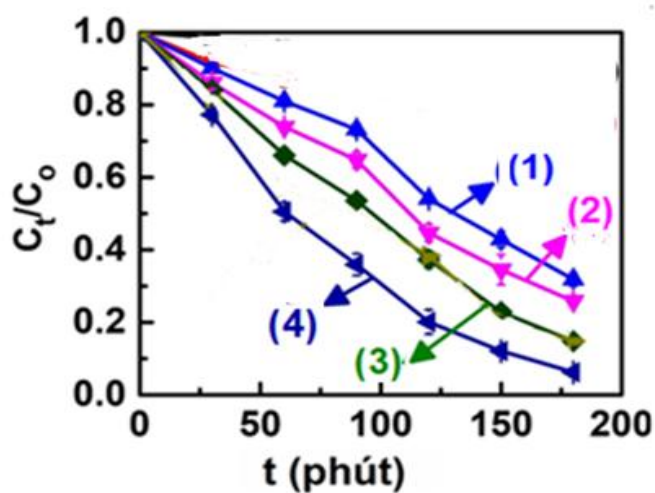
Hình 3.33. Đồ thị (C_t/C_0) theo thời gian chiếu sáng khi chỉ có mặt H_2O_2 + $ZnFe_2O_4$ (1), H_2O_2 + $ZnNd_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2), H_2O_2 + $ZnNd_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3) và H_2O_2 + $ZnNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4)



Hình 3.34. Đồ thị (C_t/C_0) theo thời gian chiếu sáng khi chỉ có mặt H_2O_2 + $ZnFe_2O_4$ (1), H_2O_2 + $ZnLa_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2), H_2O_2 + $ZnLa_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3) và H_2O_2 + $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4)

Nghiên cứu của nhiều tác giả đã chỉ ra rằng, khi trong hệ có mặt đồng thời ferrite, H_2O_2 và được chiếu sáng, ngoài phản ứng quang xúc tác thông thường còn có

phản ứng Fenton dị thể [107, 66].



Hình 3.35. Đồ thị (C_t/C_0) theo thời gian chiếu sáng
khi chỉ có mặt $H_2O_2 + CoFe_2O_4$ (1), $H_2O_2 + CoNd_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2),
 $H_2O_2 + CoNd_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3), $H_2O_2 + CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4)

Bảng 3.21a. Hiệu suất phân hủy RhB theo thời gian chiếu sáng của hệ xúc tác
 $ZnLa_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0 \div 0,05$).

	$ZnFe_2O_4$			$ZnLa_{0,01}Fe_{1,99}O_4$		
t (phút)	Abs	C_t (mg/l)	H (%)	Abs	C_t (mg/l)	H (%)
0	1,521	8,71	0,00	1,718	9,43	0,00
30	1,351	7,70	11,55	1,644	8,24	12,67
60	1,245	7,07	18,75	1,442	6,88	27,03
90	1,142	6,46	25,75	1,213	5,95	36,93
120	0,997	5,61	35,60	1,055	5,26	44,27
150	0,829	4,61	47,02	0,938	4,42	53,11
180	0,632	3,45	60,40	0,797	3,42	63,77
210	0,514	2,75	68,42	0,627	2,62	72,17
240	0,446	2,35	73,04	0,493	1,87	80,14
	$ZnLa_{0,03}Fe_{1,97}O_4$			$ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$		
0	1,470	8,40	0,00	1,668	9,57	0,00
30	1,285	7,31	13,02	1,418	8,10	15,44
60	1,092	6,17	26,60	1,358	7,74	19,15
90	0,968	5,43	35,33	1,100	6,22	35,09

120	0,813	4,52	46,24	0,872	4,87	49,17
150	0,718	3,96	52,93	0,742	4,10	57,20
180	0,563	3,04	63,84	0,596	3,23	66,22
210	0,396	2,05	75,59	0,438	2,30	75,98
240	0,299	1,48	82,42	0,271	1,31	86,30

Bảng 3.21b. Hiệu suất phân hủy RhB theo thời gian chiếu sáng của hệ xúc tác của hệ xúc tác $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$).

	ZnFe_2O_4			$\text{ZnNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$		
t (phút)	Abs	C_t (mg/l)	H (%)	Abs	C_t (mg/l)	H (%)
0	1,677	9,63	0,00	1,6	9,17	0,00
30	1,431	8,17	15,11	1,389	7,92	13,61
60	1,181	6,69	30,47	1,112	6,29	31,47
90	1,067	6,02	37,47	0,842	4,69	48,88
120	0,833	4,64	51,85	0,538	2,89	68,48
150	0,72	3,97	66,16	0,206	0,93	89,89
180	0,6	3,26	76,30	0,152	0,61	93,37
210	0,435	2,28	85,14	0,103	0,32	96,53
	$\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$			$\text{ZnNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$		
0	1,696	9,74	0,00	1,698	9,75	0,00
30	1,494	8,55	12,27	1,451	8,29	14,98
60	1,031	5,81	40,38	1,168	6,62	32,14
90	0,670	3,67	62,30	0,778	4,31	55,80
120	0,406	2,11	78,33	0,540	2,90	70,23
150	0,294	1,45	85,13	0,296	1,46	85,03
180	0,164	0,68	93,03	0,217	0,99	89,82
210	0,082	0,19	98,00	0,124	0,44	95,46

Bảng 3.21c. Hiệu suất phân hủy RhB theo thời gian chiếu sáng của hệ xúc tác $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$).

	CoFe_2O_4			$\text{CoNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$		
t (phút)	Abs	C_t (mg/l)	H (%)	Abs	C_t (mg/l)	H (%)
0	1,686	9,68	0,00	1,686	9,68	0,00
30	1,499	8,58	10,45	1,477	8,45	11,26

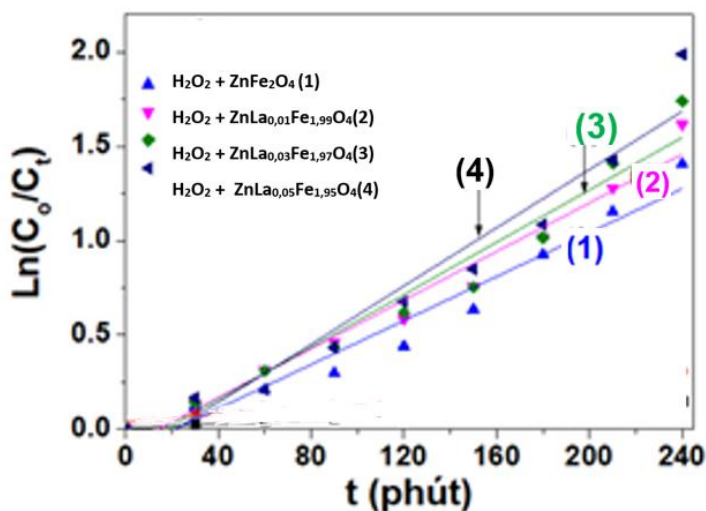
60	1,347	7,68	21,96	1,291	7,34	24,15
90	1,227	6,97	29,89	1,155	6,54	32,14
120	0,910	5,09	48,61	0,816	4,54	50,71
150	0,755	4,17	54,55	0,688	3,78	57,11
180	0,544	2,74	71,72	0,471	2,32	75,94
	CoNd_{0,03}Fe_{1,97}O₄			CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O₄		
0	1,665	9,56	0,00	1,639	9,41	0,00
30	1,387	7,91	17,24	1,307	7,44	20,90
60	1,147	6,49	32,10	0,89	4,97	47,12
90	0,939	5,26	44,94	0,661	3,62	61,46
120	0,692	3,80	60,23	0,424	2,18	76,74
150	0,410	2,13	77,69	0,262	1,26	86,55
180	0,288	1,41	88,20	0,151	0,49	94,69

Bảng 3.21d. Giá trị hằng số tốc độ (k_1) và độ hồi qui (R^2) của hệ xúc tác $\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$), $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) sau khi được chiếu sáng

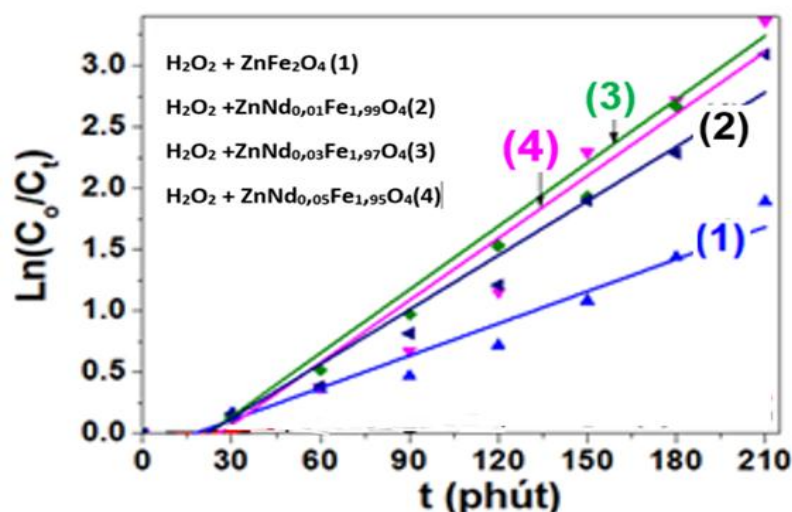
STT	Hệ xúc tác	$k_1 \cdot 10^3$ (phút ⁻¹)	R^2
1	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnFe}_2\text{O}_4$	4,74	0,9548
2	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnLa}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	5,73	0,9832
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnLa}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	6,05	0,9795
4	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	6,43	0,9792
5	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	0,0169	0,92812
6	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	0,01723	0,94765
7	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	0,01476	0,95496
8	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$	3,9	0,99
9	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CoNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$	4,1	0,99
10	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CoNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	4,9	1,00
11	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	5,3	0,96

Khi được pha tạp các ion đất hiếm là La^{3+} , Nd^{3+} hiệu suất phân hủy RhB của các ferrite tăng đáng kể (Bảng 3.21a, 3.21b, 3.21c). Nguyên nhân là do với sự có mặt của ion La^{3+} , Nd^{3+} ở trong mẫu đã làm giảm sự tái tổ hợp của electron và lỗ trống. Do đó hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu ZnFe_2O_4 pha tạp La^{3+} (tăng từ 73,04% đến 86,3%), ZnFe_2O_4 pha tạp Nd^{3+} (tăng từ 85,14 % đến 95,46%) và CoFe_2O_4 pha tạp Nd^{3+} được tăng cường (tăng từ 71,7% đến 94,7%).

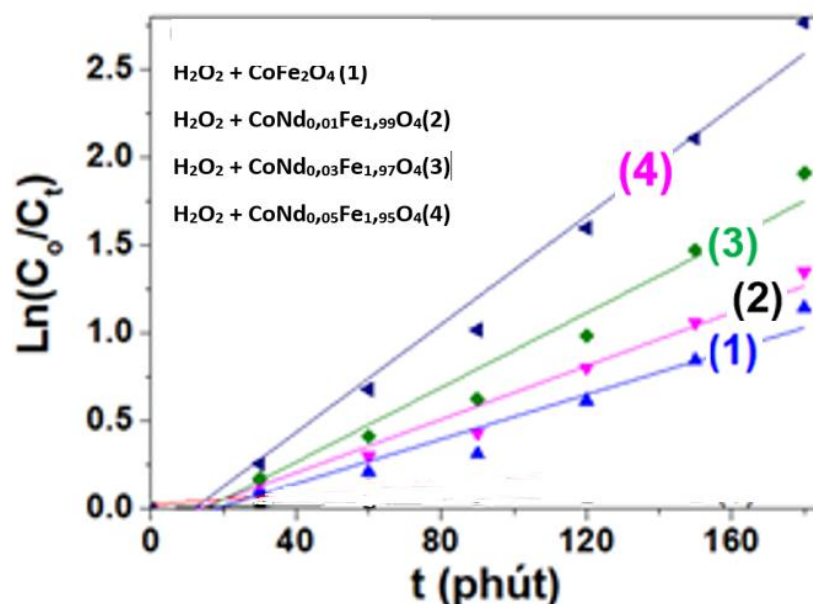
Để xác định yếu tố động học của phản ứng phân hủy RhB, chúng tôi tính đại lượng $\ln(C/C_0)$ theo thời gian. Kết quả Hình 3.36 ÷ 3.38 chỉ ra, đại lượng $\ln(C_0/C_t)$ phụ thuộc tuyến tính vào thời gian với hệ số hồi qui cao. Điều này chứng tỏ phản ứng phân hủy RhB trên xúc tác $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0 \div 0,05$) tuân theo phương trình động học bậc 1. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả [32]. Khi có mặt ion La^{3+} , Nd^{3+} trong mạng tinh thể ZnFe_2O_4 và CoFe_2O_4 giá trị hằng số tốc độ phản ứng phân hủy RhB tăng (Bảng 3.21d).



Hình 3.36. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian chiếu sáng khi có mặt: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ (1), $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnLa}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$ (2), $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnLa}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ (3), $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (4)



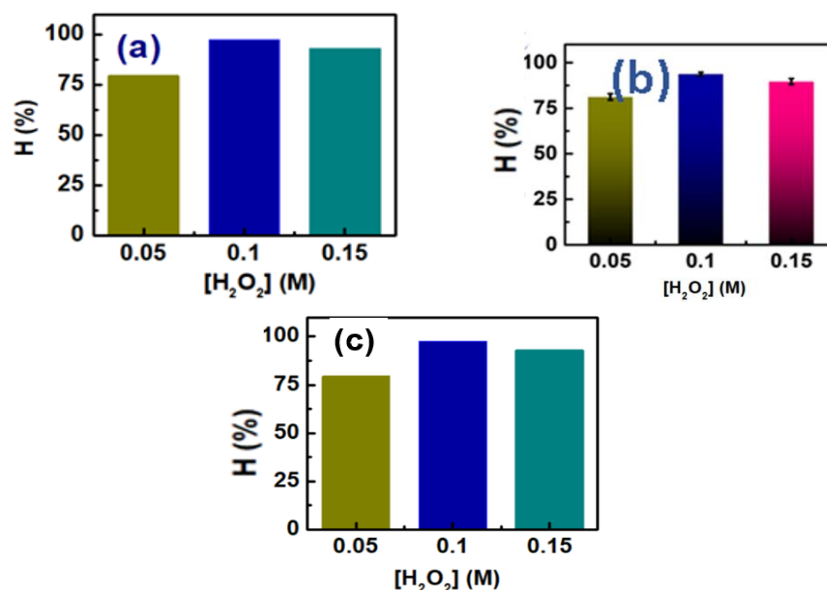
Hình 3.37. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian chiếu sáng khi có mặt: H_2O_2 + $ZnFe_2O_4$ (1), H_2O_2 + $ZnNd_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2), H_2O_2 + $ZnNd_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3), H_2O_2 + $ZnNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4)



Hình 3.38. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian chiếu sáng khi có mặt: H_2O_2 + $CoFe_2O_4$ (1), H_2O_2 + $CoNd_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2), H_2O_2 + $CoNd_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3), H_2O_2 + $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4)

3.2.2.2. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2

Ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đối với hiệu suất phân hủy RhB khi có mặt vật liệu $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$, $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ và $ZnNd_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ được đưa ra ở Hình 3.39.

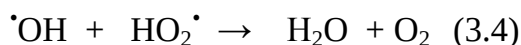
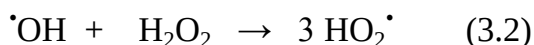


Hình 3.39. Hiệu suất phân hủy RhB khi có mặt vật liệu ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O₄ (a), CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O₄ (b), ZnNd_{0,03}Fe_{1,97}O₄ (c) và H₂O₂ với nồng độ 0,05 ÷ 0,15M

Kết quả tính toán cho thấy, khi lượng H₂O₂ tăng từ 0,05M đến 0,1M thì hiệu suất phân hủy RhB tăng từ 79,38% đến 97,42% (ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O₄), từ 79,4% đến 97,2% (ZnNd_{0,03}Fe_{1,97}O₄) và từ 81,04% đến 93,52% (CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O₄). Tuy nhiên, lượng H₂O₂ lên 0,15M thì hiệu suất giảm xuống. Khi lượng H₂O₂ trong dung dịch tăng, lượng gốc $\cdot\text{OH}$ tạo ra tăng (phản ứng 3.1), do đó hiệu suất quang xúc tác tăng.



Tuy nhiên, khi lượng H₂O₂ vượt quá một giới hạn nhất định, các gốc $\cdot\text{OH}$ dư sẽ phản ứng với H₂O₂ để tạo HO₂ $\cdot$ (3.2) hoặc phản ứng với nhau tạo nên H₂O₂ (3.3) (3.4). Do đó làm giảm số lượng gốc $\cdot\text{OH}$ nên hiệu suất phân hủy giảm [66, 107].



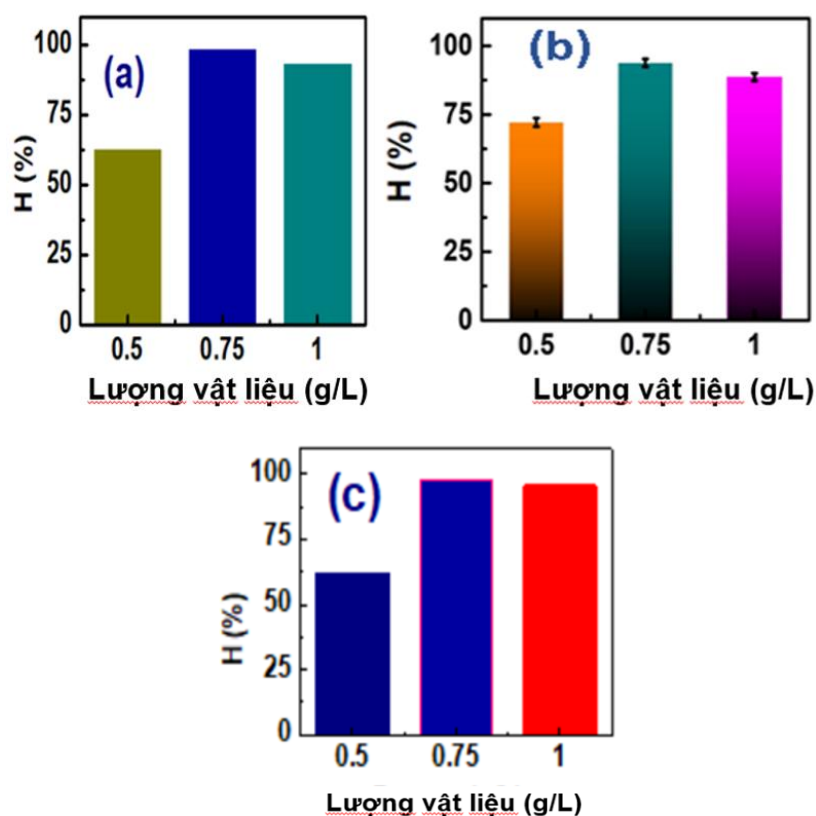
Như vậy, lượng H₂O₂ tối ưu cho quá trình phân hủy RhB khi được chiếu sáng và có mặt vật liệu ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O₄, CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O₄ và ZnNd_{0,03}Fe_{1,97}O₄ là 0,1M.

3.2.2.3. Ảnh hưởng của lượng vật liệu

Hiệu suất phân hủy RhB khi có mặt H₂O₂ và vật liệu ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O₄, ZnNd_{0,03}Fe_{1,97}O₄, CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O₄ với khối lượng khác nhau sau khi chiếu sáng được đưa ra ở Hình 3.40.

Từ Hình 3.40 cho thấy, khi lượng vật liệu tăng từ 0,5 ÷ 0,75 g/L thì hiệu suất phân hủy RhB tăng từ 62,13% đến 98,01% ($\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$), từ 62,13% đến 98,01% ($\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$) và từ 72,52% đến 93,52% ($\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$). Nguyên nhân là do khi lượng vật liệu tăng sẽ tăng số tâm xúc tác hoạt động, do đó số hạt electron và lỗ trống (e^- và h^+) tăng. Chính điều này đã làm tăng tốc độ phản ứng sinh ra các gốc tự do $\text{OH}^\bullet$ nên hiệu suất phân hủy RhB tăng. Khi lượng vật liệu tăng lên 1,0 g/L thì hiệu suất phân hủy giảm xuống còn 93,03% ($\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$), 93,02% ($\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$) và 88,14% ($\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$). Khi lượng vật liệu tăng quá nhiều, sự tái tổ hợp giữa electron và lỗ trống tăng. Mặt khác, sự tăng khối lượng chất xúc tác quá mức sẽ làm giảm sự hấp thụ ánh sáng của hỗn hợp và tăng cường hiệu ứng tán xạ các bức xạ ánh sáng, do đó hiệu suất quang xúc tác giảm [104].

Lượng vật liệu $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$, $\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$, $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ tối ưu cho quá trình phân hủy RhB khi được chiếu sáng và có mặt H_2O_2 là 0,075 gam.



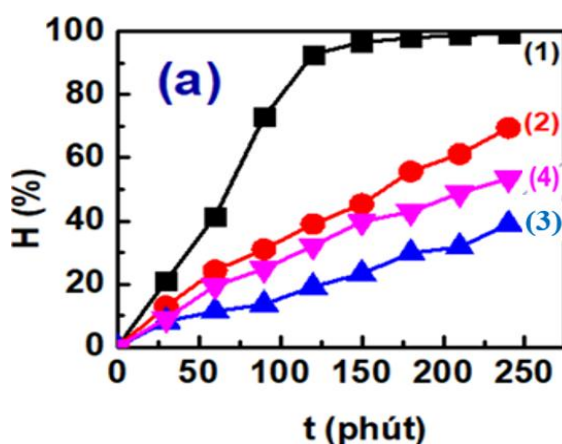
Hình 3.40. Hiệu suất phân hủy RhB khi có mặt H_2O_2 và vật liệu $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (a) và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (b), $\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ (c) với lượng khác nhau

3.2.3. Ảnh hưởng của chất ức chế

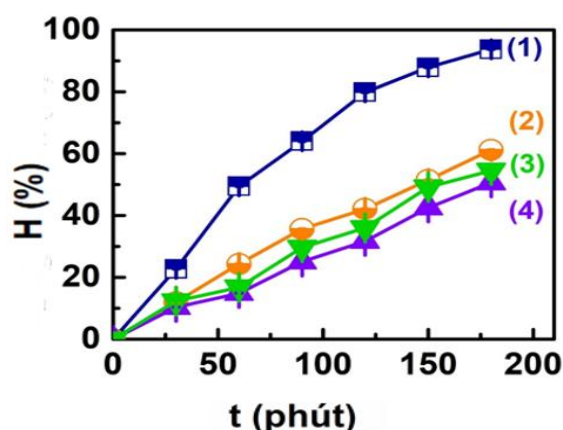
Để có cơ sở đưa ra cơ chế phản ứng, chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của các chất ức chế gốc tự do.

Với mục đích đánh giá vai trò của các gốc tự do là $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ và lỗ trống (h^+) trong phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB của hệ $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Led}$ và hệ $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Led}$, chúng tôi tiến hành thí nghiệm khi không có mặt và có mặt các chất ức chế là ascorbic acid (ức chế gốc $\cdot\text{O}_2^-$), isopropyl alcohol (IPA) (ức chế gốc $\cdot\text{OH}$) và ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) (ức chế lỗ trống h^+). Sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy RhB vào thời gian chiếu sáng được đưa ra ở Hình 3.41-3.42. Kết quả cho thấy, cả hai hệ $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Led}$ và hệ $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Led}$ khi có mặt ascorbic acid, EDTA và IPA, hiệu suất phân hủy RhB và hằng số tốc độ phản ứng đều giảm (Bảng 3.22-3.23). Đối với hệ $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Led}$, khi có mặt IPA, hiệu suất phân hủy RhB giảm mạnh nhất (từ 99,5% xuống 38,87%). Từ kết quả này có thể cho rằng, tác nhân $\cdot\text{OH}$ đóng vai trò chính trong quá trình phân hủy RhB của hệ $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Led}$.

Tuy nhiên, đối với hệ $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Led}$, sự giảm hiệu suất phân hủy RhB khi có mặt ascorbic acid, EDTA và IPA chênh lệch nhau không lớn. Như vậy, tác nhân $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ và h^+ đều đóng vai trò chính trong quá trình phân hủy RhB của hệ $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Led}$.



Hình 3.41. Sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy RhB vào thời gian chiếu sáng khi có mặt chất xúc tác $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ và không có chất ức chế (1); có mặt ascorbic acid (2); IPA (3) và EDTA (4)



Hình 3.42. Sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy RhB vào thời gian chiếu sáng khi có mặt chất xúc tác $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ và không có chất ức chế (1); có mặt ascorbic acid (2); EDTA (3) và IPA (4)

Bảng 3.22. Hiệu suất phân hủy RhB (H%), hằng số tốc độ phản ứng (k_1 , phút^{-1}) và độ hồi quy tuyến tính (R^2) với sự có mặt của chất xúc tác $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ và không có chất ức chế hoặc có mặt các chất ức chế

$\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	Không có chất ức chế	AA	EDTA	IPA
H (%)	99,5	69,5	53,48	38,87
$k_1 \cdot 10^3$ (phút^{-1})	6,43	4,5	3,1	1,8
R^2	0,9417	0,99	0,9971	0,9793

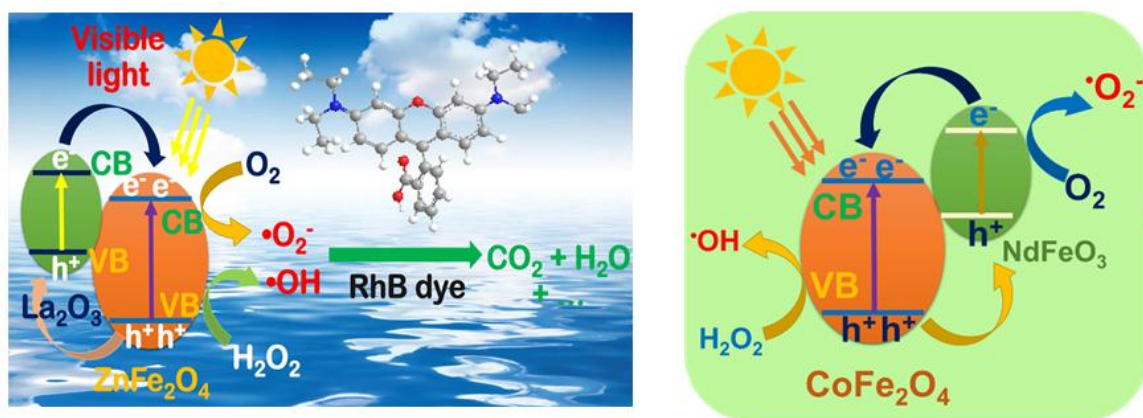
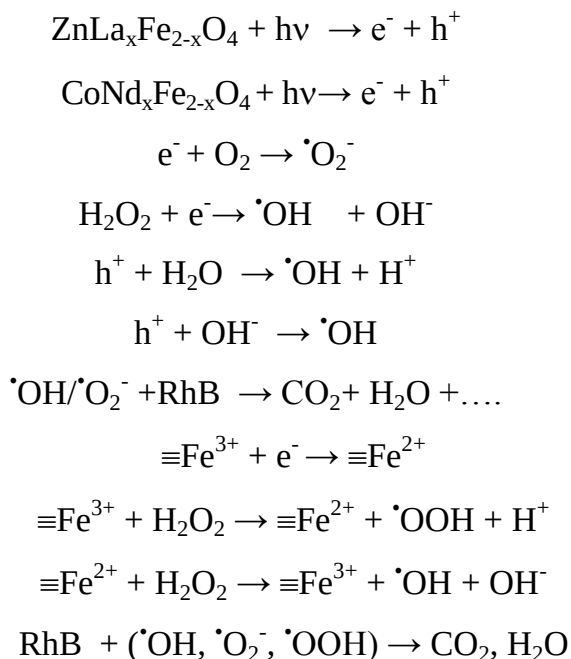
Bảng 3.23. Hiệu suất phân hủy RhB (H%), hằng số tốc độ phản ứng (k_1 , phút^{-1}) và độ hồi quy tuyến tính (R^2) với sự có mặt của chất xúc tác $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ và không có chất ức chế hoặc có mặt các chất ức chế

$\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	Không có chất ức chế	AA	EDTA	IPA
H (%)	93,7	61,6	52,1	49,8
$k_1 \cdot 10^3$ (phút^{-1})	5,3	3,4	2,9	2,7
R^2	0,96	0,99	1,00	0,99

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu, chúng tôi đề xuất cơ chế phản ứng phân hủy RhB trên chất xúc tác ZnFe_2O_4 pha tạp ion La^{3+} và CoFe_2O_4 pha tạp ion Nd^{3+}

như sau:

Khi được chiếu sáng thích hợp, trên bề mặt của các $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ xảy ra quá trình quang xúc tác, tạo ra các gốc tự do có khả năng oxy hoá cao như $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, làm phân huỷ hợp chất hữu cơ. Cụ thể như sau:



Hình 3.43. Minh họa cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB bởi vật liệu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ với sự có mặt của ánh sáng và H_2O_2

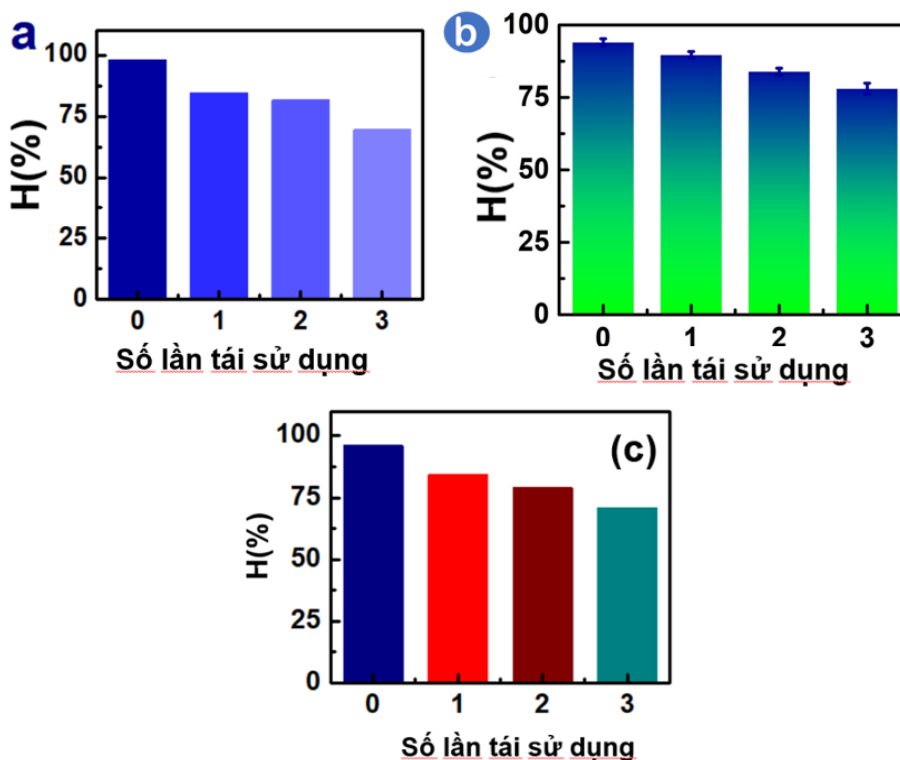
3.2.4. Nghiên cứu khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu

Hiệu suất phân hủy RhB sau 03 lần tái sử dụng của các vật liệu ferrite pha tạp La^{3+} và Nd^{3+} được đưa ra ở Hình 3.44.

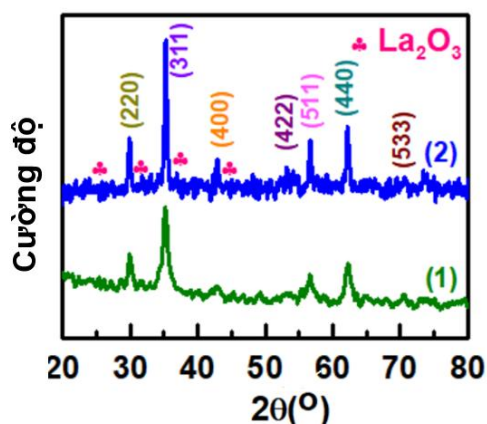
Sau ba lần tái sử dụng, hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$

giảm từ 98,01% đến 70,0%; của $\text{ZnNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ giảm từ 96,0% đến 72,02%, của $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ giảm từ 94,03% đến 78,01%.

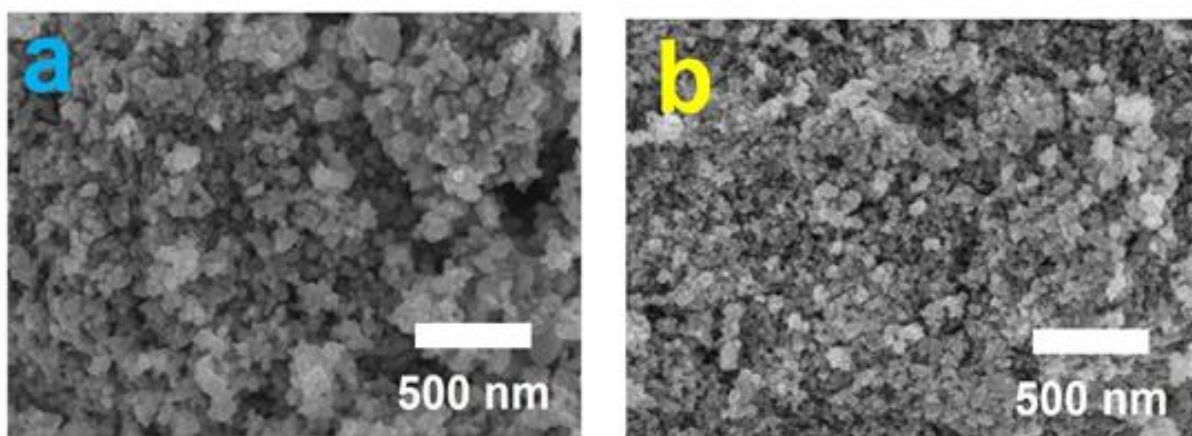
Bề mặt và thành phần pha của vật liệu $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ hầu như không thay đổi (Hình 3.45-3.46). Điều này chứng tỏ rằng, các vật liệu có độ bền cao, có khả năng ứng dụng trong thực tế để xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm.



Hình 3.44. Hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (a) và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (b), $\text{ZnNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (c) sau 3 lần tái sử dụng



Hình 3.45. Giải đồ XRD của vật liệu $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ trước (1) và sau 3 lần tái sử dụng (2)



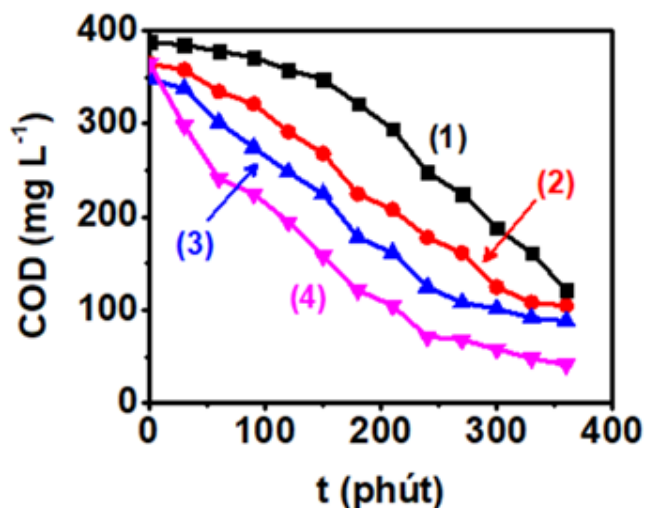
Hình 3.46. Ảnh hiển vi điện tử quét SEM

của vật liệu $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ trước (a) và sau 3 lần tái sử dụng (b)

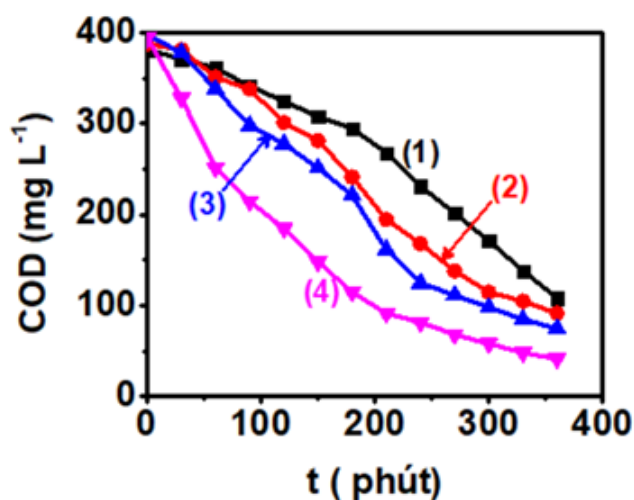
3.2.5. Thử nghiệm xử lý nước thải dệt nhuộm của các mẫu vật liệu

Sự thay đổi giá trị COD của nước thải dệt nhuộm theo thời gian chiếu sáng khi có mặt các mẫu vật liệu $ZnLa_xFe_{2-x}O_4$ và $CoNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0 \div 0,05$) được đưa ra ở Hình 3.47 và 3.48. Khi tăng thời gian chiếu sáng, giá trị COD của nước thải dệt nhuộm có hệ $ZnLa_xFe_{2-x}O_4$ và $CoNd_xFe_{2-x}O_4$ đều giảm.

Kết quả tính độ khoáng hóa (COD%) của nước thải được đưa ra ở Bảng 3.24.



Hình 3.47. Sự thay đổi giá trị COD của nước thải theo thời gian chiếu sáng khi có mặt H_2O_2 và vật liệu $ZnFe_2O_4$ (1), $ZnLa_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2), $ZnLa_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3) và $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4)



Hình 3.48. Sự thay đổi giá trị COD theo thời gian chiếu sáng khi có mặt H_2O_2 và vật liệu $CoFe_2O_4$ (1), $CoNd_{0,01}Fe_{1,99}O_4$ (2), $CoNd_{0,03}Fe_{1,97}O_4$ (3) và $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ (4)

Bảng 3.24. Độ khoáng hóa mẫu nước thải dệt nhuộm khi có mặt vật liệu $ZnLa_xFe_{2-x}O_4$ và $CoNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0 \div 0,05$) sau 360 phút chiếu sáng

Hệ xúc tác	COD (%)	Hệ xúc tác	COD (%)
$ZnFe_2O_4$	68,73	$CoFe_2O_4$	71,7
$ZnLa_{0,01}Fe_{1,99}O_4$	71,30	$CoNd_{0,01}Fe_{1,99}O_4$	76,5
$ZnLa_{0,03}Fe_{1,97}O_4$	74,71	$CoNd_{0,03}Fe_{1,97}O_4$	81,2
$ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$	87,67	$CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$	89,5

Trong các mẫu vật liệu, $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ và $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ làm giảm giá trị COD mạnh nhất. Sau 360 phút chiếu sáng với sự có mặt của H_2O_2 , chỉ số COD của hệ $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ giảm 88,67% (từ 364,67 mg/L đến 41,33 mg/L), của hệ $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ giảm 89,61% (từ 394,7 mg/L đến 41,0 mg/L). Như vậy, hầu hết các phân tử RhB có vòng thơm được khoáng hóa thành các phân tử nhỏ hơn như phenol, ethyl amine, 1,2/1,4-teraphtalic acid, malonic acid, glycerol. Sau đó là quá trình phân hủy RhB hoàn toàn thành các chất ít độc hại hơn như CO_2 , H_2O , N_2 , NH_4^+ , NO_3^- .

Để đánh giá khả năng ứng dụng các vật liệu đã chế tạo được, chúng tôi thực

hiện thống kê và so sánh hiệu suất quang xúc tác với một số vật liệu. Kết quả được đưa ra ở Bảng 3.25. Từ kết quả so sánh cho thấy, vật liệu ZnFe_2O_4 và CoFe_2O_4 pha tạp ion đất hiếm (La^{3+} , Nd^{3+}) có hoạt tính quang xúc tác cao hơn đa số các vật liệu. Hệ vật liệu ferrite pha tạp ion đất hiếm có triển vọng ứng dụng trong thực tiễn để xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước.

**Bảng 3.25. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy
hợp chất hữu cơ của một số hệ vật liệu chứa ferrite**

STT	Hệ xúc tác	Chất ô nhiễm	Nguồn sáng	H (%)	Tài liệu tham khảo
1	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-50\%@ZnO}$	Rhodamine B	LED	79,1	[54]
2	$\text{MnSm}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	Rhodamine B	Mặt trời	94,2	[78]
3	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{@HAp-Sn}^{2+}$	Rhodamine B	LED	84,4	[44]
4	NiFe_2O_4	Rhodamine B	LED	90	[92]
5	ZnFe@CuS	Rhodamine B	LED	93	[68]
6	ZnFe_2O_4	Rhodamine B	LED	94	[92]
7	$\text{MIL-101(Cr)/RGO/ZnFe}_2\text{O}_4$	Rhodamine B	LED	94	[57]
8	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{graphene oxide}$	Rhodamine B	LED	94	[69]
9	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Rhodamine B	LED	94	[92]
10	$\text{Zn/Fe}_3\text{O}_4$	Rhodamine B	UV	97	[20]
11	NiFe_2O_4	Rhodamine B	UV	84	[50]
12	$\text{AuSeQDs@Cs}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$	Rhodamine B	UV	99,2	[33]
13	$\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{(0,6-xx)}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	Rhodamine B	UV	99,5	[95]
14	$\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	Rhodamine B	LED	99,5	Nghiên cứu này
15	$\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	Rhodamine B	LED	94,7	Nghiên cứu này
16	$\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	Rhodamine B	LED	98,0	Nghiên cứu này

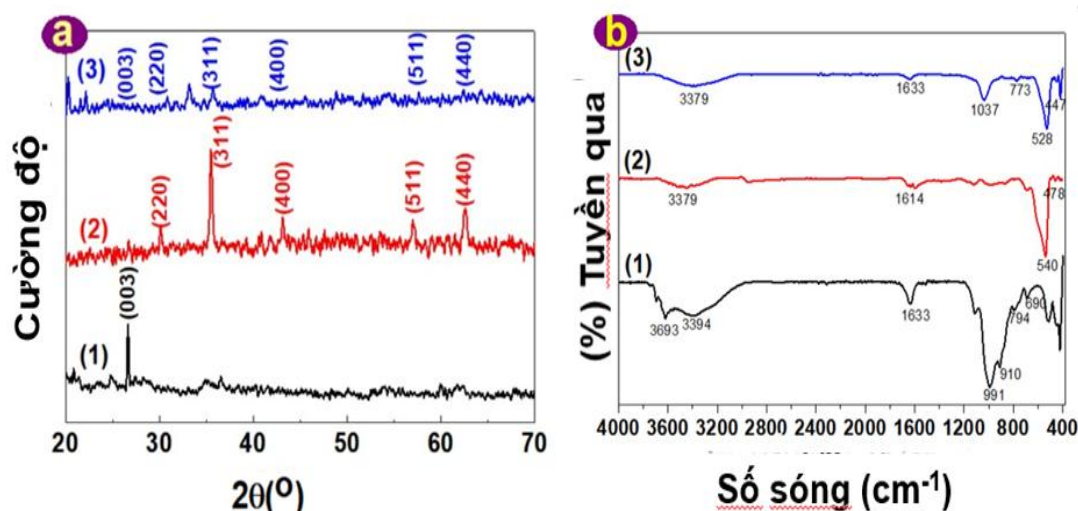
3.3. Đặc trưng cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác phân hủy Rhodamine B của hệ composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$

Trong số các chất bán dẫn, các spinel ferrite (MFe_2O_4 với M là Mn, Fe, Co, Ni, Cu...) đã được nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng nhiều trong xử lý môi trường. Ưu điểm của hệ xúc tác là các spinel ferrite, với sự có mặt của H_2O_2 và ánh sáng nhìn thấy là xảy ra đồng thời quá trình Photon và Fenton dị thể, giúp cho quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ đạt hiệu quả cao [46]. Tuy nhiên, nhược điểm của vật liệu nano ferrite là do có tương tác từ nên chúng có sự kết tụ, làm cho việc thu hồi sau quá trình xử lý ở qui mô lớn gặp khó khăn. Một trong những cách khắc phục nhược điểm này là phân tán các ferrite trên chất nền thích hợp. Bentonite được biết là một trong những chất nền khá tốt do có tính bền cao, chịu được sự oxy hóa. Với cấu trúc lớp, diện tích bề mặt riêng lớn, bentonite vừa có khả năng hấp phụ tốt, đồng thời có khả năng trao đổi ion cao [15]. Ngoài ra, bentonite có giá thành rẻ, trữ lượng lớn và thân thiện với môi trường. Chúng tôi chọn bentonite là chất mang để phân tán các hạt ZnFe_2O_4 tạo thành hệ composite.

3.3.1. Một số đặc trưng của hệ vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$

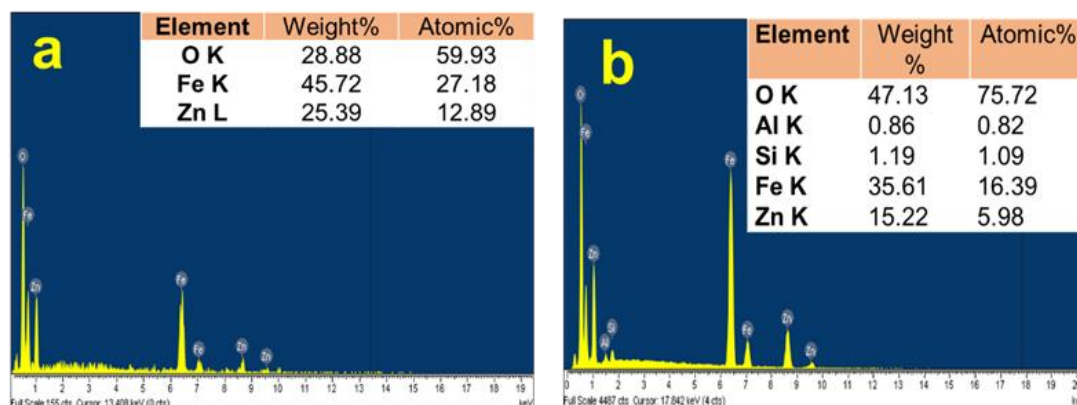
Giải đồ nhiễu xạ Ronghen (XRD) của bentonite, ZnFe_2O_4 và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ được chỉ ra ở Hình 3.49. Từ hình 3.49 (a) cho thấy, đã xuất hiện peak ứng với góc $2\theta = 26,37^\circ$ (003) đặc trưng cho bentonite (thẻ chuẩn số 03-0019) [86]. Đã quan sát được các peak ở góc 2θ lần lượt là $30,08^\circ$ (220); $35,48^\circ$ (311); $43,16^\circ$ (400); $57,0^\circ$ (511) và $62,6^\circ$ (440) (Hình 3.49(a)) đặc trưng cho cấu trúc lập phương của ZnFe_2O_4 (thẻ chuẩn số 022-1012) [39].

Trên phổ XRD của mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (Hình 3.49a(3)) đã quan sát được các peak đặc trưng của ZnFe_2O_4 nhưng với cường độ giảm hơn so với mẫu ZnFe_2O_4 tinh khiết. Sự giảm cường độ các peak đã chứng tỏ có sự tương tác giữa ZnFe_2O_4 và bentonite [63]. Kết quả tính toán từ phương trình Deby-Scherrer thấy kích thước tinh thể của $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ là 22 nm, nhỏ hơn so với ZnFe_2O_4 tinh khiết (29 nm).



Hình 3.49. Giảm đồ XRD (a) và phổ IR (b) của Bentonite (1), ZnFe_2O_4 (2) và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (3)

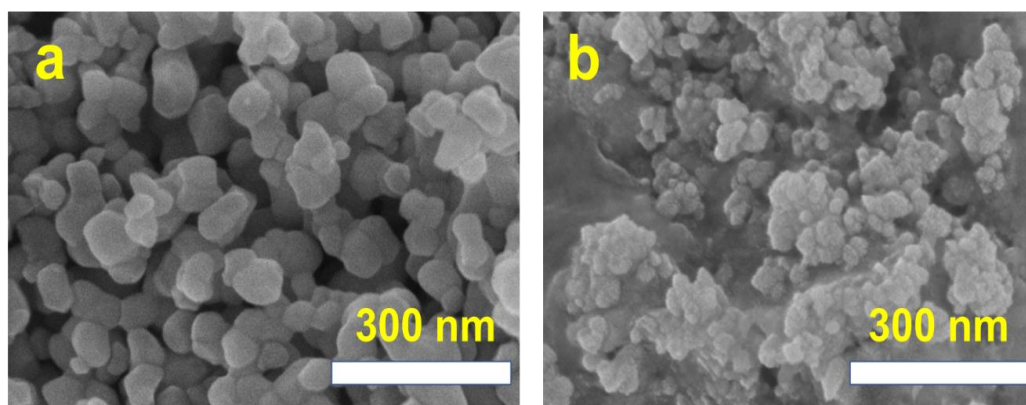
Trên phổ hồng ngoại của bentonite xuất hiện dải hấp thụ ở 3693-3620 và 690 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của các liên kết Al-(OH) và Si-O [88, 86]. Dải hấp thụ ở 3394 và 1633 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết O-H trong phân tử nước có trên bề mặt bentonite. Các dải hấp thụ tại 910 và 794 cm^{-1} đã xác nhận sự có mặt của nhóm diocta và SiO_2 trong bentonite. Dải hấp thụ tại 991 cm^{-1} được qui gán cho dao động của liên kết Si-O [85]. Từ Hình 3.49b (2) cho thấy, có dải hấp thụ mạnh tại 522 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết Zn-O trong hốc tứ diện và ở 447 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Fe-O trong các hốc bát diện của ZnFe_2O_4 [71]. Trên phổ hồng ngoại của $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ có sự thay đổi ở dao động của liên kết kim loại-oxi (M-O) ở cả hốc tứ diện và hốc bát diện. Điều này chứng tỏ các lớp MMT trong bentonit đã ảnh hưởng đến dao động của các liên kết M-O [63]. Ngoài ra, có thêm các dải hấp thụ ở 773 cm^{-1} và 1037 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm SiO_2 và của liên kết Si-O-Si. Sự thay đổi dải hấp thụ của hai nhóm này đã chứng tỏ có sự hình thành composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ [86]. Sự có mặt của dải hấp thụ ở 3379 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết O-H trong phân tử nước có trên bề mặt mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ cũng đã được quan sát.



Hình 3.50. Phổ EDX của ZnFe_2O_4 (a) và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (b)

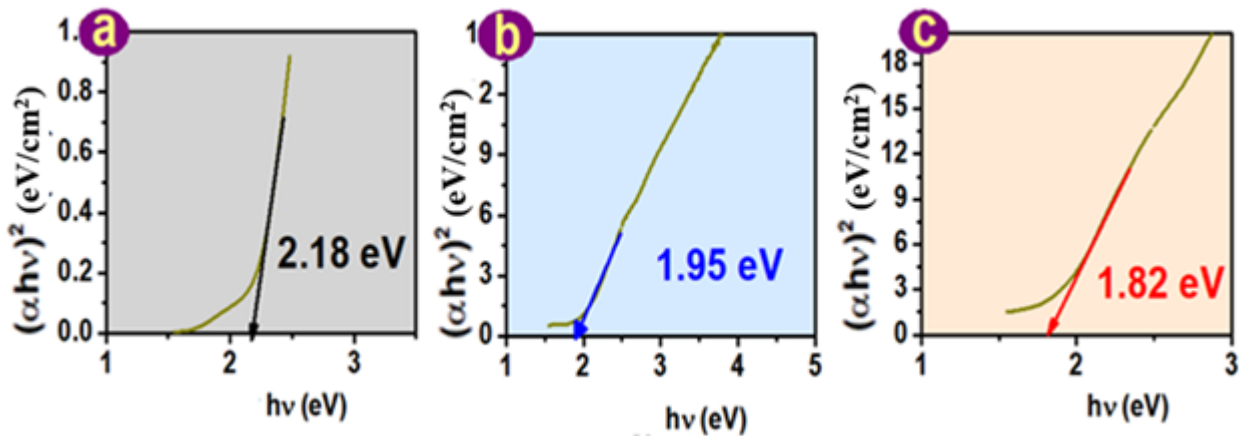
Kết quả ghi phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của mẫu ZnFe_2O_4 và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ được chỉ ra ở Hình 3.50 cho thấy, trong cả hai mẫu đều xuất hiện peak đặc trưng của nguyên tố Zn, Fe và O. Đối với mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ còn thấy xuất hiện các peak đặc trưng cho sự có mặt của Si, Al trong bentonite.

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu ZnFe_2O_4 và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (Hình 3.51) cho thấy, các hạt thu được đều có dạng hình đa giác, phân bố khá đồng đều. Đã có sự giảm rõ ràng về sự kết tụ trong mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$. Kích thước hạt của mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (khoảng 30 nm) nhỏ hơn so với mẫu ZnFe_2O_4 (khoảng 45-50 nm). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả tính toán từ giản đồ XRD.

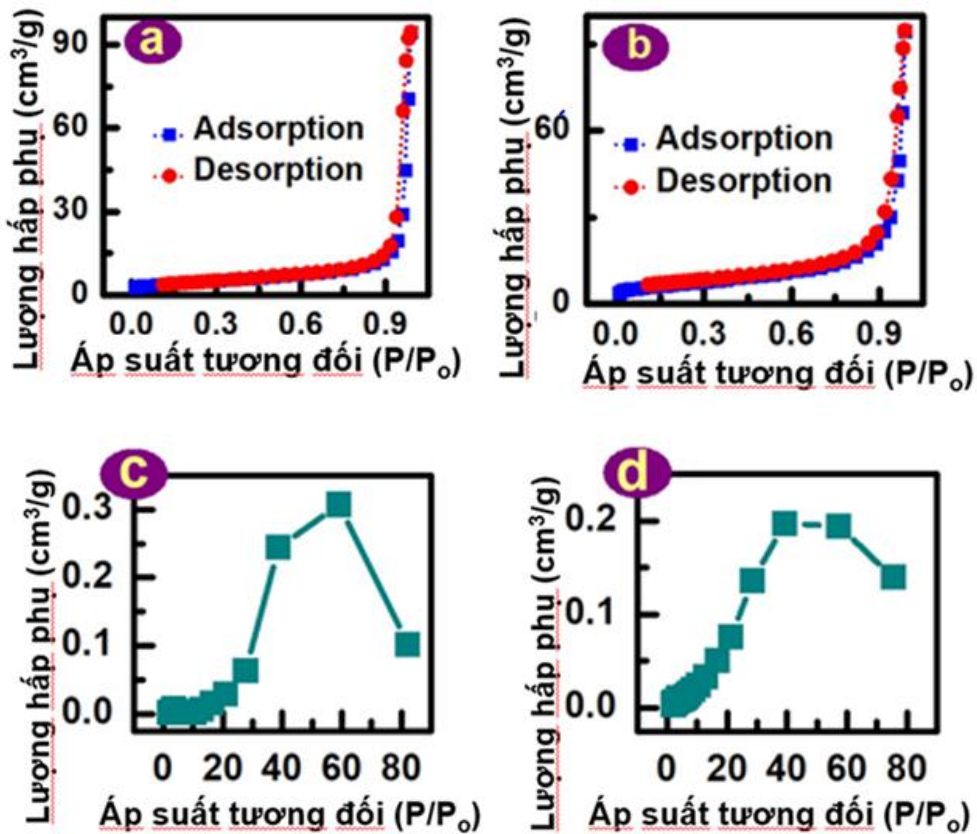


Hình 3.51. Ảnh SEM của ZnFe_2O_4 (a) và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (b)

Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của các mẫu được đưa ra ở Hình 3.52. Kết quả tính toán cho thấy, năng lượng vùng cấm của mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ là 1,82 eV, nhỏ hơn so với của bentonite (2,18 eV) và ZnFe_2O_4 (1,95 eV).



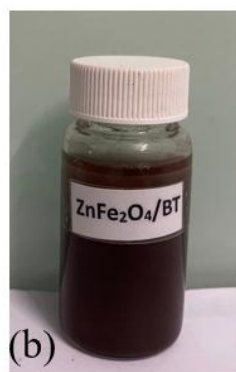
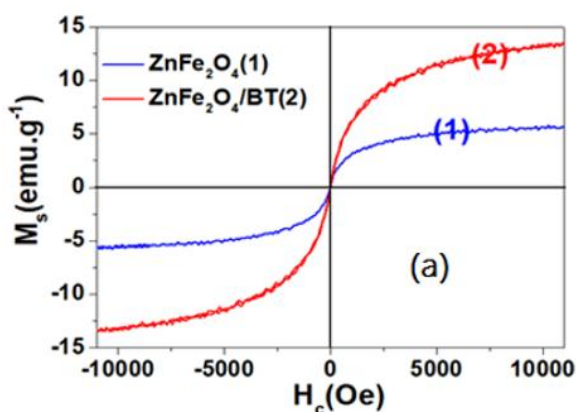
Hình 3.52. Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của bentonite (a), ZnFe_2O_4 (b) và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (c)



Hình 3.53 Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 và sự phân bố đường kính mao quản của mẫu ZnFe_2O_4 (a,c) và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (b,d)

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ khí N_2 ở 77 K và sự phân bố đường kính mao quản của các mẫu được chỉ ra ở Hình 3.53 cho thấy, cả hai mẫu ZnFe_2O_4 và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ có đường đẳng nhiệt thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC, đặc

trung cho mao quản trung bình. Diện tích bề mặt riêng của mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ ($23,79 \text{ m}^2/\text{g}$) lớn hơn so với ZnFe_2O_4 ($16,11 \text{ m}^2/\text{g}$). Tổng thể tích mao quản và đường kính mao quản trung bình của mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ tương ứng là $0,1450 \text{ cm}^3/\text{g}$; $27,45 \text{ nm}$, nhỏ hơn so với của mẫu ZnFe_2O_4 tinh khiết ($0,1457 \text{ cm}^3/\text{g}$; $38,70 \text{ nm}$). Với sự tăng diện tích bề mặt riêng, giảm thể tích và đường kính mao quản hứa hẹn mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ có khả năng hấp phụ tốt hơn mẫu ZnFe_2O_4 tinh khiết.



Hình 3.54. Đường cong từ trễ (a) của mẫu ZnFe_2O_4 (1), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (2) và hỗn hợp chứa $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ lúc ban đầu (b) và sau khi đặt nam châm 15 phút (c)

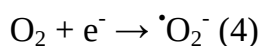
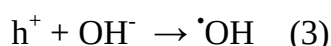
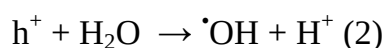
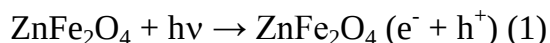
Đường cong từ trễ của mẫu ZnFe_2O_4 và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ được chỉ ra ở Hình 3.54. Kết quả cho thấy, giá trị độ bão hòa từ (M_s) của mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ là $13,42 \text{ emu/g}$, cao hơn của mẫu ZnFe_2O_4 ($5,61 \text{ emu/g}$). Tính chất từ của các ferrite phụ thuộc vào thành phần hóa học, kích thước hạt, sự phân bố của các cation trong hốc tứ diện, bát diện và moment từ spin của mẫu [63]. Khi được pha tạp bentonite, có sự giảm kích thước hạt và có sự sắp xếp lại moment từ spin trong ZnFe_2O_4 [63]. Do đó làm tăng độ bão hòa từ của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$. Điều này đã làm cho vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ dễ dàng tách ra khỏi dung dịch sau phản ứng.

3.3.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy rhodamine B của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$

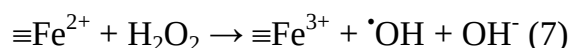
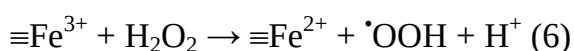
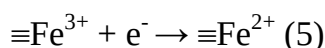
Khả năng hấp phụ và phân hủy RhB của các mẫu được nghiên cứu trong điều kiện không chiếu sáng và có chiếu sáng bằng đèn Led trong thời gian 210 phút. Sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý RhB vào thời gian được đưa ra ở Hình 3.55. Hiệu suất phân hủy RhB của H_2O_2 chỉ đạt $10,02\%$ trong bóng tối (Hình 3.55a(1)) và tăng lên

không đáng kể khi được chiếu sáng (11,77%) (Hình 3.55b(1)) sau 210 phút phản ứng. Khi hệ chỉ có mặt ZnFe_2O_4 , trong bóng tối, hiệu suất hấp phụ RhB đạt là 13,2% (Hình 3.55a(2)) và tăng nhẹ lên 17,59% khi được chiếu sáng (Hình 3.55b(2)). Đối với hệ chứa ZnFe_2O_4 và H_2O_2 , khi trong bóng tối thì chỉ xử lý được 29,13% số phân tử RhB (Hình 3.55a(3)) nhưng khi được chiếu sáng thì hiệu suất xử lý RhB tăng mạnh, đạt 88,05% (Hình 3.55b(3)). Khi chỉ có mặt chất xúc tác $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ trong 210 phút, hiệu suất hấp phụ RhB của vật liệu đạt 30,34% (không chiếu sáng, Hình 3.55a(4)) và 39,80% (có chiếu sáng, Hình 3.55b(4)). Khi hệ này được thêm chất oxi hóa là H_2O_2 , nếu không được chiếu sáng thì hiệu suất xử lý chỉ đạt 40,92% (Hình 3.55a(5)). Với sự có mặt của ánh sáng đèn Led, hiệu suất xử lý RhB của hệ này tăng lên đến 93,23% (Hình 3.55b(5)).

Như vậy có thể thấy rằng, chất xúc tác (ZnFe_2O_4), ánh sáng đèn Led, chất oxi hóa (H_2O_2) đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy RhB. Nghiên cứu của nhiều tác giả đã chỉ ra rằng, khi trong hệ có mặt đồng thời ferrite, H_2O_2 và được chiếu sáng, ngoài phản ứng quang xúc tác thông thường còn có phản ứng Fenton dị thể [103,87,12]. Cụ thể như sau:



Các ion sắt trên bề mặt ferrite phản ứng với H_2O_2 tạo ra các gốc tự do theo các phương trình sau:



Trong quá trình này, các gốc tự do được tạo ra liên tục, do đó hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ của hệ ferrite/ H_2O_2 /LED được cải thiện. Khi ZnFe_2O_4 được đưa lên chất nền là bentonite, hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu này được tăng

cường đáng kể. Nguyên nhân là do nhờ có bentonite, sự hấp phụ chất hữu cơ trên bề mặt vật liệu tăng [85,86]. Mặt khác, trong vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ đã có sự giảm rõ ràng về sự kết tụ, tăng sự phân tán của các hạt ZnFe_2O_4 trên bề mặt bentonite, làm giảm kích thước hạt của vật liệu. Do đó diện tích tiếp xúc của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ tăng so với ZnFe_2O_4 tinh khiết.

Bảng 3.26. Hiệu suất xử lý RhB theo thời gian của các mẫu khi không chiếu sáng

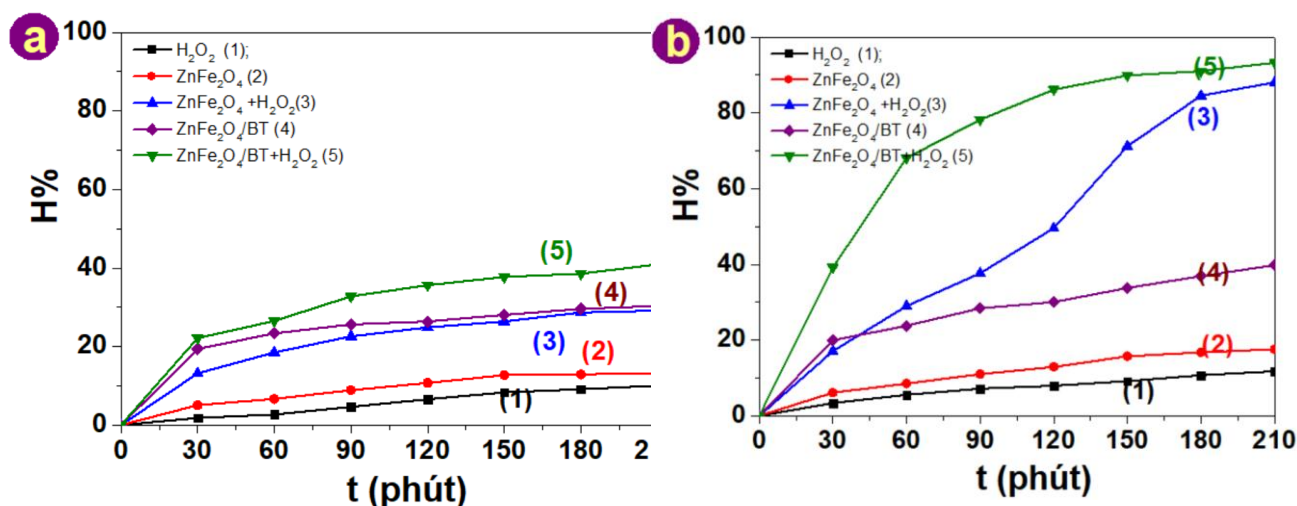
	H_2O_2			ZnFe_2O_4		
t (phút)	Abs	$C_t(\text{mg/l})$	H(%)	Abs	$C_t(\text{mg/l})$	H(%)
0	1,6780	9,63	0	1,6780	9,63	0
30	1,6487	9,46	1,80	1,5952	9,14	5,08
60	1,6344	9,38	2,68	1,5695	8,99	6,66
90	1,6024	9,19	4,64	1,5332	8,78	8,89
120	1,5713	9,00	6,55	1,5028	8,60	10,76
150	1,5423	8,83	8,33	1,4708	8,41	12,72
180	1,5294	8,75	9,12	1,4676	8,39	12,92
210	1,5148	8,67	10,02	1,4630	8,36	13,20
	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$			$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$		
t (phút)	Abs	$C_t(\text{mg/l})$	H(%)	Abs	$C_t(\text{mg/l})$	H(%)
0	1,6780	9,63	0	1,678	9,63	0
30	1,4633	8,36	13,18	1,3621	7,77	19,39
60	1,3771	7,85	18,47	1,2979	7,39	23,34
90	1,3102	7,46	22,58	1,2607	7,17	25,62
120	1,2730	7,24	24,86	1,2484	7,09	26,38
150	1,2483	7,09	26,38	1,2209	6,93	28,06
180	1,2111	6,87	28,67	1,1962	6,78	29,58
210	1,2036	6,83	29,13	1,1839	6,71	30,34
	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT} + \text{H}_2\text{O}_2$					
t (phút)	Abs	$C_t(\text{mg/l})$	H(%)			
0	1,6780	9,63	0			
30	1,3174	7,50	22,14			
60	1,2466	7,08	26,49			

90	1,1441	6,48	32,78			
120	1,0975	6,20	35,64			
150	1,0633	6,00	37,74			
180	1,0499	5,92	38,56			
210	1,0115	5,69	40,92			

Bảng 3.27. Hiệu suất xử lý RhB theo thời gian của các mẫu khi được chiếu đèn LED

	H₂O₂			ZnFe₂O₄		
t (phút)	Abs	C_t(mg/l)	H(%)	Abs	C_t(mg/l)	H(%)
0	1,6790	9,64	0	1,679	9,64	0
30	1,6235	9,31	3,41	1,5795	9,05	6,10
60	1,5887	9,11	5,54	1,5402	8,82	8,52
90	1,5615	8,94	7,21	1,4996	8,58	11,01
120	1,5491	8,87	7,97	1,4684	8,39	12,92
150	1,5292	8,75	9,19	1,4226	8,12	15,73
180	1,5036	8,60	10,76	1,4059	8,02	16,76
210	1,4872	8,51	11,77	1,3923	7,94	17,59
	ZnFe₂O₄ + H₂O₂			ZnFe₂O₄/BT		
t (phút)	Abs	C_t(mg/l)	H(%)	Abs	C_t(mg/l)	H(%)
0	1,6790	9,64	0	1,6790	9,64	0
30	1,4007	7,99	17,08	1,3537	7,72	19,96
60	1,2065	6,85	28,99	1,2911	7,35	23,80
90	1,0657	6,01	37,63	1,2161	6,90	28,40
120	0,8715	4,86	49,55	1,1894	6,74	30,04
150	0,5185	2,78	71,20	1,1288	6,39	33,76
180	0,3014	1,49	84,53	1,0776	6,08	36,89
210	0,2439	1,15	88,05	1,0303	5,80	39,80
	ZnFe₂O₄/BT+ H₂O₂					
t (phút)	Abs	C_t(mg/l)	H(%)			
0	1,6790	9,64	0			
30	1,0404	5,86	39,18			
60	0,5697	3,08	68,06			
90	0,4048	2,10	78,18			
120	0,2749	1,33	86,15			

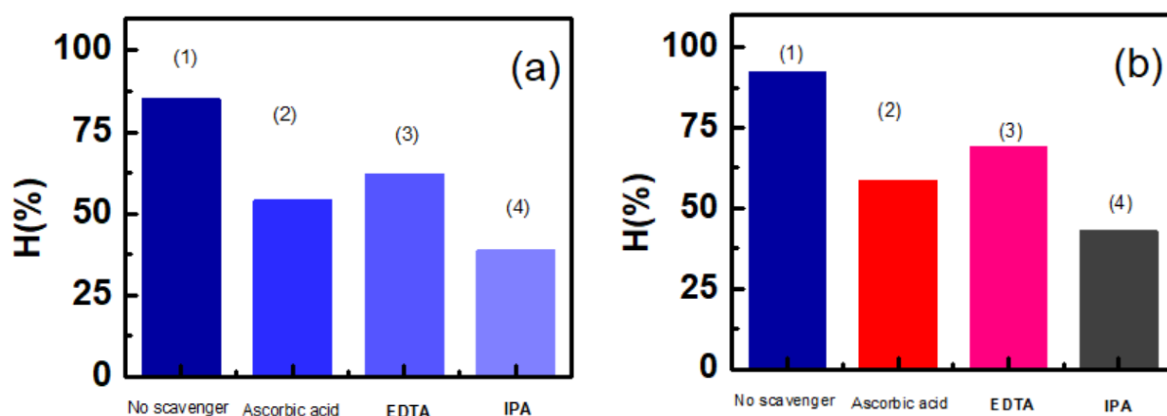
150	0,2140	0,97	89,89			
180	0,1954	0,86	91,03			
210	0,1596	0,65	93,23			



Hình 3.55. Sự phụ thuộc của hiệu suất (%H) xử lý RhB theo thời gian của hệ không chiếu sáng (a) và chiếu sáng (b) khi có mặt H_2O_2 (1), $ZnFe_2O_4$ (2), $ZnFe_2O_4 + H_2O_2$ (3), $ZnFe_2O_4/BT$ (4) và $ZnFe_2O_4/BT + H_2O_2$ (5)

3.3.3. Ảnh hưởng của chất ức chế

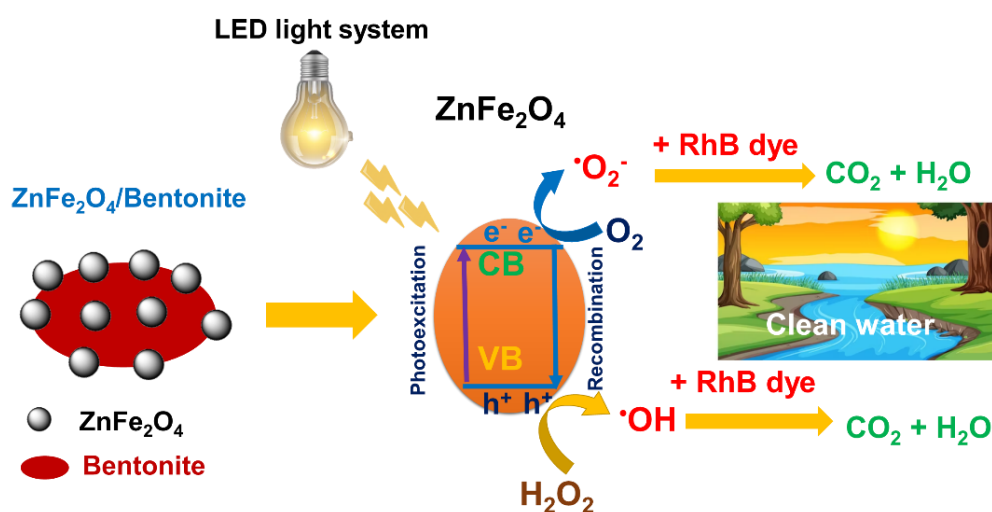
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các gốc tự do $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ và h^+ trong hệ $ZnFe_2O_4/H_2O_2/LED$ và $ZnFe_2O_4/BT/H_2O_2/LED$ được đưa ra ở Hình 3.56. Hình 3.56a cho thấy, hiệu suất phân hủy RhB của hệ $ZnFe_2O_4/H_2O_2/LED$ giảm từ 85,15% đến 54,09% (ascorbic acid), 62,08% (EDTA) và 38,71% (IPA). Hiệu suất phân hủy RhB của hệ $ZnFe_2O_4/BT/H_2O_2/LED$ (Hình 3.56b) cũng giảm mạnh theo trật tự sau: Không có chất ức chế (92,23%) > có EDTA (68,9%) > có ascorbic acid (58,49%) > có IPA (42,96%). Điều này cho thấy, các gốc tự do $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ và h^+ đều đóng vai trò quan trọng trong quá trình quang xúc tác của các hệ $ZnFe_2O_4/H_2O_2/LED$ và $ZnFe_2O_4/BT/H_2O_2/LED$. Ảnh hưởng của các gốc tự do đến hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ đã được đưa ra trong nghiên cứu của một số tác giả đối với hệ vật liệu $MnFe_2O_4/Bentonite$ [88] và $NiFe_2O_4/Bentonite$ [88], $ZnFe_2O_4/Bentonite$ [109].



Hình 3.56. Hiệu suất phân hủy RhB của hệ ZnFe₂O₄ (a) và ZnFe₂O₄/BT (b) khi không có chất ức chế (1), có Ascorbic acid (2), EDTA (3) và IPA (4).

Điều kiện phản ứng: [RhB] = 10,0 mg/L, [ZnFe₂O₄] = 1,0 g/L, [ZnFe₂O₄/BT] = 1,0 g/L, [H₂O₂] = 0,1M, pH = 7, t = 25 ± 1 °C, thời gian chiếu sáng là 210 phút.

Dựa trên các kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi đưa ra sơ đồ cơ chế quang xúc tác phân hủy RhB của hệ ZnFe₂O₄/BT/H₂O₂/LED ở Hình 3.57.



Hình 3.57. Sơ đồ cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB của hệ ZnFe₂O₄/BT/H₂O₂/LED

Hiệu suất quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ của một số vật liệu composite được đưa ra ở Bảng 3.28. Kết quả so sánh cho thấy, vật liệu ZnFe₂O₄/BT là chất xúc tác có hiệu quả trong phân hủy hợp chất hữu cơ ô nhiễm như RhB dưới ánh sáng vùng nhìn thấy.

Bảng 3.28. Hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ của một số vật liệu composite chứa ferrite

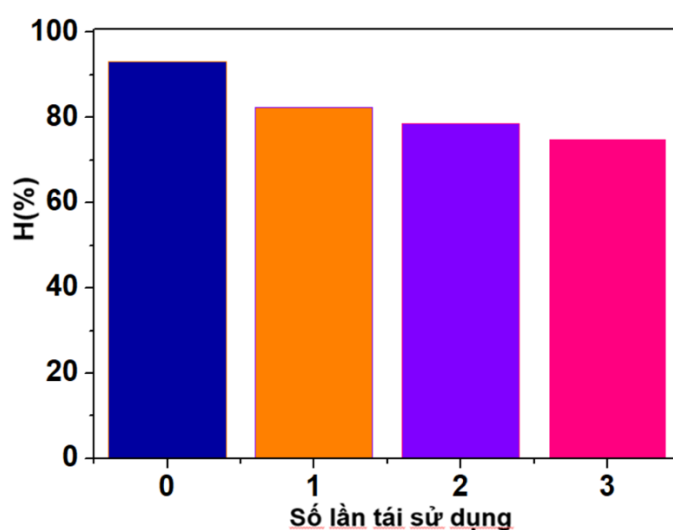
STT	Vật liệu	Chất ô nhiễm	Điều kiện thực nghiệm	Nguồn sáng	H (%)	TLTK
1	ZnFe ₂ O ₄ /Na-bentonite	Rhodamine B	RhB 10 mg/L, nồng độ chất xúc tác 1,0 g/L, 120 phút	Đèn Xenon, 350 W (λ =400 nm)	94,2	[109]
2	Pd/ZnFe ₂ O ₄ /g-C ₃ N ₄	Rhodamine B	RhB 10 mg/L, nồng độ chất xúc tác 0,2 g/L, 60 phút	đèn Xenon 300 W (λ > 420 nm)	93,0	[36]
3	ZnFe ₂ O ₄ /Fe ₂ O ₃ /Bi ₂ WO ₆	Rhodamine B	RhB 10 mg/L, nồng độ chất xúc tác 1 g/L, 120 phút	Đèn Xenon 500 W, (λ > 420 nm)	76,9	[42]
4	N-TiO ₂ /ZnFe ₂ O ₄	Rhodamine B	RhB 5 mg/L, nồng độ chất xúc tác 0,4 g/L, 240 phút	Đèn thủy ngân 500 W, (λ > 420 nm)	92	[106]
5	Bi ₂ WO ₆ /ZnFe ₂ O ₄	Rhodamine B	RhB 5 μ M , nồng độ chất xúc tác 0,3g/L, 300 phút	Đèn Xenon 150 W	98	[100]
6	ZnFe ₂ O ₄ /BT	Rhodamine B	RhB 10 mg/L , nồng độ chất xúc tác 1g/L, 300 phút	180 Đèn Led 30 W (λ >420 nm)	92,23	Nghiên cứu này

3.3.4. Nghiên cứu khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu

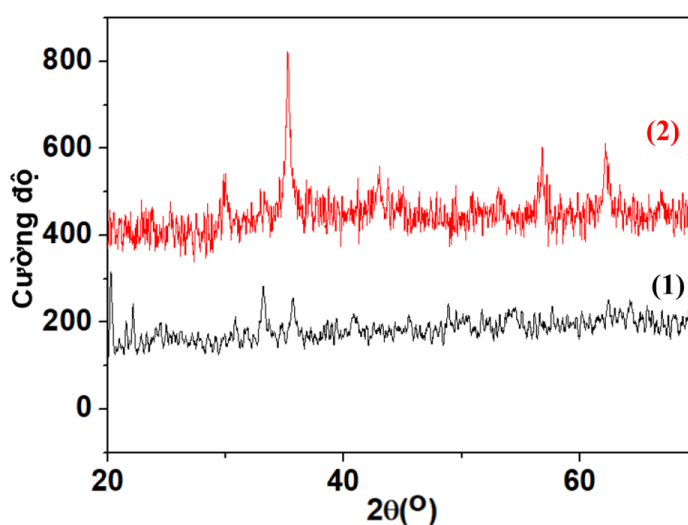
Hiệu suất phân hủy RhB sau 03 lần tái sử dụng của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ được đưa ra ở Hình 3.58.

Sau ba lần tái sử dụng, hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ giảm từ 93,23% đến 75,0%.

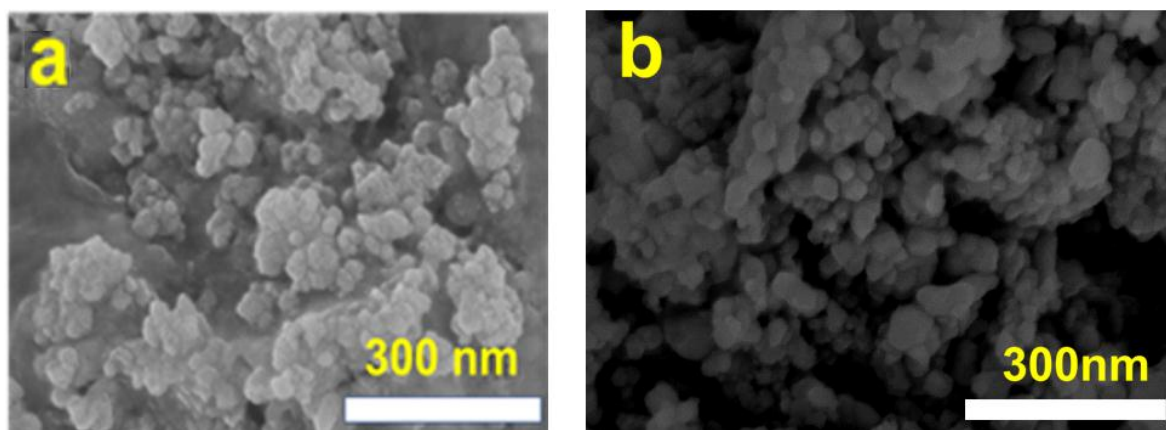
Bề mặt và thành phần pha của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ hầu như không thay đổi (Hình 3.59). Điều này chứng tỏ rằng, các vật liệu có độ bền cao, có khả năng ứng dụng trong thực tế để xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm.



Hình 3.58. Hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ sau 3 lần tái sử dụng



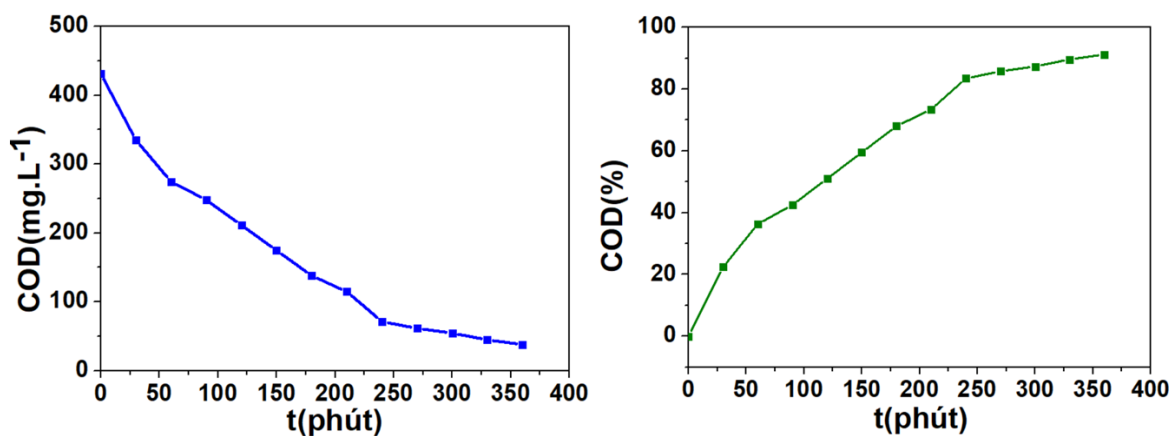
Hình 3.59. Giải đồ XRD của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ trước (1) và sau 3 lần tái sử dụng (2)



Hình 3.60. Ảnh hiển vi điện tử quét SEM

của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ trước (a) và sau 3 lần tái sử dụng (b)

3.3.5. Thử nghiệm xử lý nước thải dệt nhuộm của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$



Hình 3.61. Sự thay đổi giá trị COD và độ khoáng hóa của nước thải theo thời gian chiếu sáng khi có mặt $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$.

Bảng 3.29. Độ khoáng hóa mẫu nước thải dệt nhuộm khi có mặt vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ sau 360 phút chiếu sáng

Thời gian	COD (%)
0	0,00
30	22,41
60	36,32
90	42,50
120	51,00
150	59,51

180	68,01
210	73,42
240	83,46
270	85,78
300	87,33
330	89,64
360	91,19

Kết quả cho thấy mẫu vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ làm giảm giá trị COD mạnh. Sau 360 phút chiếu sáng với sự có mặt của H_2O_2 , chỉ số COD của hệ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ giảm 91,19 % (từ 431,33 mg/L đến 38 mg/L. Đa số các phân tử RhB có vòng thơm được khoáng hóa thành các phân tử nhỏ hơn. Sau đó là quá trình phân hủy RhB hoàn toàn thành các chất ít độc hại hơn.

KẾT LUẬN

1. Dựa trên các kết quả nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng tới sự tạo pha và kích thước tinh thể của hệ spinel ferrite MFe_2O_4 ($M=Zn, Co, Ni$): Nhiệt độ nung, tỉ lệ mol KL/ure, thời gian nung, pH đã xác định được điều kiện thích hợp để tổng hợp các hệ spinel đơn pha ferrite MFe_2O_4 ($M=Zn, Co, Ni$), có kích thước tinh thể nhỏ là tỉ lệ mol $M/U=1/2$, pH tạo mẫu bằng 3, nhiệt độ nung $500^\circ C$, thời gian nung là 3 giờ đối với $ZnFe_2O_4$, thời gian nung là 2 giờ đối với mẫu $CoFe_2O_4, NiFe_2O_4$.

2. Đã tổng hợp thành công 03 hệ ferrite $ZnFe_2O_4, CoFe_2O_4, NiFe_2O_4$, 09 mẫu vật liệu ferrite pha tạp ion La^{3+}, Nd^{3+} của ba hệ là $ZnLa_xFe_{2-x}O_4, ZnNd_xFe_{2-x}O_4, CoNd_xFe_{2-x}O_4$ với $x = 0,01 \div 0,05$ và mẫu vật liệu $ZnFe_2O_4/BT$. Đã nghiên cứu được các đặc trưng về thành phần pha, hình thái học, diện tích bề mặt riêng, năng lượng vùng cấm của các hệ vật liệu tổng hợp được.

3. Đã nghiên cứu được tính chất quang xúc tác phân hủy RhB của các hệ vật liệu. Đã khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố như nhiệt độ nung, tỉ lệ mol M/U , khối lượng vật liệu, H_2O_2 đến hiệu suất quang xúc tác.

Sau 270 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy của RhB đã tăng từ 63,75% (với mẫu có tỉ lệ mol $M/U=3/1$) lên 94,66% (với mẫu có tỉ lệ mol $M/U=1/2$) đối với hệ xúc tác $NiFe_2O_4$.

Sau 270 phút chiếu sáng hiệu suất phân hủy RhB khi có mặt của H_2O_2 và $CoFe_2O_4$ cao nhất là 90,6 % đối với mẫu $CoFe_2O_4$ được nung ở $500^\circ C$ đối với hệ xúc tác $CoFe_2O_4$.

Khi được pha tạp các ion đất hiếm là La^{3+}, Nd^{3+} hiệu suất phân hủy RhB của các ferrite tăng: mẫu vật liệu $ZnFe_2O_4$ pha tạp La^{3+} tăng từ 73,04% đến 86,3% sau 240 phút, $ZnFe_2O_4$ pha tạp Nd^{3+} tăng đến 95,46% sau 210 phút, $CoFe_2O_4$ pha tạp Nd^{3+} tăng từ 71,7% đến 94,7% sau 180 phút.

4. Bước đầu đã đề xuất được cơ chế của phản ứng quang xúc tác phân hủy. Kết quả cho thấy tác nhân $\cdot OH$ đóng vai trò chính trong quá trình phân hủy RhB của hệ $ZnLa_{0,05}Fe_{1,95}O_4$. Đối với hệ $CoNd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ tác nhân $\cdot OH, \cdot O_2^-$ và h^+ đều đóng

vai trò chính trong quá trình phân hủy RhB.

Sau 4 lần sử dụng thì hiệu suất quang xúc tác của vật liệu vẫn đạt trên 70%. Sau ba lần tái sử dụng, hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ giảm từ 98,01% đến 70,0%; của $\text{ZnNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ giảm từ 96,0% đến 72,02%, của $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ giảm từ 94,03% đến 78,01%, của $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ giảm từ 93,23% đến 75,0%.

5. Bước đầu thử nghiệm xử lý nước thải dệt nhuộm chiếu cói tỉnh Thái Bình sử dụng các mẫu vật liệu $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$. Sau 360 phút chiếu sáng với sự có mặt của H_2O_2 , chỉ số COD của hệ $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ giảm 88,67% (từ 364,67 mg/L đến 41,33 mg/L), của hệ $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ giảm 89,61% (từ 394,7 mg/L đến 41,0 mg/L), của $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ giảm 91,19 % (từ 431,33 mg/L đến 38 mg/L).

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

[1]. **Nguyễn Thị Thúy Hằng**, Lê Hữu Thiềng, Nguyễn Thị Tố Loan (2018), “Nghiên cứu tổng hợp oxit nano ZnFe_2O_4 bằng phương pháp đốt cháy sử dụng tác nhân ure”, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, tr 83-88.

[2]. **Nguyễn Thị Thúy Hằng**, Nguyễn Thị Tố Loan, Lê Hữu Thiềng, Hoàng Thị Châm, Trần Thị Hồng Nhung (2018), “Tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác của nano spinel NiFe_2O_4 ”, *Tạp chí Hóa học*, 56(6E2), tr 109-113.

[3]. **Nguyễn Thị Thúy Hằng**, Nguyễn Thị Tố Loan, Lê Hữu Thiềng, Nguyễn Quang Hải (2019), “Tổng hợp và khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy Rhodamine B của nano spinel ZnFe_2O_4 ”, *Tạp chí Hóa học*, tr.159-163.

[4]. Nguyen Thi To Loan, Nguyen Thi Hien Lan, **Nguyen Thi Thuy Hang**, Nguyen Quang Hai , Duong Thi Tu Anh, Vu Thi Hau, Lam Van Tan and Thuan Van Tran (2019), “ CoFe_2O_4 Nanomaterials: Effect of Annealing Temperature on Characterization, Magnetic, Photocatalytic, and Photo-Fenton Properties”, *Processes*, 7, 885; doi:10.3390/pr7120885.

[5]. Loan T. T. Nguyen, Lan T.H. Nguyen, **N.T.T.Hang**, Nguyen Quang Hai, Vu Thi Hau, Duy Trinh Nguyen, Dao Thi To Uyen (2019), “Influence of Fuel on Structure, Morphology, Magnetic Properties and Photocatalytic Activity of NiFe_2O_4 Nanoparticles”, *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 31, No. 12, 2865-2870; <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.22256>.

[6]. Loan T. T. Nguyen , **Hang T. T. Nguyen**, Thieng H. Le , Lan T. H. Nguyen , Hai Q. Nguyen, Thanh T. H. Pham, Nguyen D. Bui, Ngan T. K. Tran , Duyen Thi Cam Nguyen, Tan Van Lam, Thuan Van Tran (2021), “Enhanced Photocatalytic Activity of Spherical Nd^{3+} Substituted ZnFe_2O_4 Nanoparticles”, *Materials*, 14, 2054. <https://doi.org/10.3390/ma14082054>.

[7]. Loan T.T.Nguyen, **Hang T.T.Nguyen**, Lan T.H.Nguyen, Anh T.T.Duong, Hai Q.Nguyen. Nguyen D.Bui, Viet T.M.Ngo, Duyen Thi Cam Nguyen, Thuan Van

Tran (2022), “Toward enhanced visible-light photocatalytic dye degradation and reusability of La^{3+} substituted ZnFe_2O_4 nanostructures”, *Environmental Research* 214, 114130, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114130>.

[8]. Loan T. T. Nguyen, **Hang T. T. Nguyen**, Lan T. H. Nguyen, Anh T. T. Duong, Hai Q. Nguyen, Viet T. M. Ngo, Nhung V. Vu, Duyen Thi Cam Nguyen, Thuan Van Tran (2023), “Efficient and recyclable Nd^{3+} -doped CoFe_2O_4 for boosted visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B dye”, *RSC Advances*, 13, 10650–10656, DOI: 10.1039/d3ra00971h.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

TIẾNG VIỆT

1. Vũ Đăng Độ (2001), *“Các phương pháp vật lý trong hóa học”*, Nhà xuất bản Giáo dục.
2. Trần Tứ Hiếu (2003), *Phân tích trắc quang phổ hấp thụ UV – Vis*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
3. Nguyễn Thị Tô Loan (2011), *“Nghiên cứu chế tạo một số nano oxit của sắt, mangan và khả năng hấp phụ asen, sắt, mangan trong nước sinh hoạt”*, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
4. Nguyễn Thị Tô Loan, Nguyễn Thị Quyên (2017), *“Nghiên cứu tổng hợp oxit nano CuFe_2O_4 bằng phương pháp đốt cháy gel”*, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học* - Tập 22, số 3.
5. Hồ Thị Nga, Trần Văn Nhân (2005), *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
6. Nguyễn Đức Nghĩa (2007), *Hóa học nano - Công nghệ nền và vật liệu nguồn*, Nhà xuất bản khoa học Tự nhiên và Công nghệ.
7. Nguyễn Trọng Nghĩa (2011), *“Điều chế sét hữu cơ từ khoáng bentonite Bình Thuận và khảo sát khả năng ứng dụng chúng”*, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG- Hà Nội.
8. Nguyễn Tiến Tài (1997), *Giáo trình phân tích nhiệt*, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội.
9. Nguyễn Anh Tiến, Hoàng Thị Tuyết (2015), *“Tổng hợp, cấu trúc và từ tính của vật liệu nano CoFe_2O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa”*, *Tạp chí Hóa học*, 53(4), 441- 444.
10. Phạm Văn Tường (2007), *Vật liệu vô cơ*, Nhà xuất bản Đại học quốc gia Hà Nội.
11. Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung (2006), *Các quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải - Cơ sở khoa học và ứng dụng*, Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật.

TIẾNG ANH

12. Abul Kalam, Abdullah G. Al-Sehemi, Mohammed Assiri, Gaohui Du, Tokeer Ahmad, Irfan Ahmad, M. Pannipara (2018), “Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H_2O_2 /visible light”, *Results in Physics* 8, 1046-1053.
13. Andrew R. Barron (2011), *Physical Methods in Inorganic and Nano Chemistry*, Rice University, Houston, Texas.
14. A.G. Khaledi, S. Afshar, H.S. Jahromi (2012), “Improving ZnAl_2O_4 structure by using chelating agents”, *Materials Chemistry and Physics*, 135, pp 855-862.
15. Alastair Marsh, Andrew Heath, Pascaline Patureau, Mark Evernden, Pete Walker (2018), “Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals”, *Applied Clay Science*, 166, 250-261.
16. Ali Malekia, Nazanin Hosseinib, AliReza Taherizadeh (2018), “Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the glycine-nitrate process”, *Ceramics International*, 44, Pages 8576-8581.
17. Apparao R. Chavan, Jitendra S. Kounsalye, Rahul R. Chilwar, Swati B. Kale, K.M. Jadhav (2018), Cu^{2+} substituted NiFe_2O_4 thin films via spray pyrolysis technique and their high-frequency devices application, *Journal of Alloys and Compounds*, 769, 1132-1145.
18. Aparna Nadumane, Krushitha Shetty, K.S. Anantharaju, H.P. Nagaswarupa, Dinesh Rangappa, Y.S. Vidya, H. Nagabhushana, S.C. Prashantha (2019), “Sunlight photocatalytic performance of Mg-doped nickel ferrite synthesized by a green sol-gel route”, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, Volume 4, Issue 1, Pages 89-100.
19. Aruljothi, C, Manivel, P. & Vasuki, T (2022), “Reduced graphene oxide wrapped ZnFe_2O_4 nanospheres as selective magnetically recyclable photocatalysts under visible light irradiation”, *Carbon Letters*, 32, 1703–1714.
20. A. Manohar, K. Chintagumpala and K. H. Kim, J. Mater. Sci.: Mater. Electron (2021), 32, 8778–8787.

21. B. Naik, H.B, Nagaraju, G, Viswanath, R. and Rashmi, S.K (2017), “Synthesis of visible light active Gd^{3+} - substituted $ZnFe_2O_4$ nanoparticles for photocatalytic and antibacterial activities”, *The European Physical Journal Plus*, 132(8), 328.
22. B. Pourgolmohammad, S.M. Masoudpanah, M.R. Aboutalebi (2017), “Effect of starting solution acidity on the characteristics of $CoFe_2O_4$ powders prepared by solution combustion synthesis”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 424, pp 352-358.
23. B. Pourgolmohammad, S.M. Masoudpanah, M.R. Aboutalebi (2017), “Synthesis of $CoFe_2O_4$ powders with high surface area by solution combustion method: Effect of fuel content and cobalt precursor”, *Ceramics International* 43, 3797–3803.
24. Cai-Hong Chen, Yan-Hui Liang, Wei-De Zhang (2010), “ $ZnFe_2O_4$ /MWCNTs composite with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation”, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 501, Issue 1, Pages 168-172.
25. Casbeer, E.; Sharma, V.K.; Li, X.-Z (2012), “Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review”, *Sep. Purif. Technol*, 87, 1–14.
26. Choudhary, S. Hasina, D. Saini, M. Ranjan, M. Mohapatra, S. (2022), “Facile synthesis, morphological, structural, photocatalytic and optical properties of $ZnFe_2O_4$ -ZnO hybrid nanostructures”, *J. Alloys Compd*, 895, 162723.
27. Debika Gogoi, Priyanka Makkar and Narendra Nath Ghosh (2021), “Solar Light-Irradiated Photocatalytic Degradation of Model Dyes and Industrial Dyes by a Magnetic $CoFe_2O_4$ - gC_3N_4 S-Scheme Heterojunction Photocatalyst”, *ACS Omega*, 1, 6, 7, 4831-4841
28. Erik Casbeer, Virender K. Sharma, Xiang-Zhong Li (2012), “Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review”, *Separation and Purification Technology*, 87, 1-14.
29. E. Ranjith Kumar, R. Jayaprakash, J. Chandrasekaran (2013), “Effect of fuel ratio and the impact of annealing temperature on particle size, magnetic and

- dielectric properties of manganese substituted CuFe_2O_4 nanoparticles”, *Superlattices and Microstructures*, Volume 64, Pages 343-353.
30. Fabricio Ravanello Mariosi, Janio Venturini, Alexandre da Cas Viegas, Carlos Perez Bergmann (2020), “Lanthanum-doped spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles for environmental applications”, *Ceramics International*, 46(3), 2772-2779.
 31. Fa-tang Li, Ye Zhao, Ying Liu, Ying-juan Hao, Rui-hong Liu, Di-shun Zhao (2011), “Solution combustion synthesis and visible light-induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline MgAl_2O_4 nanopowders”, *Chemical Engineering Journal*, 173, 750 -759.
 32. F. Mansour, O.M. Hemeda, S.I. El-Dek (2016), “Augmenting the catalytic activity of CoFe_2O_4 by substituting rare earth cations into the spinel structure”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 420, 7–18.
 33. F.T.Alshori, A. A. Alswat and R. S. Salama, Heliyon (2022), 8, e09652.
 34. G. Padmapriya, A. Manikandan, V. Krishnasamy, Saravana Kumar Jaganathan, S. Arul Antony (2016), “Spinel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) nano-photocatalysts: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue dye”, *Journal of Molecular Structure*, 1119, 39-47.
 35. Harish, K.N. Bhojya Naik, H.S, Prashanth Kumar, P.N. Viswanath (2013), “Optical and photocatalytic properties of solar light active Nd-substituted Ni ferrite catalysts: For environmental protection”, *ACS Sustain. Chem. Eng*, 1, 1143–1153.
 36. Huoli Zhang, Changxin Zhu, Guanghui Zhang, Man Li, Qingjie Tang, Jianliang Cao (2020), “Palladium modified $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite as an efficiently magnetic recycling photocatalyst”, *Journal of Solid State Chemistry*, 288, 121389, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121389>.
 37. J. Mantilla *et al* (2018), “ Washing effect on the structural and magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized by chemical sol-gel method”, *Mater. Chem. Phys*, 213, 295-304.

38. Joshi, S.Kumar, M. Pandey, H. Singh, M. Pal (2018), “Structural, magnetic and dielectric properties of Gd^{3+} substituted $NiFe_2O_4$ nanoparticles”, *J. Alloys Compd*, 768, 287-297.
39. Jun Wang, Yongxing Chen (2022), “Simple synthesis of conjugated polyvinyl alcohol derivative-modified $ZnFe_2O_4$ nanoparticles with higher photocatalytic efficiency”, *Powder Technology*, 402, 117360, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117360> .
40. J. Y. Patil, D. Y. Nadargi, J. L. Gurav, I. S. Mulla, and S. S. Suryavanshi (2014), “Synthesis of glycine combusted $NiFe_2O_4$ spinel ferrite: A highly versatile gas sensor”, *Mater. Lett*, 124, 144-147.
41. J. Zhao, X. Guo, Q. He, Q. Song, F. Wu, C. Zhang (2020), “Solvothermal synthesis of $InNbO_4$ cubes for efficient degradation of pefloxacin”, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 234, 118247.
42. J. Li, Z. Liu, Z. Zhu (2014), “Magnetically separable ternary hybrid of $ZnFe_2O_4$ - Fe_2O_3 - Bi_2WO_6 hollow nanospheres with enhanced visible photocatalytic property”, *Appl. Surf. Sci.* 320,146–153.
43. J. He, Y. Cheng, T. Wang, D. Feng, L. Zheng, D. Shao, W. Wang, W. Wang, F. Lu, H. Dong, R. Zheng, H. Liu (2018), “Enhanced photocatalytic performances and magnetic recovery capacity of visible-light-driven Z-scheme $ZnFe_2O_4/AgBr/Ag$ photocatalyst”, *Appl. Surf. Sci.* 440 99–106.
44. K. C. Das, S. S. Dhar, D. G. Thakurata and J. Das, *J. Cleaner Prod.*, (2021), 290, 125172.
45. 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.
46. Kebede Keterew Kefeni, Bhekie B. Mamba (2020), “Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review”, *Sustainable Materials and Technologies*, 23, e00140.

47. Korkmaz, N. Taskhandid M. Sertkol, Sagar E. Shirsath, İ. Ercan , B. Özçelik (2019), “Sonochemical synthesis of Eu^{3+} substituted CoFe_2O_4 nanoparticles and their structural, optical and magnetic properties”. *Ultrason. Sonochem*, 58, 104621.
48. Krushitha Shetty, L. Renuka, H.P. Nagaswarupab, H. Nagabhushanac, K.S. Anantharajud, Dinesh Rangappa, S.C. Prashantha, K. Ashwini (2017), “ A comparative study on CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : Morphology, Impedance and Photocatalytic studies ”, *Materials Today: Proceeding*, 4, 11806–11815.
49. Kumar, E.R. Jayaprakash, R. Kumar (2014), “Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of manganese substituted NiFe_2O_4 nanoparticles”, *Mater. Sci. Semicond. Process*, 17, 173–177.
50. K. R. Sanadi, K. C. Rathod, M. L. Gaur, R. R. Powar, V. G. Parale, R. S. Patil, S. H. Burungale and A. V. Mali, *Bull. Mater. Sci* (2021), 44, 265.
51. L. Li, C.G. Niu, H. Guo, J. Wang, M. Ruan, L. Zhang, C. Liang, H.Y. Liu, Y.Y. Yang (2020), “Efficient degradation of Levofloxacin with magnetically separable $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NCDs}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ Z-scheme heterojunction photocatalyst: Vis-NIR light response ability and mechanism insight”, *Chem. Eng. J.* 383, 123192.
52. L. Jing, Y. Xu, C. Qin, J. Liu, S. Huang, M. He, H. Xu, H. Li (2017), “Visible-light-driven $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation”, *Mater. Res. Bull.* 95 607–615.
53. Li Zhang, Jianhui Yan, Minjie Zhou, Yahui Yang, You-Nian Liu, (2013), “Fabrication and photocatalytic properties of spheres-in-spheres $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ composite hollow microspheres”, *Applied Surface Science* 268 , 237 - 245.
54. Loan T. T. Nguyen, Dai-Viet N.Vo, Lan T. H. Nguyen, Anh T. T. Duong, Hai Q. Nguyen, Nhuong M. Chu, Duyen Thi Cam Nguyen, Thuan Van Tran (2022), “Synthesis, characterization, and application of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{ZnO}$ nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine”, *Environmental Technology & Innovation*, 25, 102130.

55. L. Renukaa, K. S. Anantharajub, S. C. Sharmad, Y.S. Vidyae, H. P. Nagaswarupa, S. C. Prashantha, H. Nagabhushana (2018), “Synthesis of ZnFe_2O_4 Nanoparticle by Combustion and Sol Gel Methods and their Structural, Photoluminescence and Photocatalytic Performance”, *Materials Today: Proceedings* 5, 20819–20826.
56. Lili Yang, Zhe Wang, Bowen Zhai, Yexu Shao, Zhiqiang Zhang, Yunfei Sun, Jinghai Yang (2013), “Magnetic properties of Eu^{3+} lightly doped ZnFe_2O_4 nanoparticles”, *Ceramics International*, 39, 8261–8266.
57. L. Nirumand, S. Farhadi, A. Zabardasti and A. Khataee (2018), “ Synthesis and sonocatalytic performance of a ternary magnetic MIL-101(Cr)/RGO/ ZnFe_2O_4 nanocomposite for degradation of dye pollutants ”, *Ultrason.Sonochem*, 42, 647–658. [https://doi.org/ 10.1016/j.ultsonch.2017.12.033](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.033).
58. Mariosi, F.R.; Venturini, J.; da Cas Viegas, A.; Bergmann, C.P (2020), “Lanthanum-doped spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles for environmental applications”, *Ceram. Int*, 46, 2772–2779.
59. Masoudpanah, S.M. Ebrahimi, S.A.S. Derakhshani, M.Mirkazemi (2014), “Structure and magnetic properties of La substituted ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesized by sol–gel autocombustion method”, *J. Magn. Magn. Mater*, 370, 122–126.
60. M.A. Almessiere, Y. Slimani, A.D. Korkmaz, N. Taskhandi, M. Sertkol, A. Baykal, Sagar E. Shirsath, İ. Ercan, B. Özçelik (2019), “ Sonochemical synthesis of Eu^{3+} substituted CoFe_2O_4 nanoparticles and their structural, optical and magnetic properties”, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 58, 104621.
61. M. Ayisha Sidiqua, V. S. Priya, Nishath Begum & Noor Aman (2023), Synthesis of magnetic ZnFe_2O_4 -reduced graphene oxide nanocomposite photocatalyst for the visible light degradation of cationic textile dyes, *Nanotechnology for Environmental Engineering*, <https://doi.org/10.1007/s41204-022-00304-7>.
62. M. Changmai and M. K. Purkait (2017), “Interaction of fatty acid chain length with NiFe_2O_4 nanoparticles, *Surfaces and Interfaces*”, 8, 45-53.

63. M.F. Hossain, T.C. Paul, M.N.I. Khan, S. Islam, P. Bala (2021), “Magnetic and dielectric properties of ZnFe_2O_4 /nanoclay composites synthesized via sol-gel autocombustion”, *Materials Chemistry and Physics*, 271, 124914.
64. M. Kooti and A. N. Sedeh (2013), “Synthesis and Characterization of NiFe_2O_4 Magnetic Nanoparticles by Combustion Method”, *J. Mater. Sci. Technol*, 29(1), 34-38.
65. M. M. El-Okr, A. Ashery, M. F. Zawrah, A. B. Abou Hammad (2016), “Structural and Magnetic Analysis on Spinel (NiFe_2O_4) Prepared By Sol Gel Process at Different Calcinations Temperatures”, *IOSR Journal of Applied Physics*, 8(3) Ver. II , pp 15-19.
66. M. Sundararajana, V. Sailajab, L. John Kennedy, J. Judith Vijaya (2017), “Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: Kinetics and mechanism”, *Ceramics International*, 43, 540–548.
67. M. Kuang, J. Zhang, W. Wang, J. Chen, R. Liu, S. Xie, J. Wang, Z. Ji (2019), “Synthesis of octahedral-like $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ heterojunction photocatalysts with superior photocatalytic activity”, *Solid State Sci.* 96, 105901.
68. M. Shakil, U. Inayat, M. Ashraf, M. Tanveer, S. S. A. Gillani and A. Dahshan, *Optik*, (2023), 272, 170353.
69. N. Nadeem, M. Zahid, A. Tabasum, A. Mansha, A. Jilani, I. A. Bhatti and H. N. Bhatti, *Mater. Res. Express* (2020), 7, 15519.
70. Ngoan Thi Thao Nguyen , Luan Minh Nguyen, Thuy Thi Thanh Nguyen, Rock KeeY Liew, Duyen Thi Cam Nguyen, Thuan Van Tran, “Recent advances on botanical biosynthesis of nanoparticles for catalytic, water treatment and agricultural applications: A review”, *Science of The Total Environment*, 827, 154160.
71. Ngoan Thi Thao Nguyen, Thuy Thi Thanh Nguyen, Duyen Thi Cam Nguyen, Thuan Van Tran (2023), “Green synthesis of ZnFe_2O_4 nanoparticles using plant extracts and their applications: A review”, *Science of The Total Environment*, 872, 162212. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162212> .

72. Patil, S Fabrício Ravanello Mariosia, Janio Venturinia,b, Alexandre da Cas Viegasc, Carlos Perez Bergmann (2020), “Lanthanum-doped spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles for environmental applications”, *Ceramics International*, 46, 2772–2779.
73. Patil, S.B., Naik, H.B, Nagaraju, G, Viswanath, R. and Rashmi, S.K, (2017), “Synthesis of visible light active Gd^{3+} -substituted ZnFe_2O_4 nanoparticles for photocatalytic and antibacterial activities”, *The European Physical Journal Plus*, 132(8), 328.
74. P. Annie Vinosha, B. Xavier, A. Ashwini, L. Ansel Mely, and S. Jerome Das (2017), “Tailoring the photo-Fenton activity of nickel ferrite nanoparticles synthesized by low-temperature coprecipitation technique”, *Optik*, 137, 244-253.
75. P.D. Patil, S.R. Shingte, V.C. Karade, J.H. Kim, T.D. Dongale, S.H. Mujawar, A.M. Patil, P.B. Patil (2021), “Effect of annealing temperature on morphologies of metal organic framework derived NiFe_2O_4 for supercapacitor application”, *Journal of Energy Storage* 40, 102821.
76. P. Iranmanesh, S. Tabatabai Yazdi, M. Mehran, and S. Saeednia (2018), “Superior magnetic properties of Ni ferrite nanoparticles synthesized by capping agent free one-step coprecipitation route at different pH values”, *J. Magn. Magn. Mater*, 449, 172-179.
77. Qiang Lu, Zhiqiang Wei, Xiaojuan Wu, Shangpan Huang, Meijie Ding, Jinhuan Ma (2021), “Electronic structure and optical properties of spinel structure $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ nanopowders synthesized by sol–gel method, 138582.
78. Rajendran Indhrajothi, Ignacimuthu Prakash, Manne Venkateswarlu and Nallani Satyanarayana (2015), “Lanthanum ion (La^{3+}) substituted CoFe_2O_4 anode material for lithium ion battery applications”, *New Journal of Chemistry*, 39, 4601-4610.
79. Raghvendra Singh Yadav, Jaromir Havlica, Jiri Masilko, Lukas Kalina, Jaromir Wasserbauer, Miroslava Hajdúchová, Vojtěch Enev, Ivo Kuřitka, Zuzana Kožáková (2016), “Impact of Nd^{3+} in CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles on cation

- distribution, structural and magnetic properties”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 399, 109-117, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.09.055>.
- 80.** Rimi Sharma, Sonal Singhal (2013), “Structural, magnetic and electrical properties of zinc doped nickel ferrite and their application in photo catalytic degradation of methylene blue”, *Physica B: Condensed Matter*, 414, 83-90.
 - 81.** Rimi Sharma, S. Bansal and Sonal Singhal (2016), “ Augmenting the catalytic activity of CoFe_2O_4 by substituting rare earth cations into the spinel structure”, *RSC Advances*, 71676-71691.
 - 82.** S. A. Jadhav, M. V. Khedkar, D. D. Andhare, S. B. Gopale and K. M. Jadhav (2021), “Visible light photocatalytic activity of magnetically diluted Ni–Zn spinel ferrite for active degradation of rhodamine B”, *Ceram. Int.* 47, 13980–13993.
 - 83.** Shankar K. Rashmi, Halehatty Seethya Bhojya Naik, Honnalli Jayadevappa, Chittanahalli N. Sudhamani, Sunitha B. Patil, Manjyanaik Madhukara Naik (2017), “Influence of Sm^{3+} ions on structural, optical and solar light driven photocatalytic activity of spinel MnFe_2O_4 nanoparticles”, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 255, Pages 178-192.
 - 84.** Shikun Chen, Daochuan Jiang, Guang Zeng, Haibo Chi, Li Li, Yunxia He, Fei Ke, Juan-Ding Xiao, Sheng Ye (2021), “Dysprosium doped CoFe_2O_4 with enhanced magnetic property and photodegradation activity of methyl orange”, *Materials Letters*, 284, 128966.
 - 85.** Sourav Gautam, Pooja Shandilya, Bhanu Priya, Virender Pratap Singh, Pankaj Raizada, Radheshyam Rai, M.A. Valente, Pardeep Singhb (2017), “Superparamagnetic MnFe_2O_4 dispersed over graphitic carbon sand composite and bentonite as magnetically recoverable photocatalyst for antibiotic mineralization”, *Separation and Purification Technology*, 172, 498-511. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.006>.
 - 86.** Sourav Gautam, Pooja Shandilya, Virender Pratap Singh, Pankaj Raizada, Pardeep Singh (2016), “Solar photocatalytic mineralization of antibiotics

- using magnetically separable NiFe_2O_4 supported onto graphene sand composite and bentonite”, *Journal of Water Process Engineering*, 14, 86-100. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2016.10.008>.
- 87.** Soliu O. Ganiyu, Minghua Zhou, Carlos A. Martínez-Huitle (2018), “Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 103-129, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>.
 - 88.** Sourav Gautam, Pooja Shandilya, Bhanu Priya, Virender Pratap Singh, Pankaj Raizada, Radheshyam Rai, M.A. Valente, Pardeep Singh (2017), “Superparamagnetic MnFe_2O_4 dispersed over graphitic carbon sand composite and bentonite as magnetically recoverable photocatalyst for antibiotic mineralization”, *Separation and Purification Technology*, 172, 498-511. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.006>.
 - 89.** Shou-Qing Liu, Lian-Rong Feng, Nan Xu, Zhi-Gang Chen, Xiao-Mei Wang (2012), “Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid”, *Chemical Engineering Journal* 203, 432–439.
 - 90.** S.M. Masoudpanah, S.A. Seyyed Ebrahimi, M. Derakhshani, S.M. Mirkazemi (2014), “Structure and magnetic properties of La substituted ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesized by sol–gel autocombustion method”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 370, 122–126.
 - 91.** Smanonmani T.Santhi, T.Smitha (2010), “Removal of Methyl Orange from Solutions using Yam Leaf Fibers”, *Chemical Engineering Research Bulletin* 14.
 - 92.** S. A. Jadhav, M. V. Khedkar, D. D. Andhare, S. B. Gopale and K. M. Jadhav, *Ceram. Int.*, (2021), 47, 13980–13993.
 - 93.** Shipra Choudhary, Aditi Bisht, Satyabrata Mohapatra (2021), “Microwave-assisted synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ ternary hybrid nanostructures for photocatalytic applications”, *Ceram. Int.*, 47, 3833–3841.

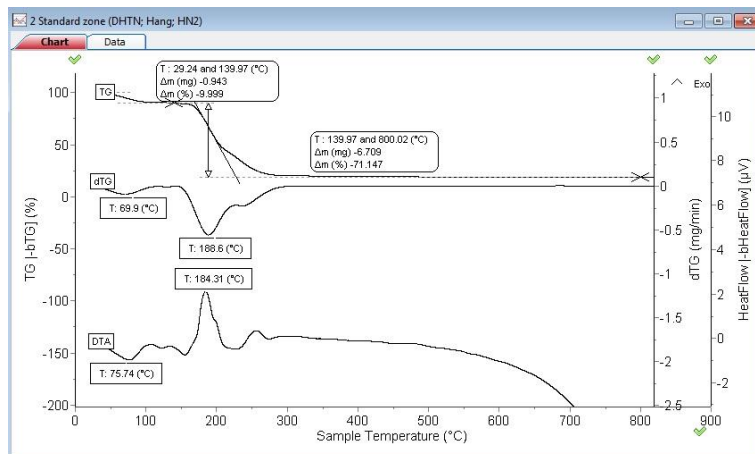
94. Shipra Choudhary , Dilruba Hasina , Mahesh Saini , Mukesh Ranjan , Satyabrata Mohapatra (2022), “Facile synthesis, morphological, structural, photocatalytic and optical properties of ZnFe_2O_4 -ZnO hybrid nanostructures”, *Journal of Alloys and Compounds*, 895, 162723.
95. S. Kumari, N. Dhanda, A. Thakur, V. Gupta, S. Singh, R. Kumar, S. Hameed and P. Thakur, *Ceram. Int* (2023), 49(8), 12469-12480.
96. Tsvetomila Lazarova, Milena Georgieva, Dimitar Tzankov, Dimitrinka Voykova, Lyubomir Aleksandrov, Zara Cherkezova-Zheleva, Daniela Kovacheva (2017), “Influence of the type of fuel used for the solution combustion synthesis on the structure, morphology and magnetic properties of nanosized NiFe_2O_4 ”, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 700, Pages 272-283.
97. Ugeda, M., Bradley, A., Shi, SF. *et al* (2014), “Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor”, *Nature Mater* 13, 1091–1095. <https://doi.org/10.1038/nmat4061>.
98. V. Mahdikhah, S. Saadatkia, S. Sheibani, A. Ataie (2020), “Outstanding photocatalytic activity of CoFe_2O_4 /rGO nanocomposite in degradation of organic dyes”, *Opt. Mater.* 108, 110193.
99. V. M. Boychuk, R.I. Zapukhlyak, R.G. Abaszade, V.O. Kotsyubynsky ,M.A. Hodlevsky, B.I. Rachiy, L.V. Turovska, A.M. Dmytriv, S.V. Fedorchenko (2022), “Solution combustion synthesized NiFe_2O_4 /reduced graphene oxide composite nanomaterials: morphology and electrical conductivity”, *Physics and chemistry of solid state*, V.23, No.4, 815-824.
100. V. Ramasamy Raja, A. Karthika, S. Lok Kirubahar, A. Suganthi, M. Rajarajan (2019), “Sonochemical synthesis of novel ZnFe_2O_4 /CeO₂ heterojunction with highly enhanced visible light photocatalytic activity”, *Solid State Ion.* 332 55–62.
101. Xiaoli Xu, Lingbo Xiao, Yanmin Jia, Yuantign Hong, Jiangping Ma and Zheng Wu (2017), “Strong Visible Light Photocatalytic Activity of Magnetically

- Recyclable Sol-Gel-Synthesized ZnFe_2O_4 for Rhodamine B Degradation”, *Journal of Electronic Materials*, DOI: 10.1007/s11664-017-5810-4.
102. Xiaoling Zhang, Mingbao Feng, Ruijuan Qu, Hui Liu, Liansheng Wang, Zunyao Wang (2016), “Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ ”, *Chemical Engineering Journal*, Volume 301, Pages 1-11.
 103. Xiaojun Guo, Kebai Wang, Dai Li, Jiabin Qin (2017), “Heterogeneous photo-Fenton processes using graphite carbon coating hollow CuFe_2O_4 spheres for the degradation of methylene blue”, *Applied Surface Science*, 420, 792-801. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.178>.
 104. Xiaojun Guo, Dianguo Wang (2019), “Photo-Fenton degradation of methylene blue by synergistic action of oxalic acid and hydrogen peroxide with NiFe_2O_4 hollow nanospheres catalyst”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102814.
 105. X. Meng, Y. Zhuang, H. Tang, C. Lu (2018), “Hierarchical structured $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ composite for enhanced visible-light photocatalytic activity”, *J. Alloys Compd.* 761, 15-23.
 106. Y. Yao, J. Qin, H. Chen, F. Wei, X. Liu, J. Wang, S. Wang, “One-pot approach for synthesis of N-doped $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ hybrid as an efficient photocatalyst for degradation of aqueous organic pollutants” (2015), *J. Hazard. Mater.*, 291, 28–37.
 107. Yanbin Xiang, Yanhong Huang, Bing Xiao, Xiaoyong Wu, Gaoke Zhang (2020), “Magnetic yolk-shell structure of ZnFe_2O_4 nanoparticles for enhanced visible light photo-Fenton degradation towards antibiotics and mechanism study”, *Applied Surface Science*, 513, 145820.
 108. Yalei Zhao, Cuiping Lin, Huijie Bi, Yonggang Liu, Qishe Yan (2017), “Magnetically separable $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{AgBr}$ composite photocatalysts: Preparation, characterization, photocatalytic activity and photocatalytic mechanism under visible light”, *Applied Surface Science*, 392, 701 – 707.

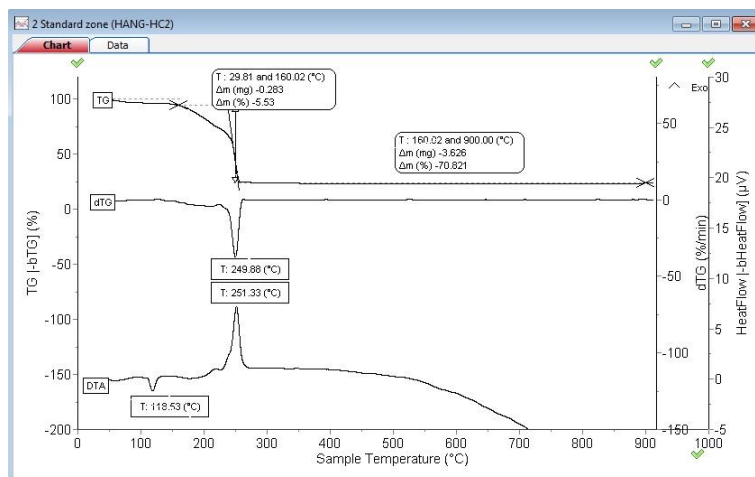
109. Yiqin Guo, Yadan Guo, Dandan Tang, Yuanyuan Liu, Xuegang Wang, Peng Li, Guanghui Wang, (2019), “Sol-gel synthesis of new $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Na-bentonite}$ composites for simultaneous oxidation of RhB and reduction of Cr(VI) under visible light irradiation”, *Journal of Alloys and Compounds* 781, 1101-1109, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.050>.
110. Zaheer Abbas Gilani, Muhammad Farooq Warsi, Muhammad Naeem Anjum, Imran Shakir, Shahzad Naseem, Saira Riaz, Muhammad Azhar Khan (2015), “Structural and electromagnetic behavior evaluation of Nd-doped lithium–cobalt nanocrystals for recording media applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, 639, 268-273, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.170>.
111. Zhang, Y.Chen, Y. Kou, Q. Wang, Z.Han, D. Sun, Y.Yang, J. Liu, Y. Yang (2018), “Effects of Nd concentration on structural and magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 29, 3665–3671.
112. Zhigang Jia, Daping Ren, Yongcheng Liang, Rongsun Zhu (2011), “A new strategy for the preparation of porous zinc ferrite nanorods with subsequently light-driven photocatalytic activity”, pp 3116-3119.

PHỤ LỤC

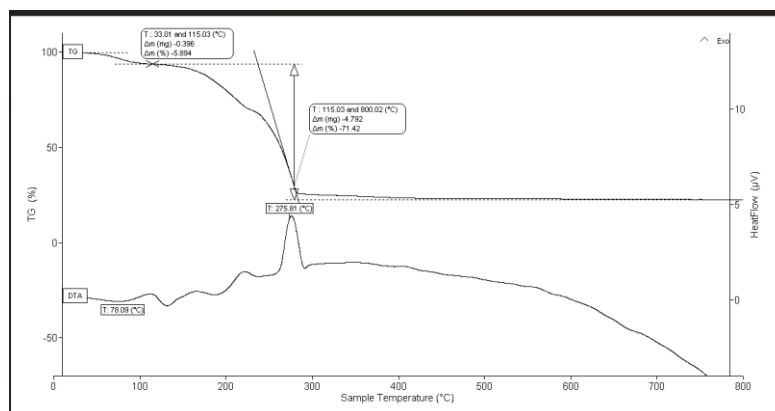
Phụ lục 1: Giải đồ phân tích nhiệt của các mẫu



Phụ lục 1.1. Giải đồ phân tích nhiệt của mẫu $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-ure}$

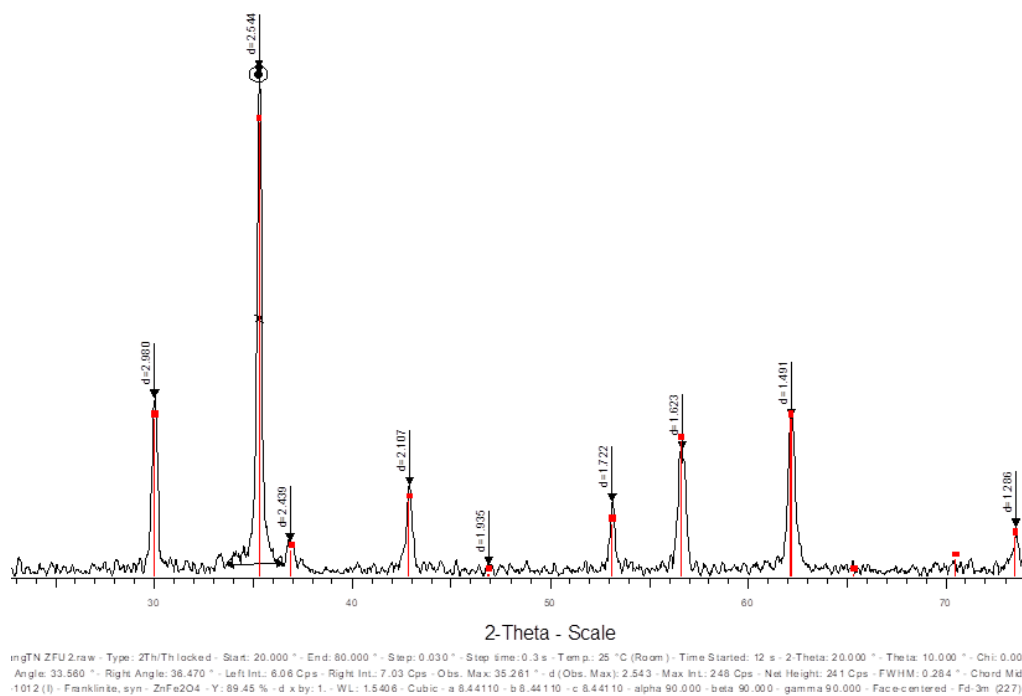


Phụ lục 1.2. Giải đồ phân tích nhiệt của mẫu $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-ure}$



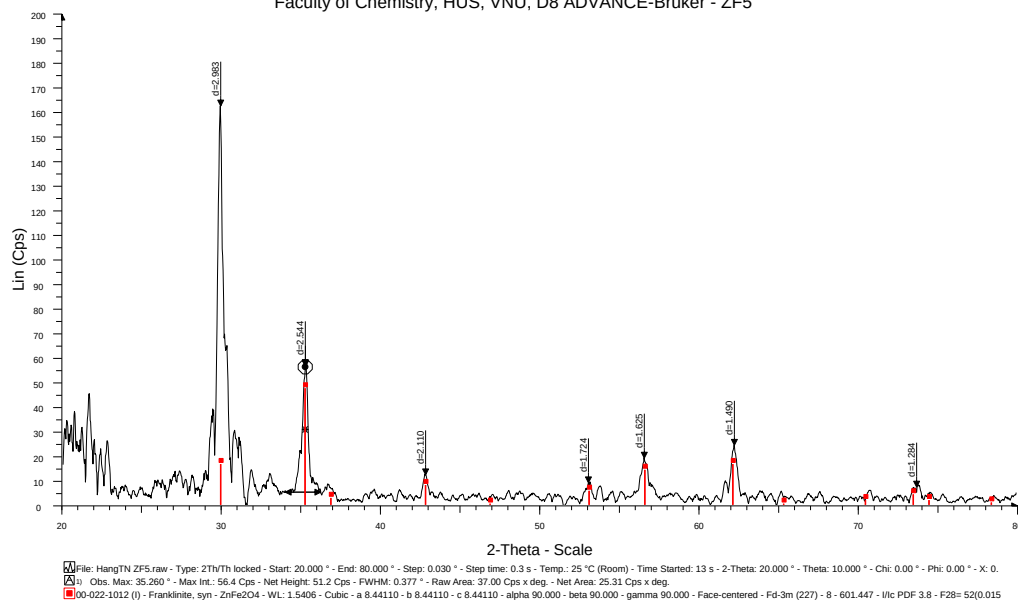
Phụ lục 1.3. Giải đồ phân tích nhiệt của mẫu $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-ure}$

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - ZFU2



Phụ lục 2.3. Giải đồ XRD của mẫu ZnFe_2O_4 khi nung ở 600°C

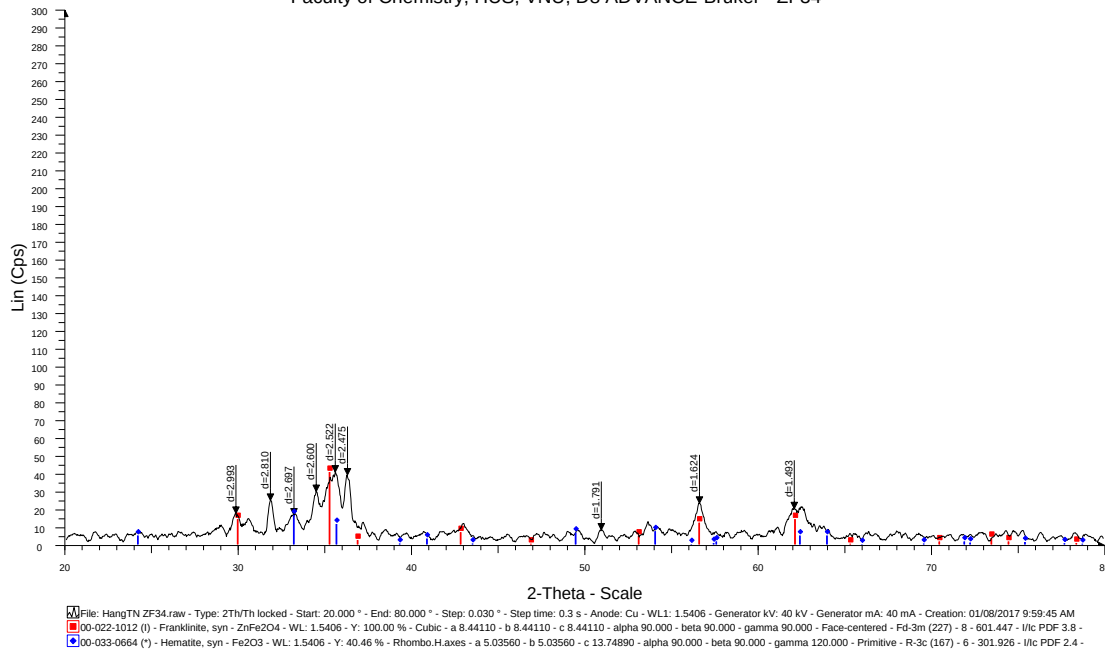
Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - ZF5



Phụ lục 2.4. Giải đồ XRD của ZnFe_2O_4 ở 500°C , nung 3 giờ

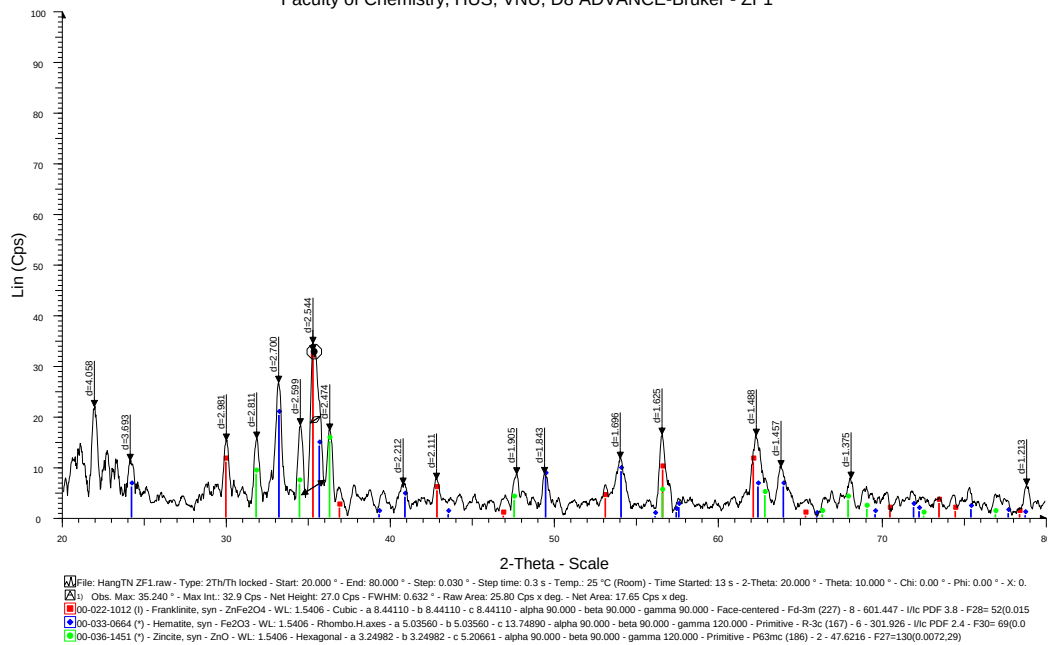
t

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - ZF34



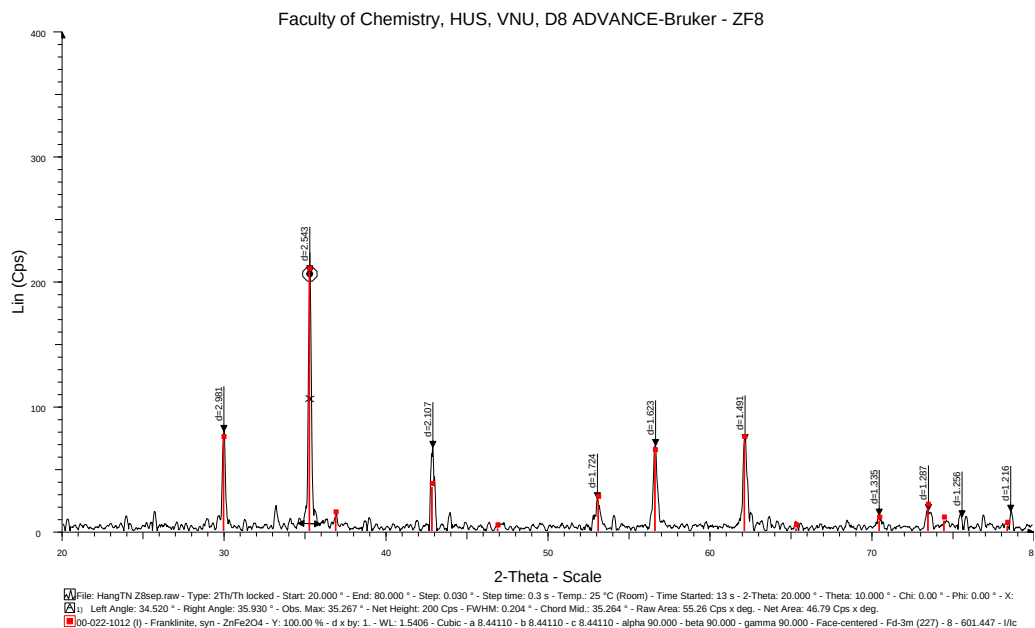
Phụ lục 2.5. Giải đồ XRD của ZnFe₂O₄ nung 1 giờ

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - ZF1

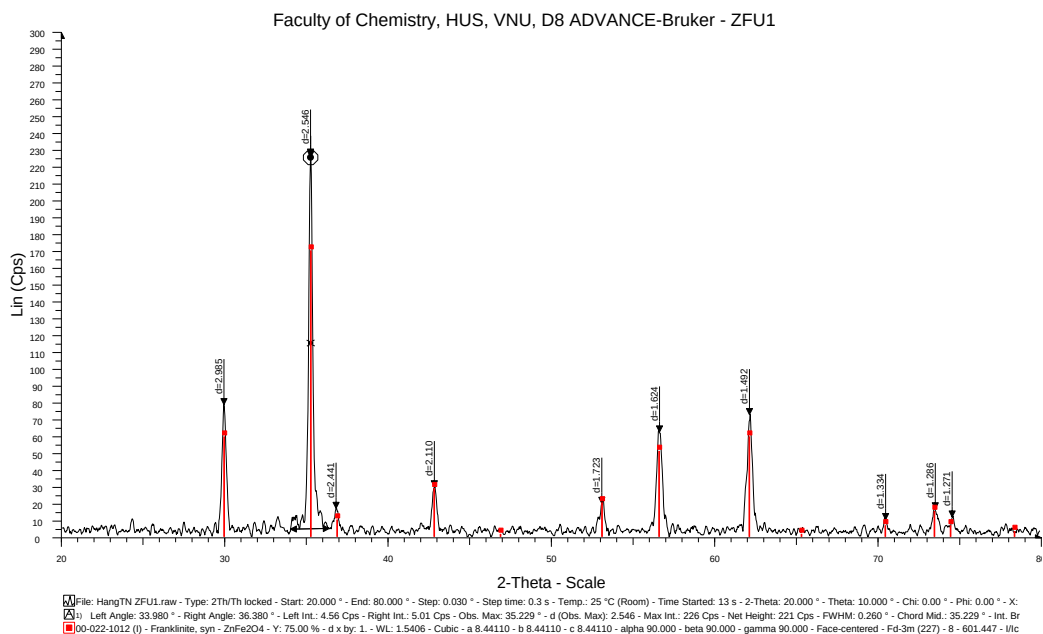


Phụ lục 2.6. Giải đồ XRD của ZnFe₂O₄ nung 2 giờ

u

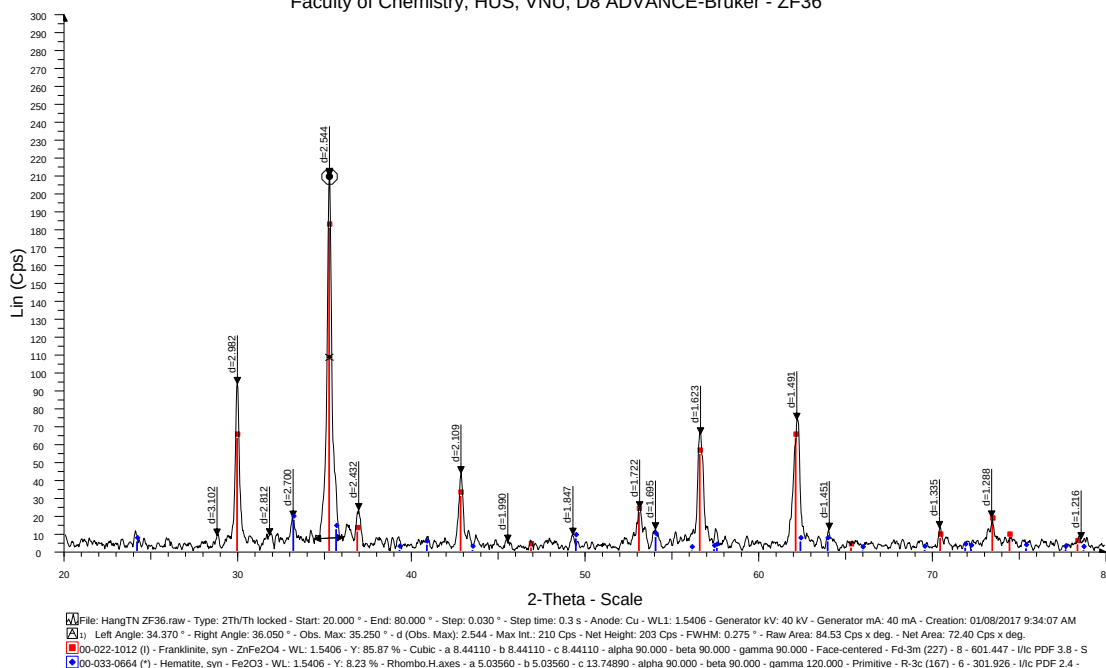


Phụ lục 2.7. Giải đồ XRD của ZnFe_2O_4 nung 4 giờ



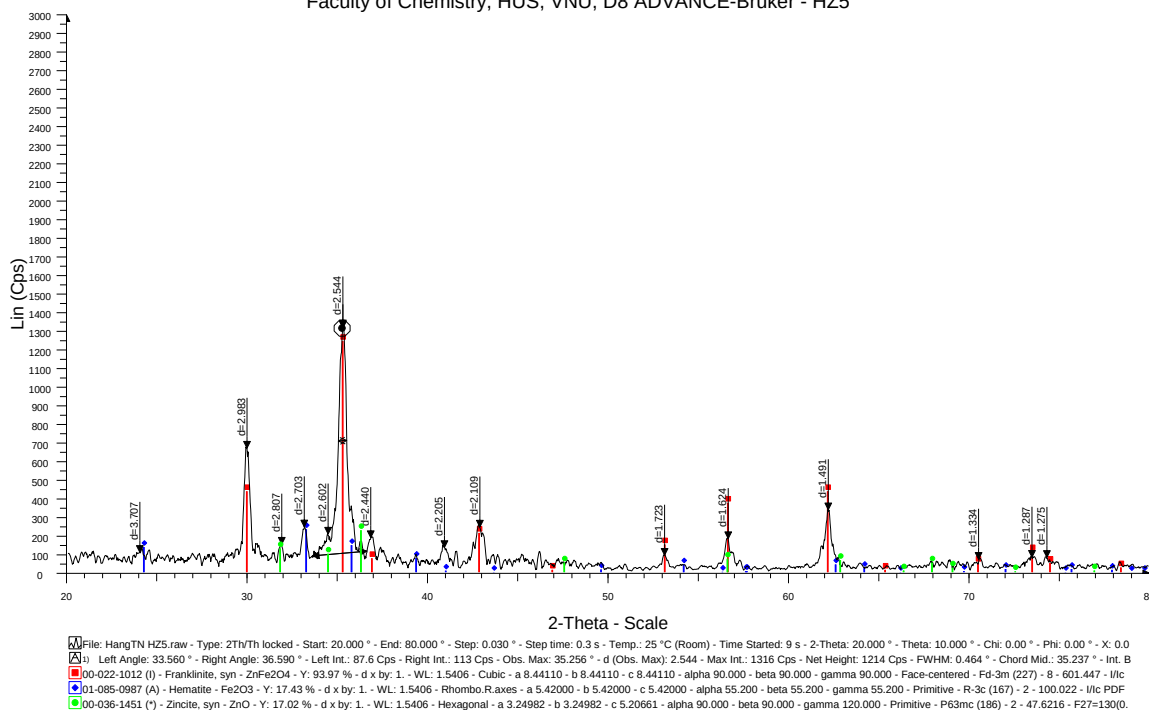
Phụ lục 2.8. Giải đồ XRD của ZnFe_2O_4 ở pH tạo mẫu =4

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - ZF36



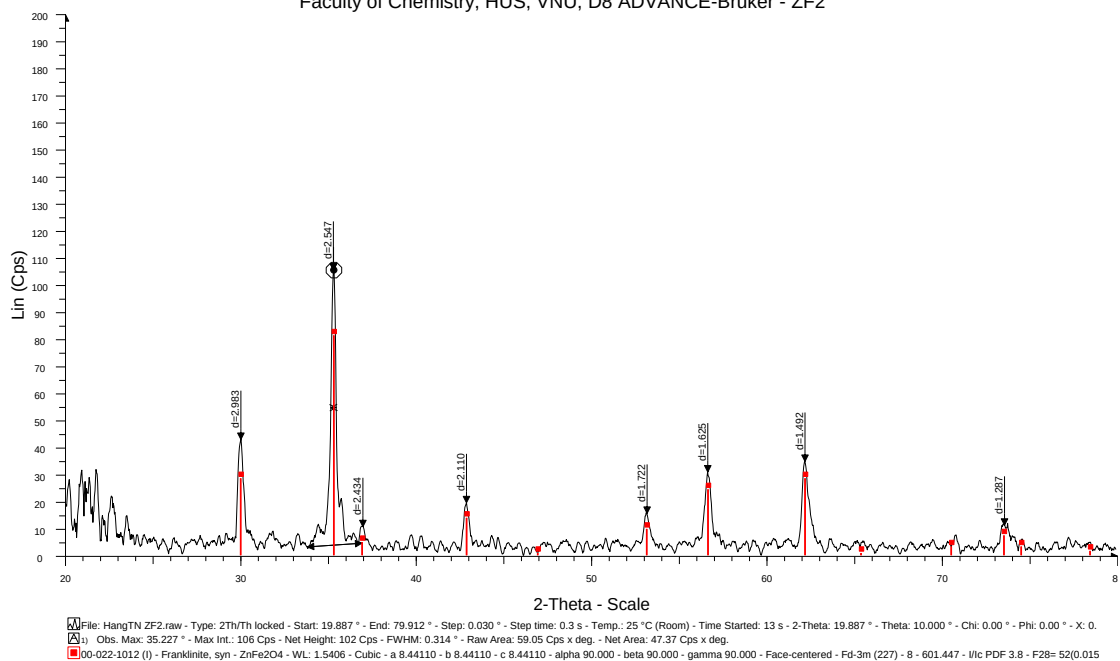
Phụ lục 2.9. Giải đồ XRD của ZnFe₂O₄ ở pH tạo mẫu =5

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - HZ5



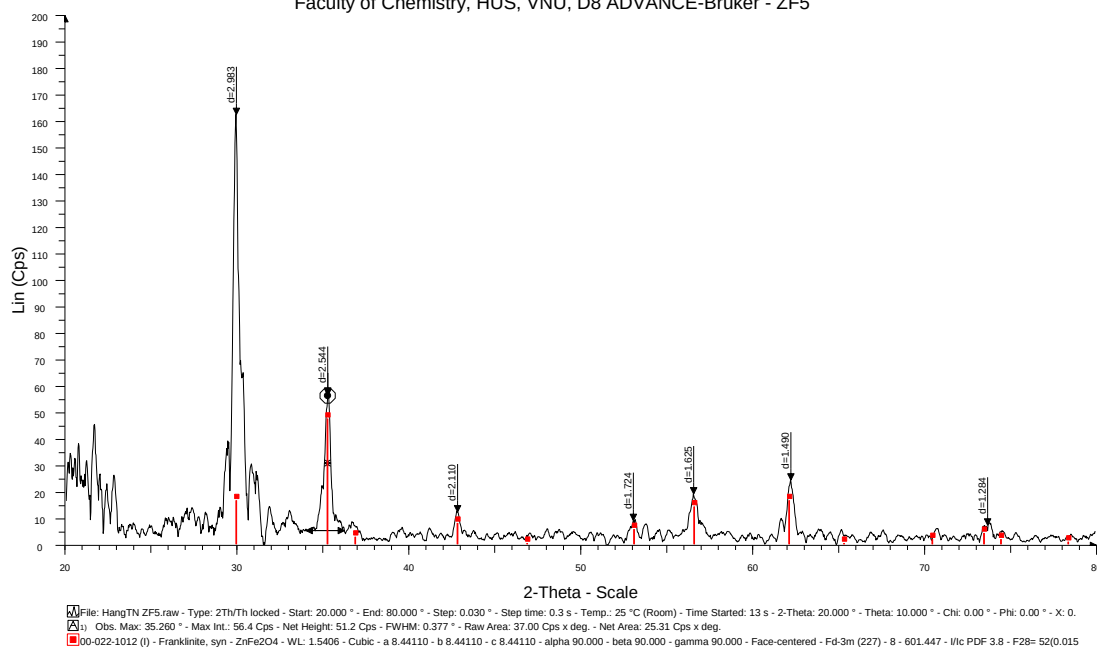
Phụ lục 2.10. Giải đồ XRD của ZnFe₂O₄ ở pH tạo mẫu =2

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - ZF2



Phụ lục 2.11. Giảm đồ XRD của ZnFe₂O₄ ở tỉ lệ M/U=1/1

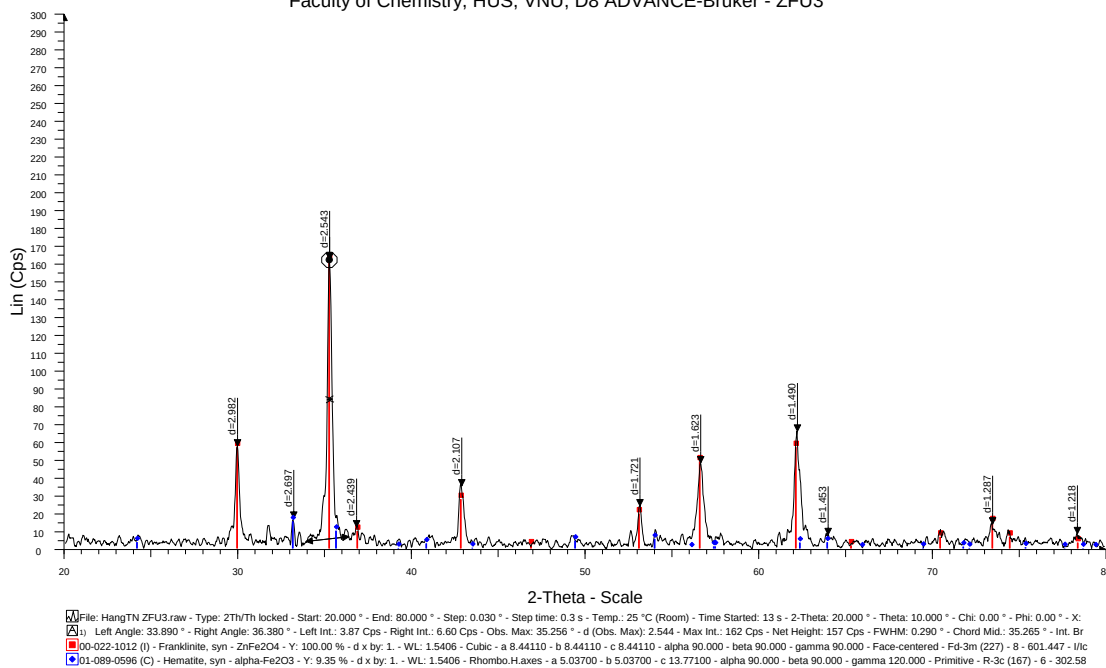
Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - ZF5



Phụ lục 2.12. Giảm đồ XRD của ZnFe₂O₄ ở tỉ lệ M/U=1/2, pH tạo mẫu =3

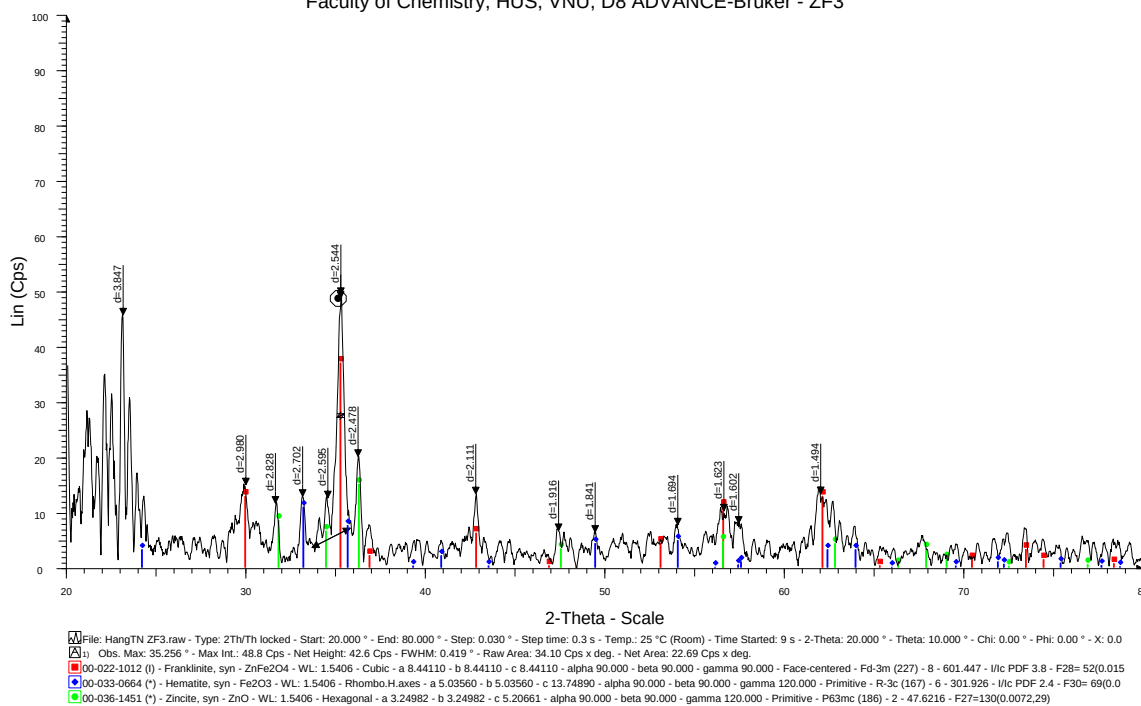
X

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - ZFU3



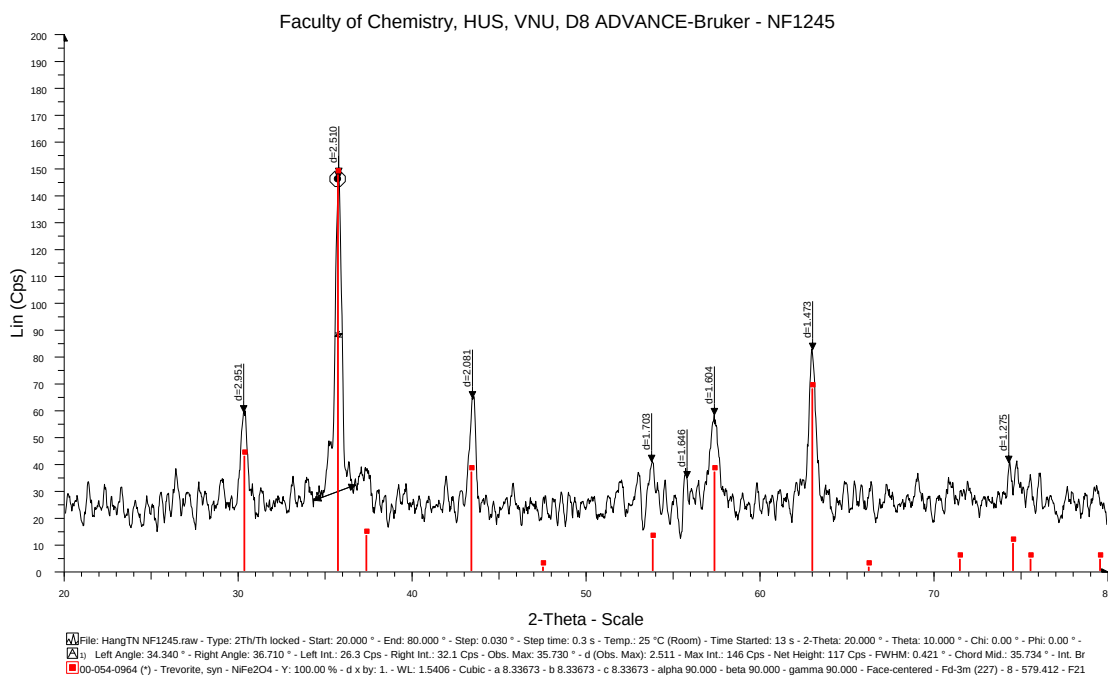
Phụ lục 2.13. Giải đồ XRD của ZnFe_2O_4 ở tỉ lệ $M/U=2/1$

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - ZF3

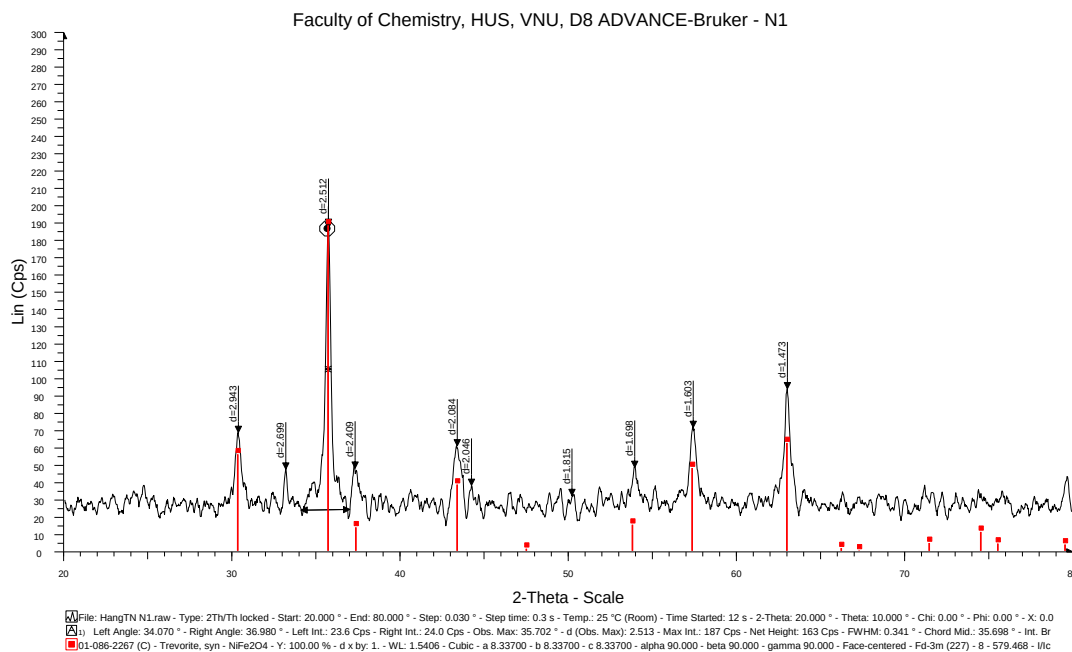


Phụ lục 2.14. Giải đồ XRD của ZnFe_2O_4 ở tỉ lệ $M/U=1/3$

y

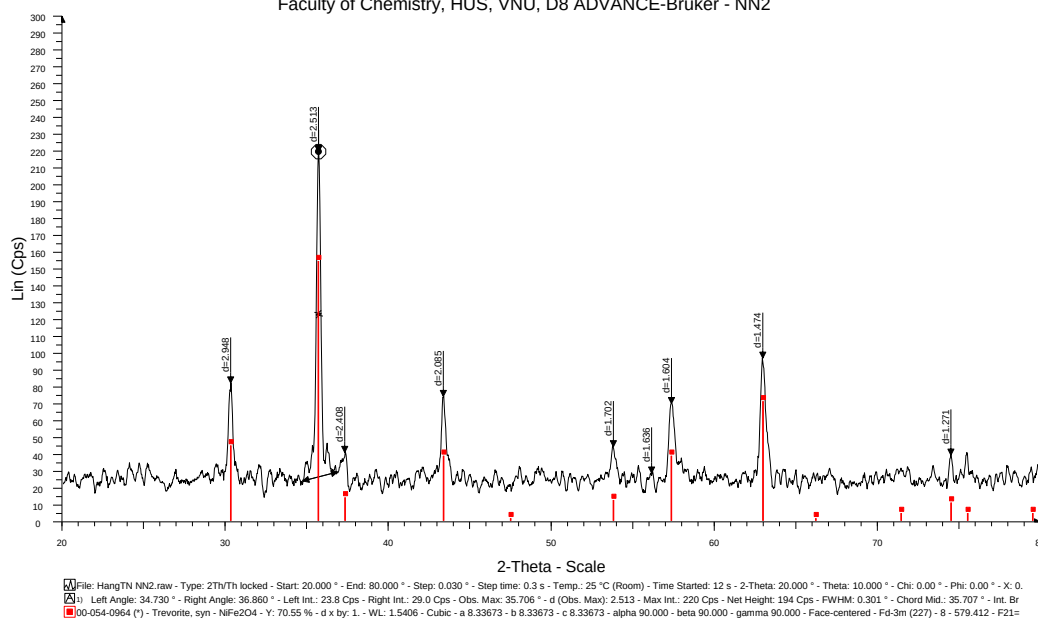


Phụ lục 2.15. Giảm đồ XRD của mẫu NiFe_2O_4 khi nung ở 500°C , nung 2 giờ, tỉ lệ mol $M/U=1/2$, $\text{pH}=3$



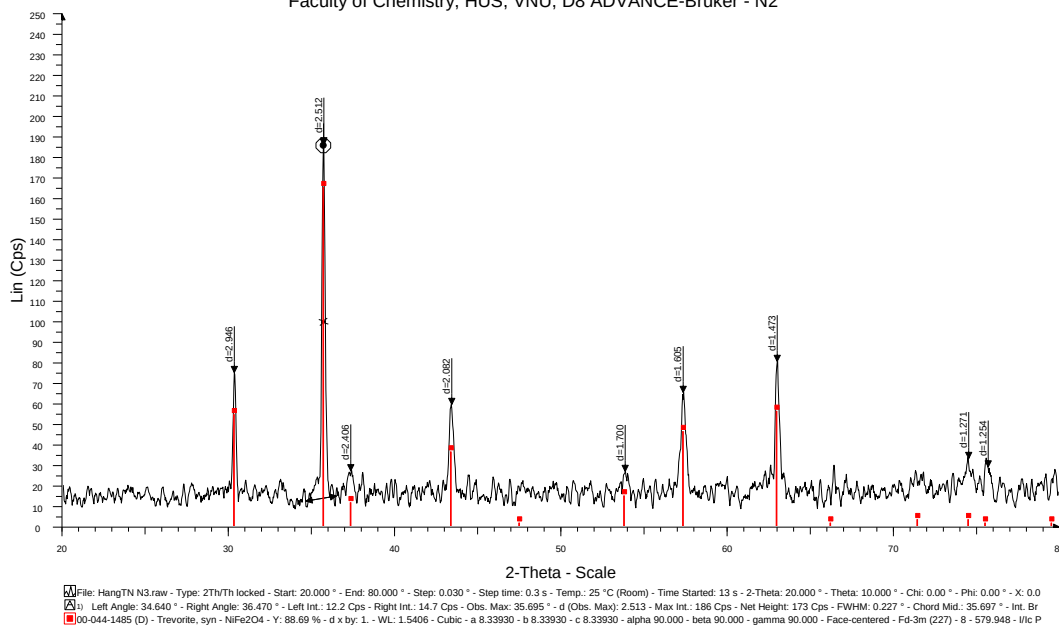
Phụ lục 2.16. Giảm đồ XRD của mẫu NiFe_2O_4 khi nung ở 600°C

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - NN2



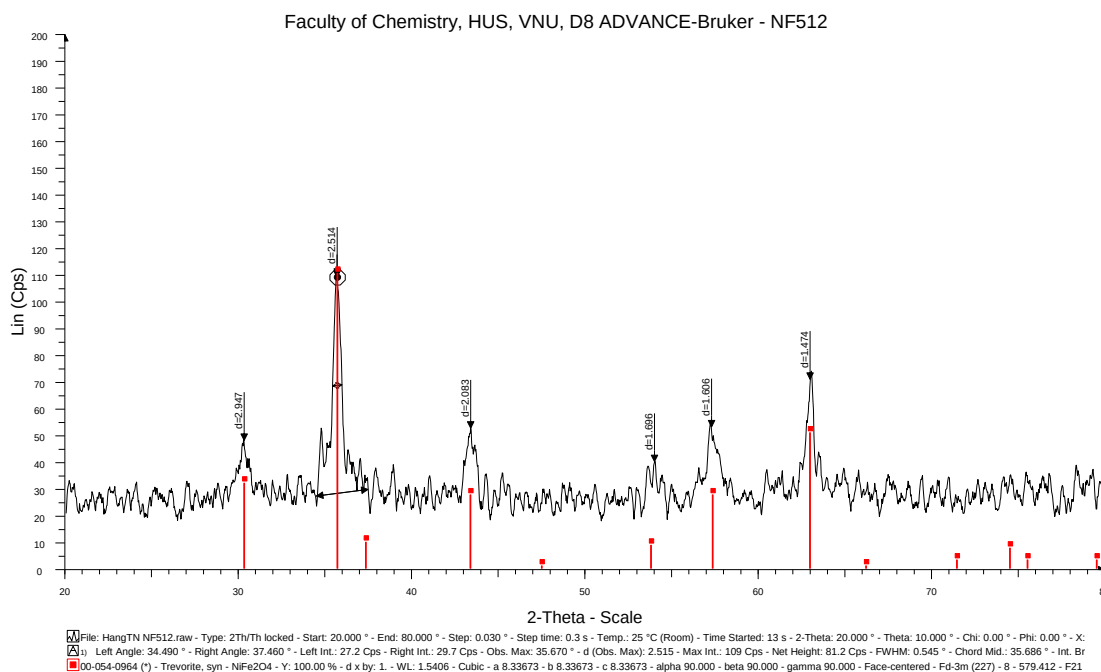
Phụ lục 2.17. Giải đồ XRD của mẫu NiFe_2O_4 khi nung ở 700°C

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - N2

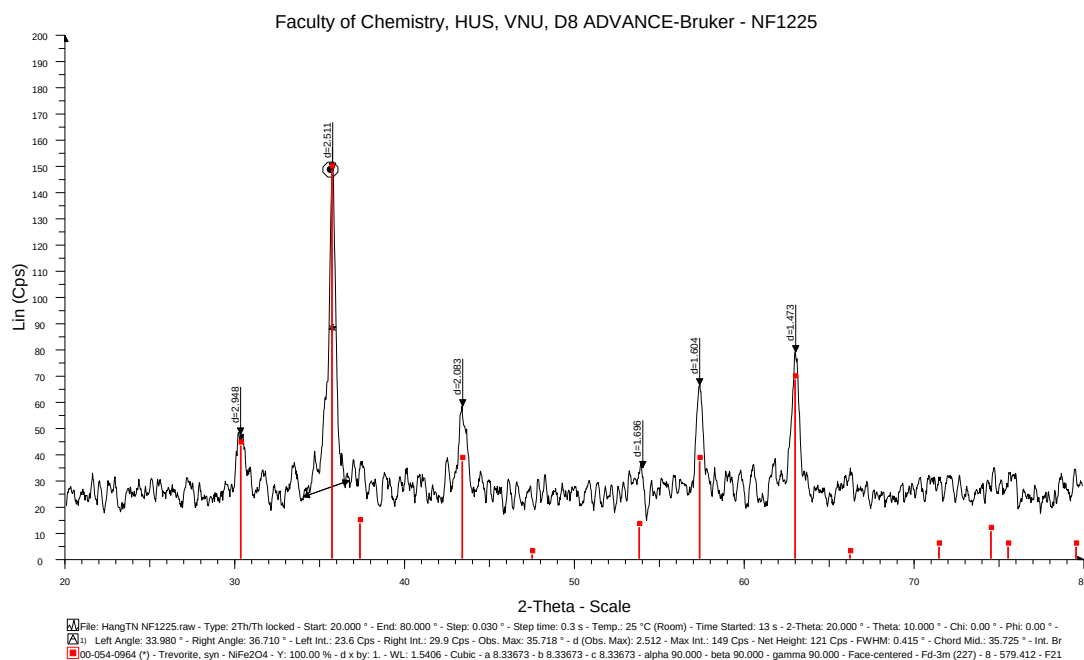


Phụ lục 2.18. Giải đồ XRD của mẫu NiFe_2O_4 khi nung ở 800°C

aa

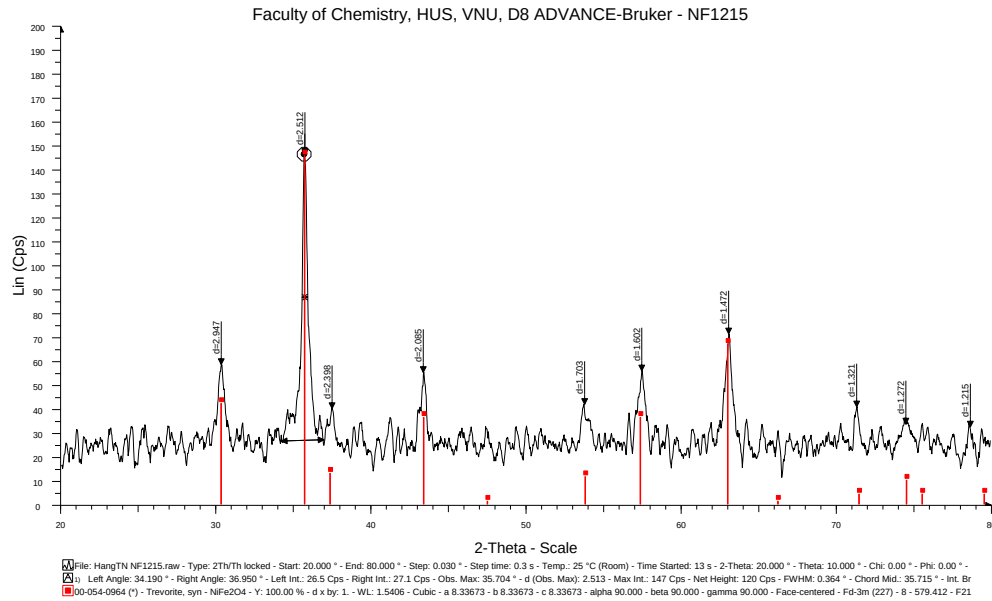


Phụ lục 2.19. Giải đồ XRD của NiFe_2O_4 nung 1 giờ

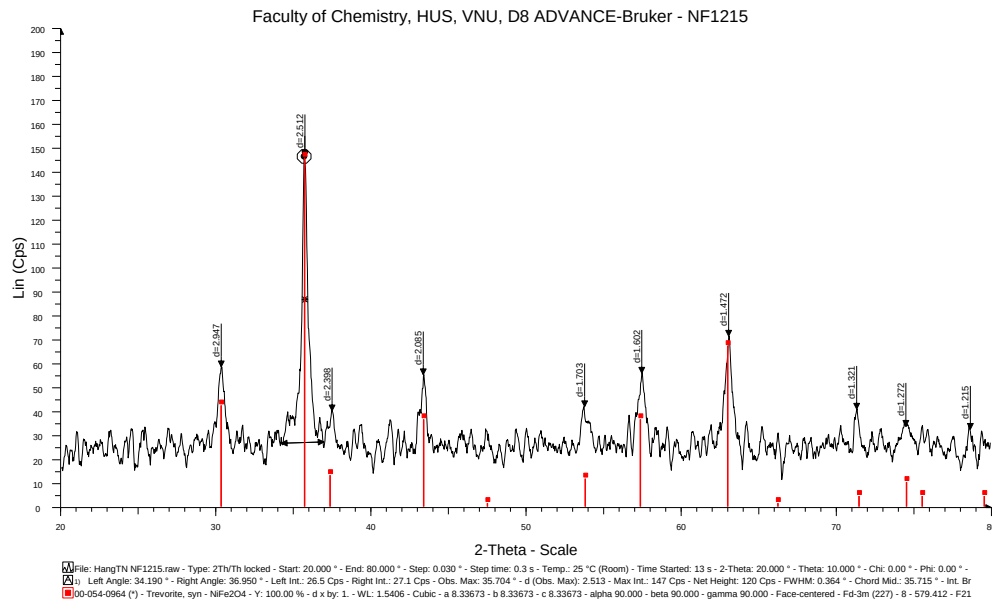


Phụ lục 2.20. Giải đồ XRD của NiFe_2O_4 nung 3 giờ

bb

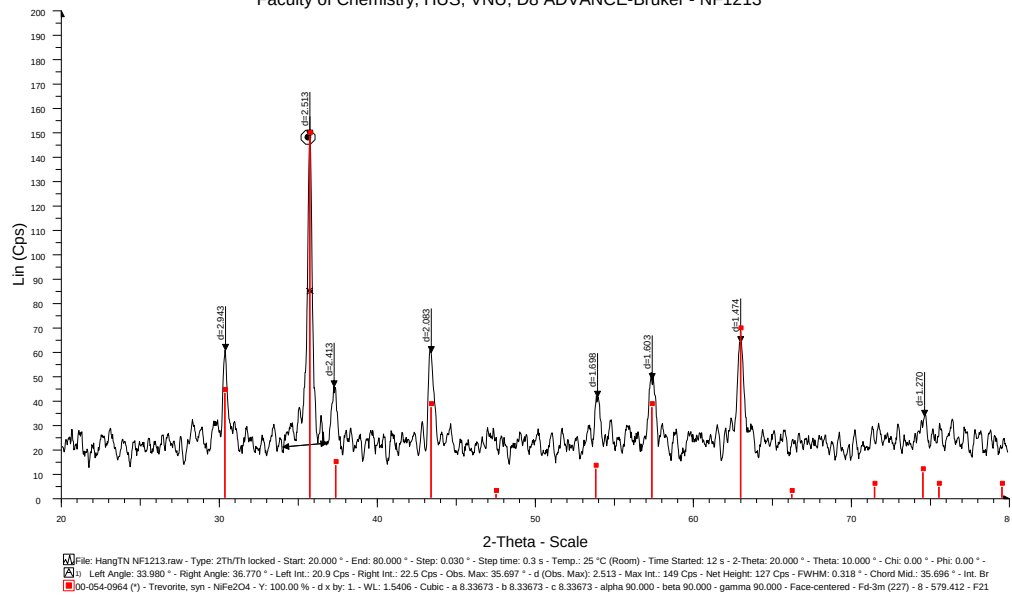


Phụ lục 2.21. Giải đồ XRD của NiFe_2O_4 nung 3 giờ



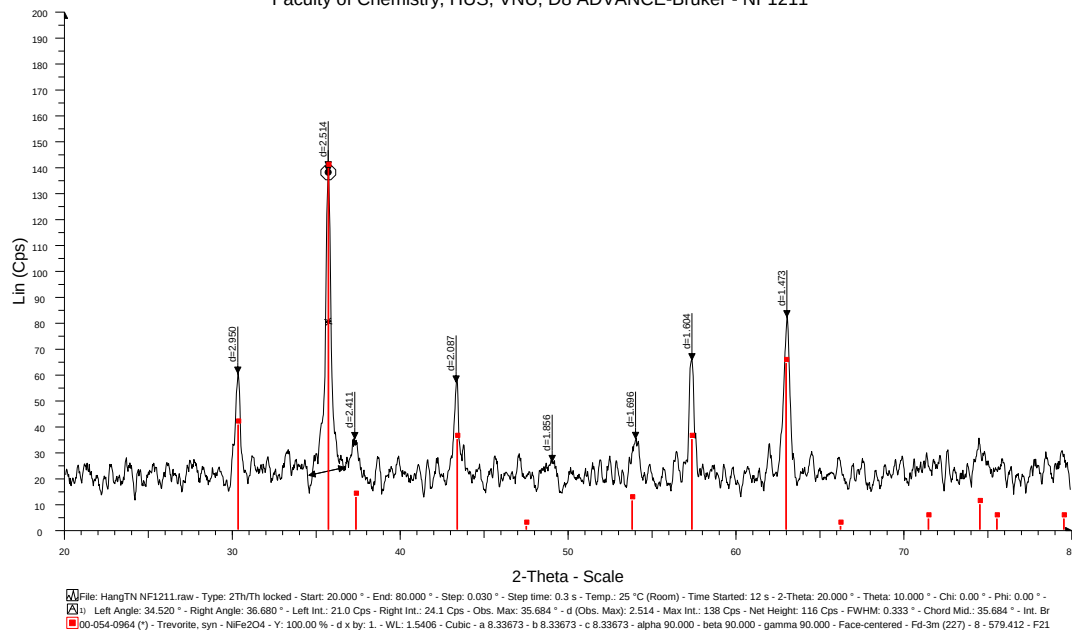
Phụ lục 2.22. Giải đồ XRD của NiFe_2O_4 nung 4 giờ

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - NF1213



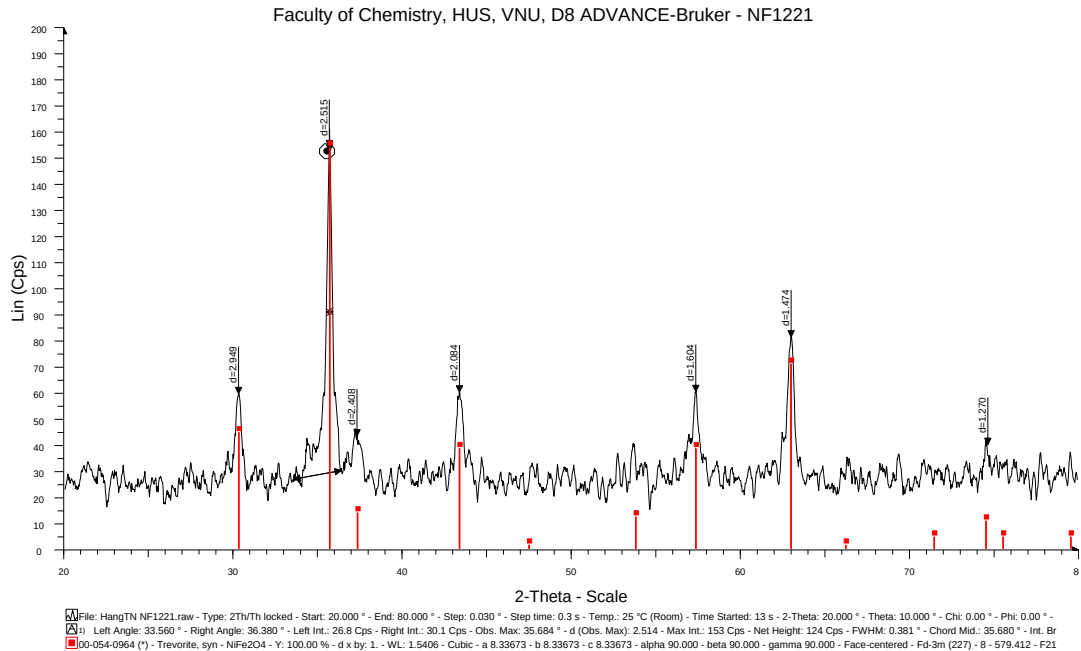
Phụ lục 2.23. Giảm độ XRD của NiFe₂O₄ ở tỉ lệ mol M/U=3/1

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - NF1211

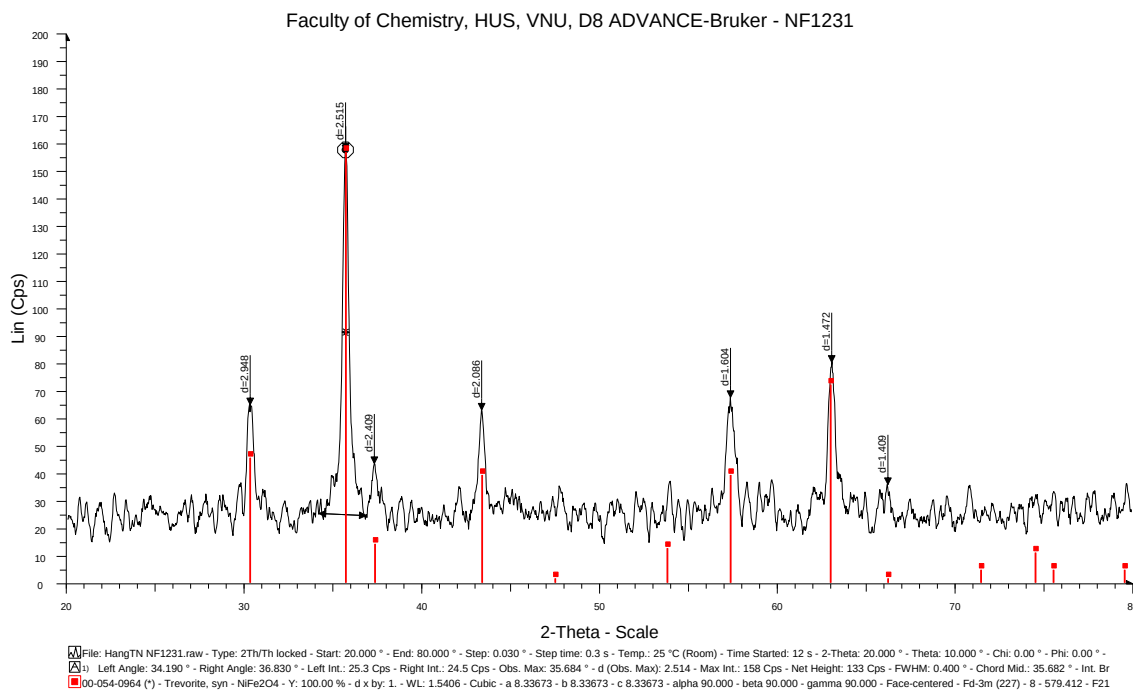


Phụ lục 2.24. Giảm độ XRD của NiFe₂O₄ ở tỉ lệ mol M/U=2/1

dd

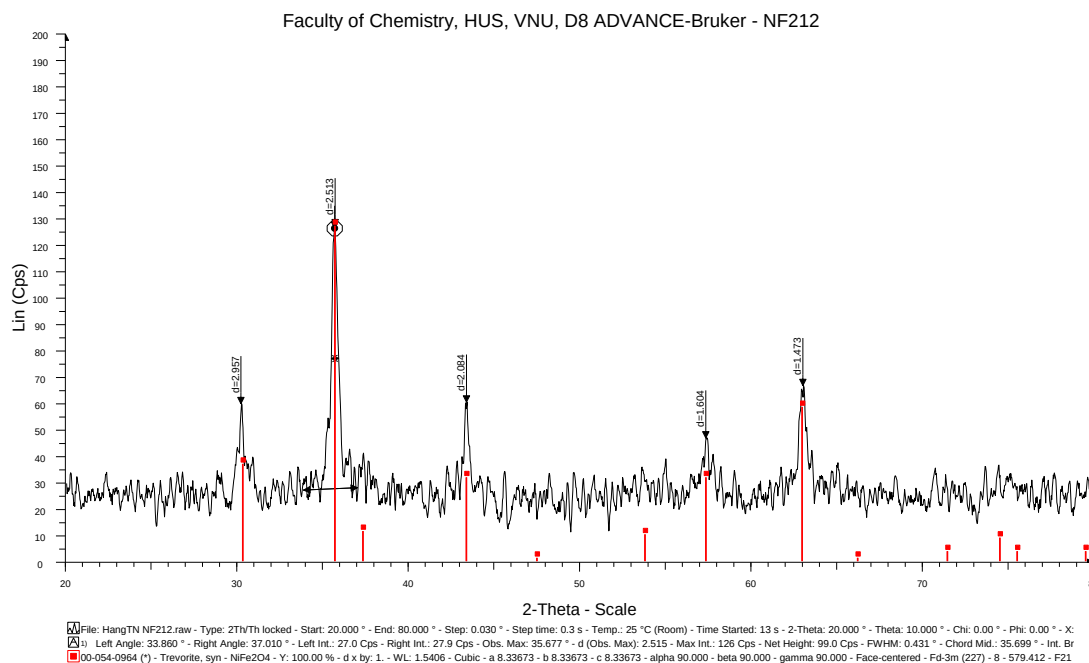


Phụ lục 2.25. Giản đồ XRD của NiFe_2O_4 ở tỉ lệ mol $M/U=1/1$

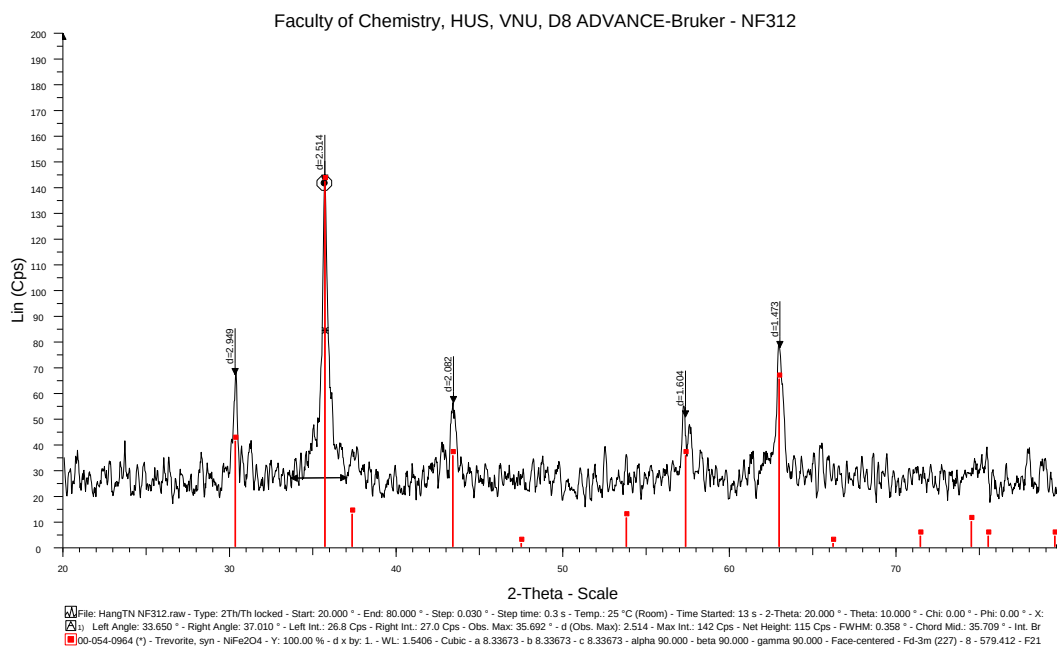


Phụ lục 2.26. Giản đồ XRD của NiFe_2O_4 ở tỉ lệ mol $M/U=1/3$

ee

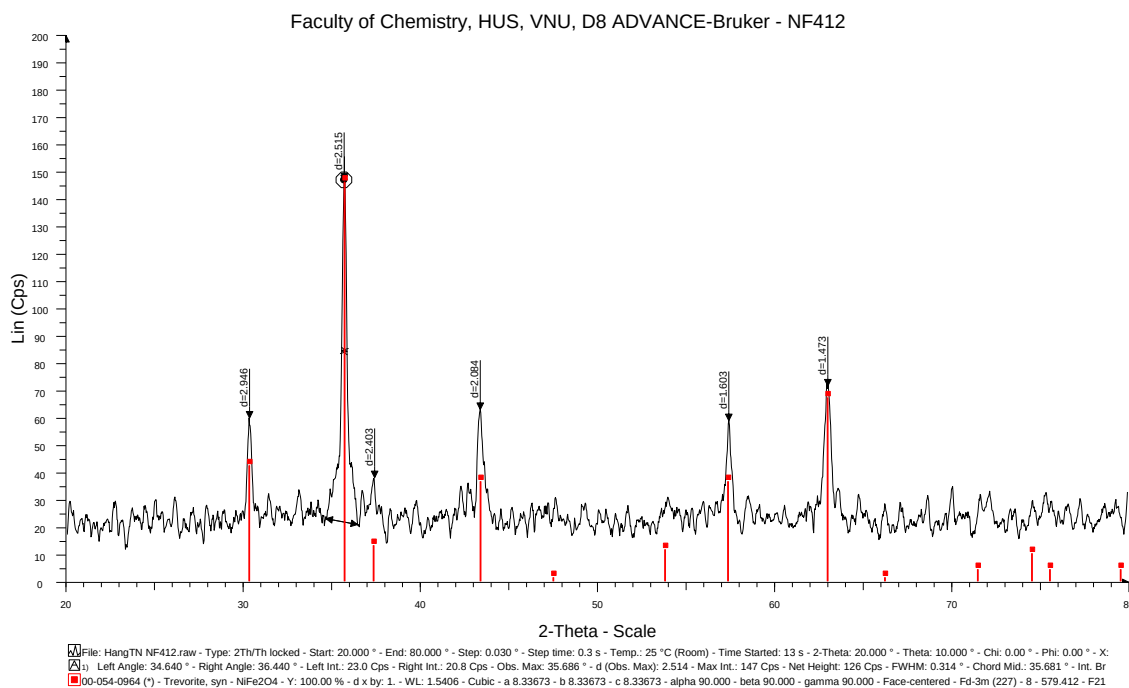


Phụ lục 2.27. Giải đồ XRD của NiFe_2O_4 ở pH tạo mẫu =2

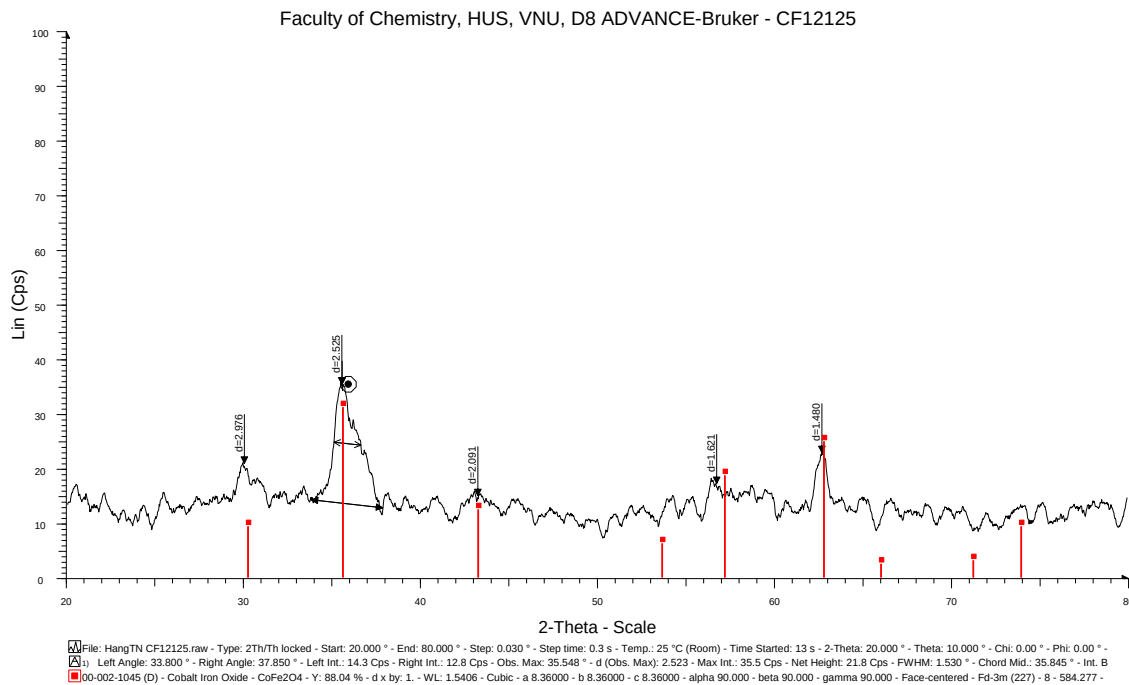


Phụ lục 2.28. Giải đồ XRD của NiFe_2O_4 ở pH tạo mẫu =4

ff

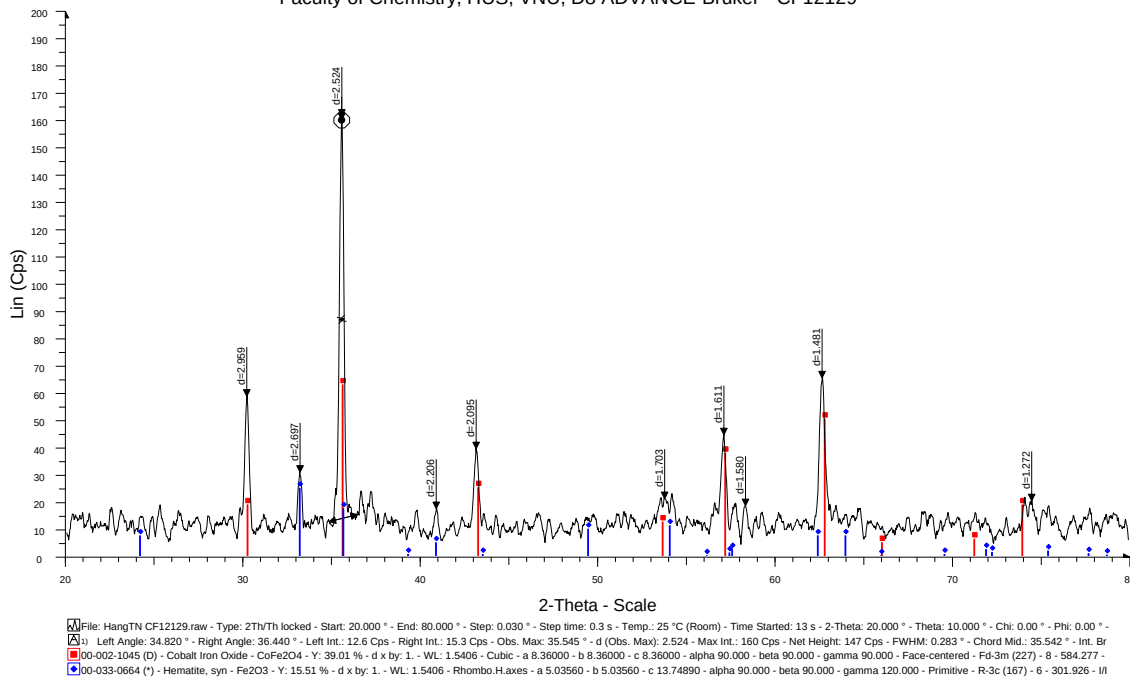


Phụ lục 2.29. Giải đồ XRD của NiFe_2O_4 ở pH tạo mẫu =5



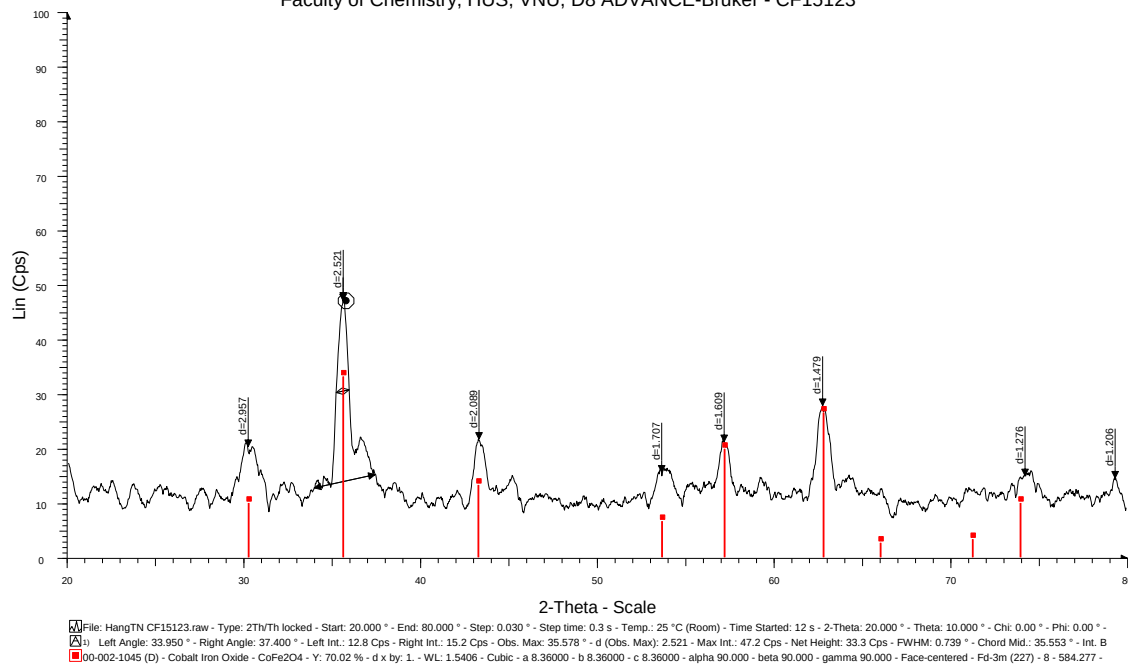
Phụ lục 2.30. Giải đồ XRD của CoFe_2O_4 nung 1 giờ

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - CF12129



Phụ lục 2.31. Giải đồ XRD của CoFe_2O_4 nung 4 giờ

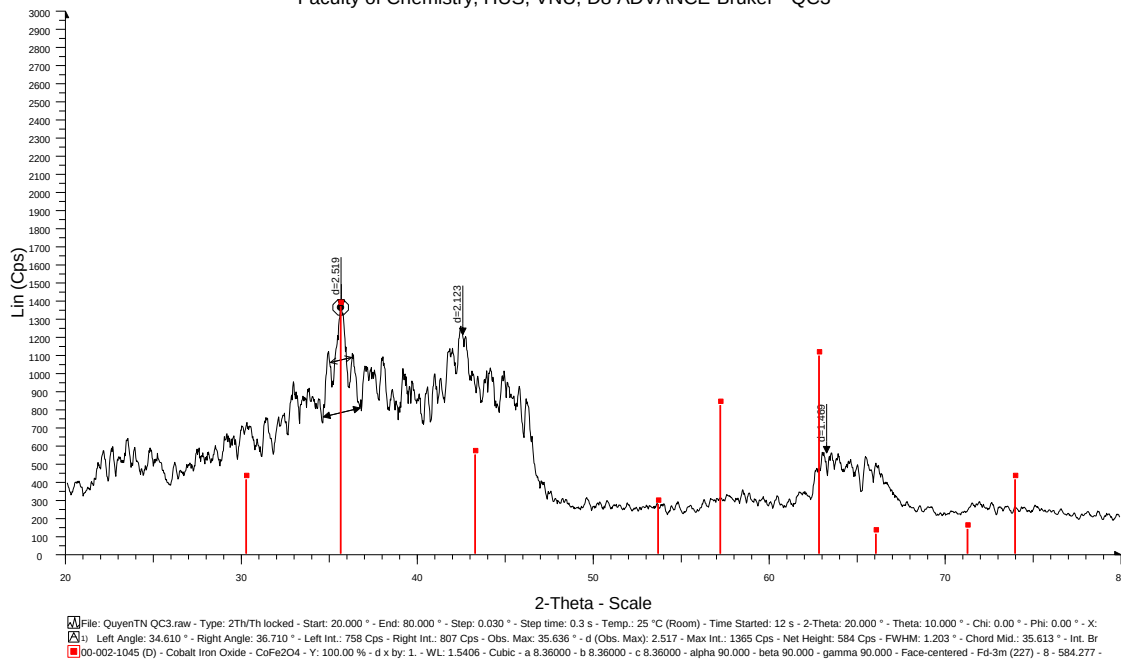
Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - CF15123



Phụ lục 2.32. Giải đồ XRD của CoFe_2O_4 nung 3 giờ

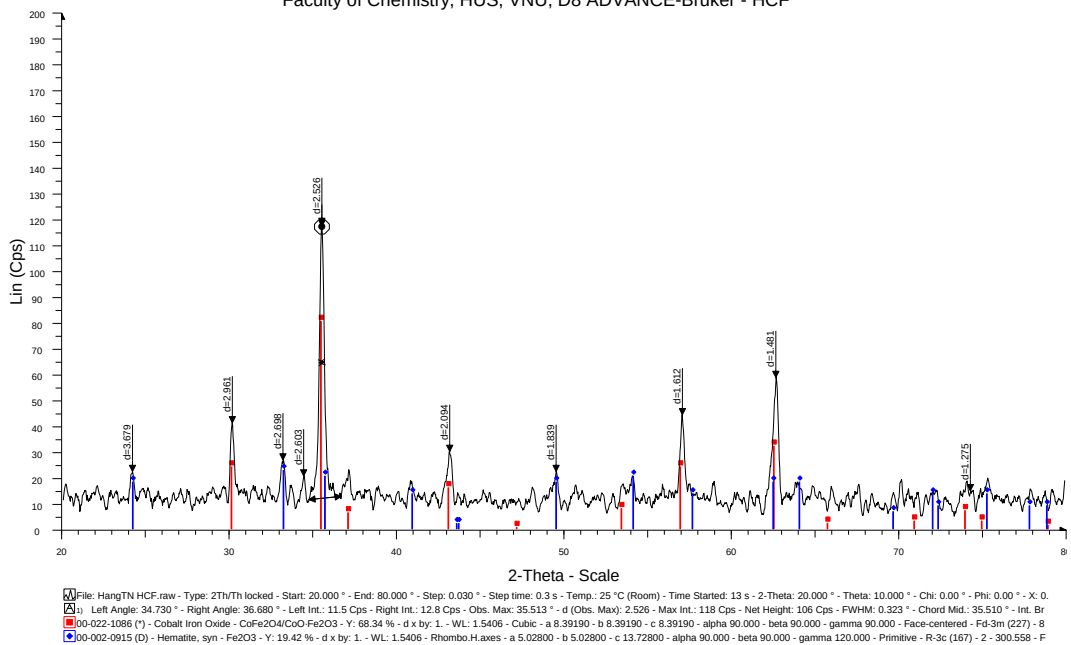
hh

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - QC3



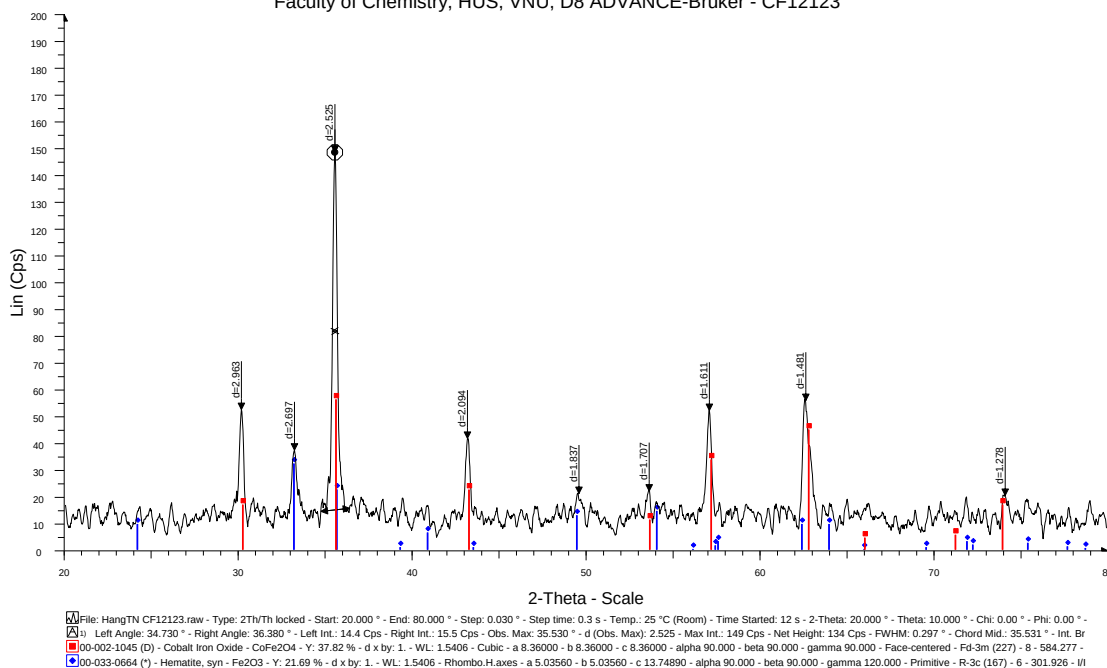
**Phụ lục 2.33. Giản đồ XRD của CoFe_2O_4 nung 2 giờ,
tỉ lệ mol $M/U=1/2$, pH tạo mẫu =3**

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - HCF



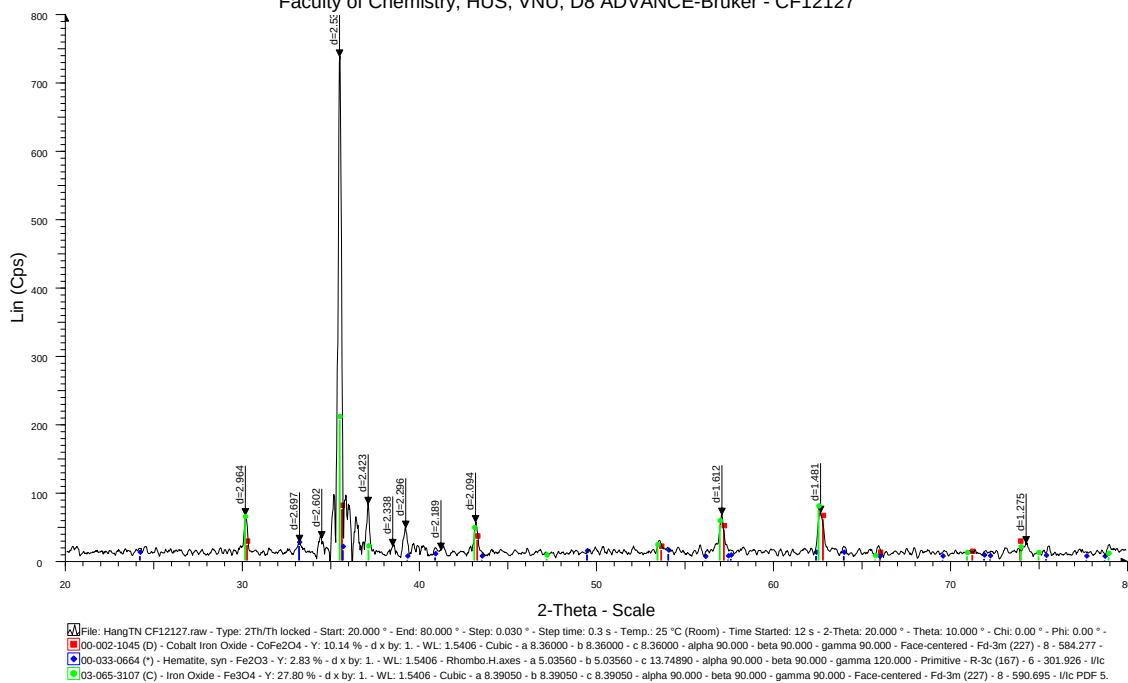
Phụ lục 2.34. Giản đồ XRD của CoFe_2O_4 ở pH tạo mẫu =4

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - CF12123



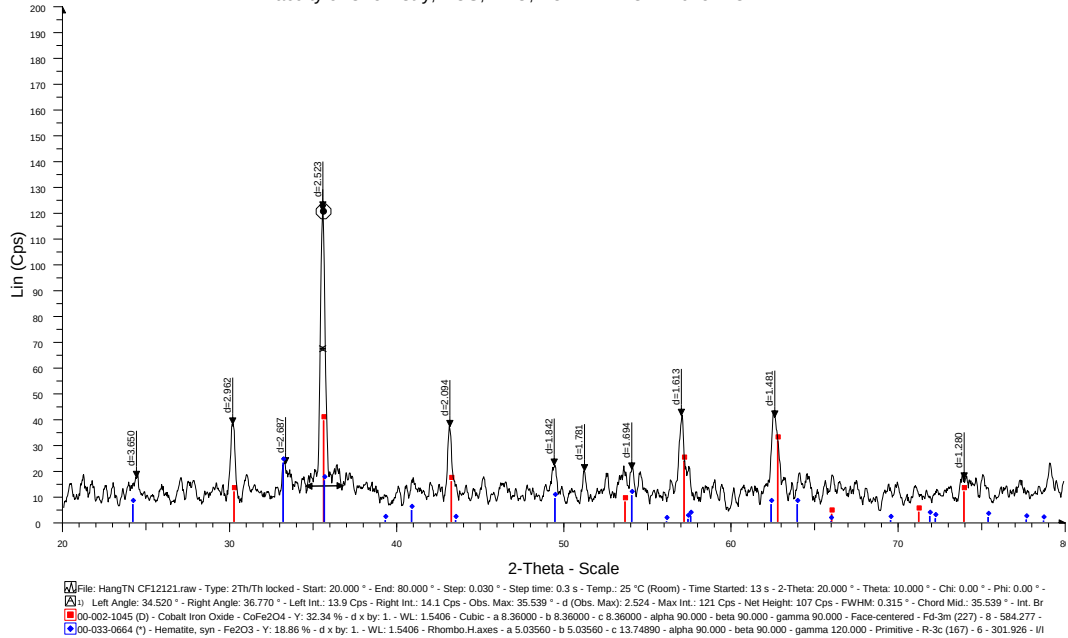
Phụ lục 2.35. Giải đồ XRD của CoFe_2O_4 ở pH tạo mẫu =5

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - CF12127



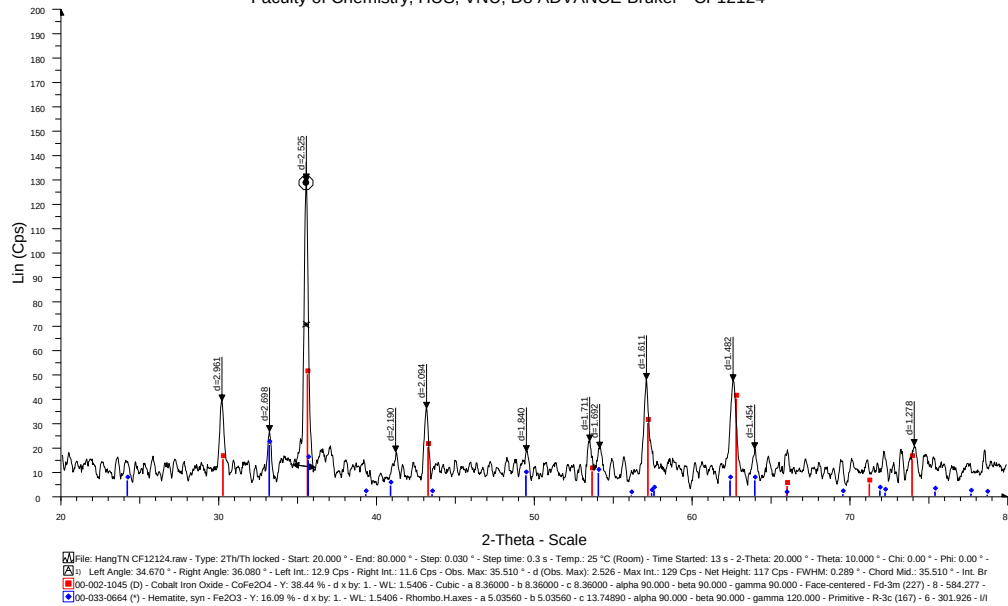
Phụ lục 2.36. Giải đồ XRD của CoFe_2O_4 ở pH tạo mẫu =2

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - CF12121



Phụ lục 2.37. Giải đồ XRD của CoFe_2O_4 ở tỉ lệ mol $M/U=2/1$

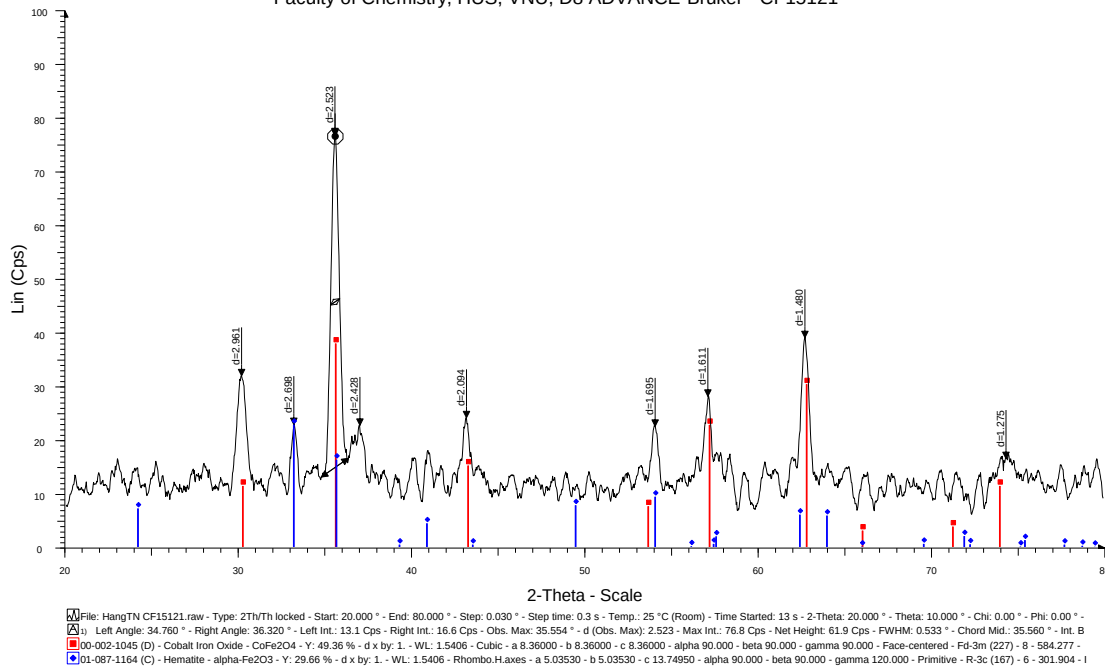
Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - CF12124



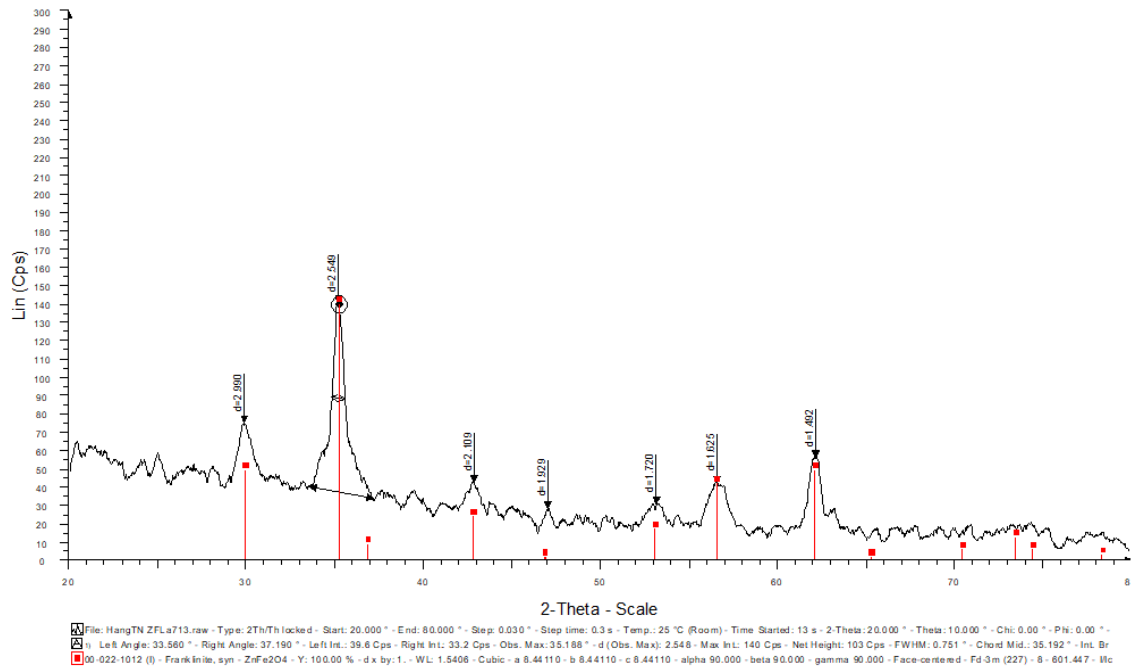
Phụ lục 2.38. Giải đồ XRD của CoFe_2O_4 ở tỉ lệ mol $M/U=3/1$

kk

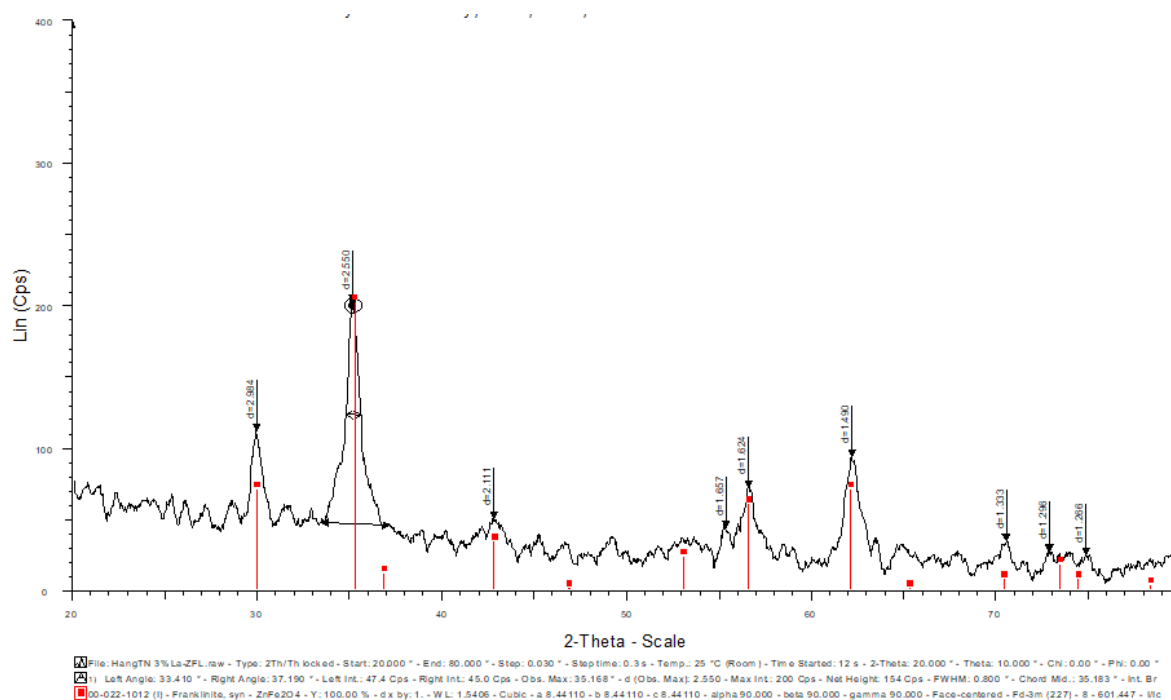
Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - CF15121



Phụ lục 2.39. Giải đồ XRD của CoFe_2O_4 ở tỉ lệ mol M/U=1/1

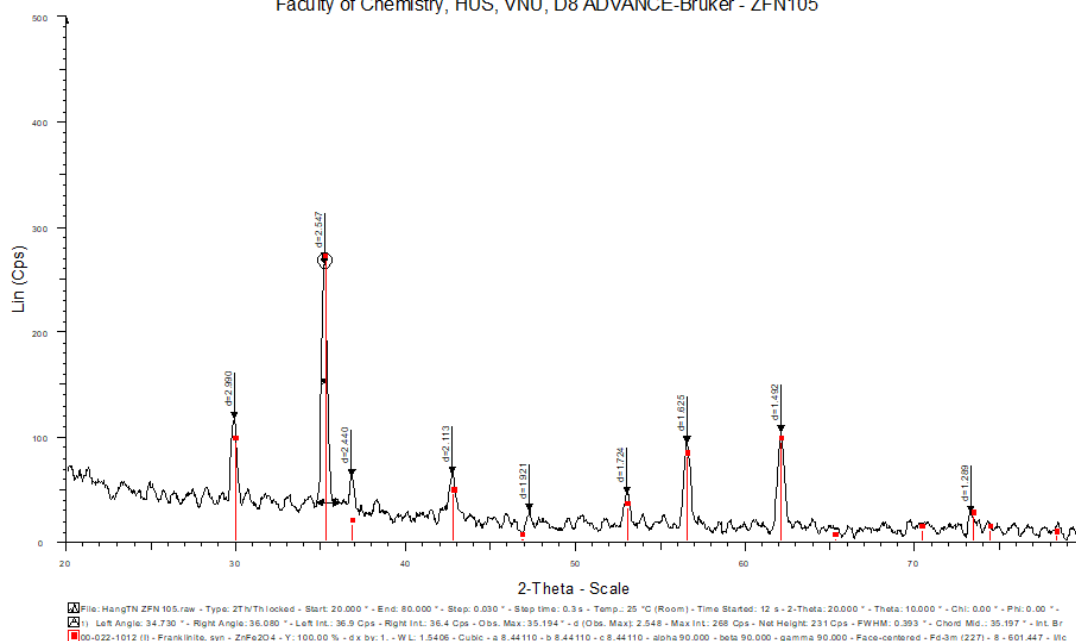


Phụ lục 2.40. Giải đồ XRD của $\text{ZnLa}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$



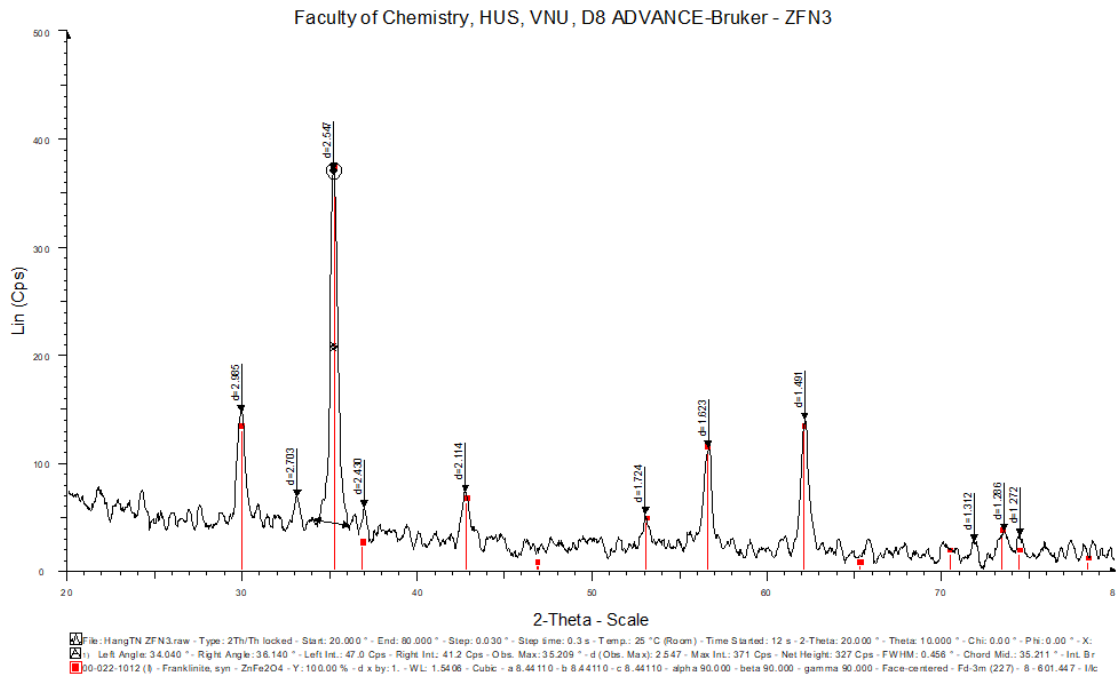
Phụ lục 2.41. Giản đồ XRD của $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - ZFN105

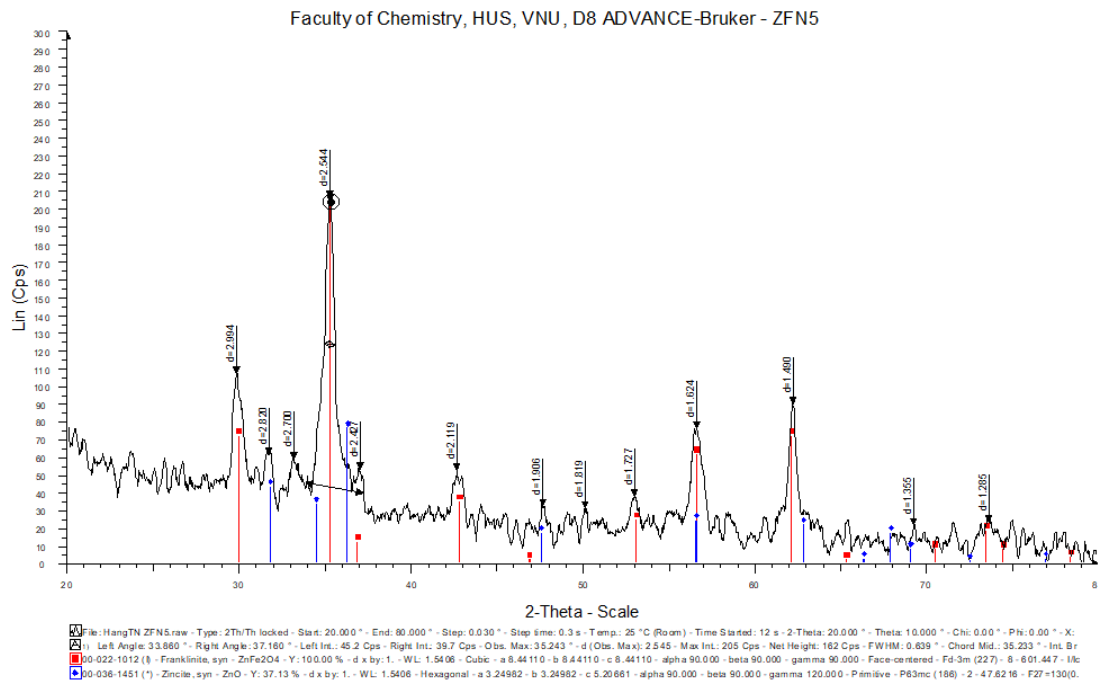


Phụ lục 2.42. Giản đồ XRD của $\text{ZnNd}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$

mm

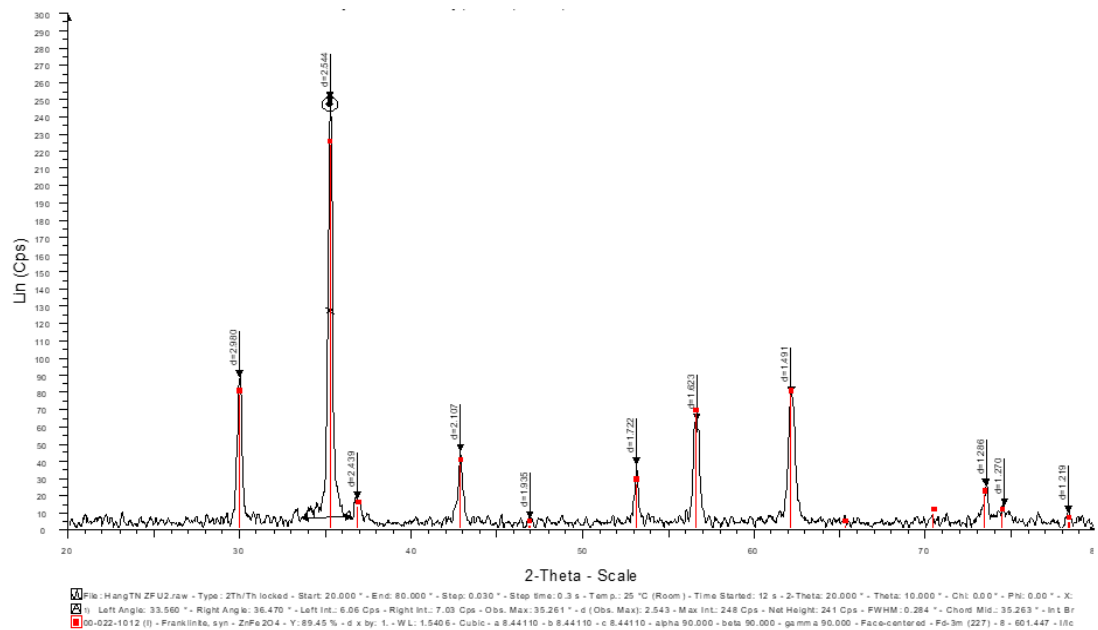


Phụ lục 2.43. Giải đồ XRD $\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$

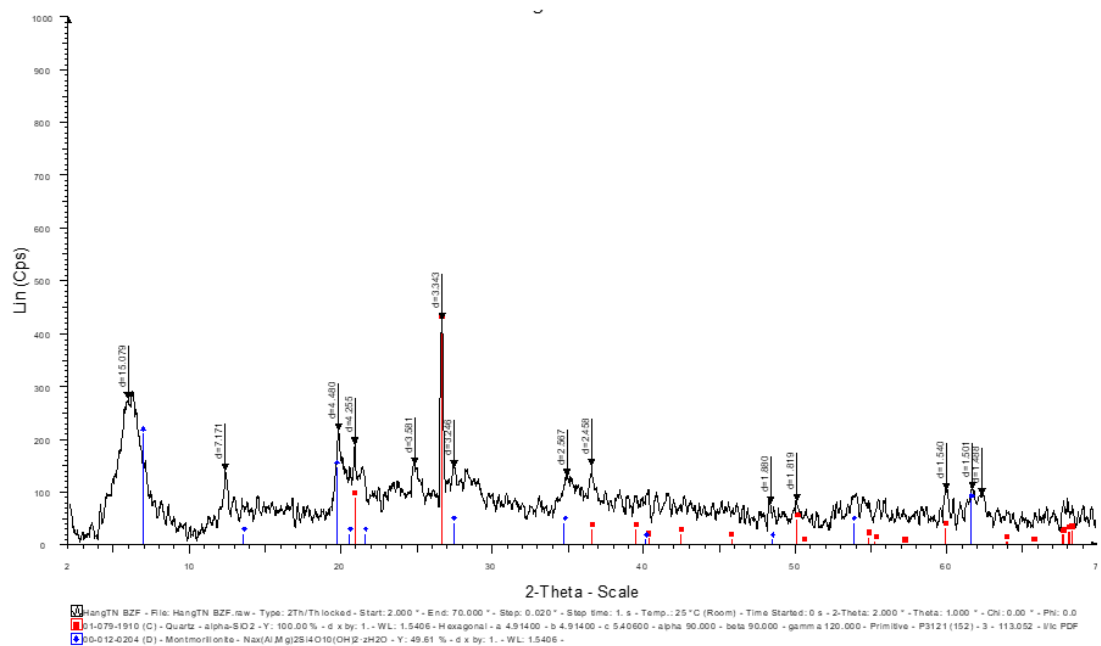


Phụ lục 2.44. Giải đồ XRD $\text{ZnNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$

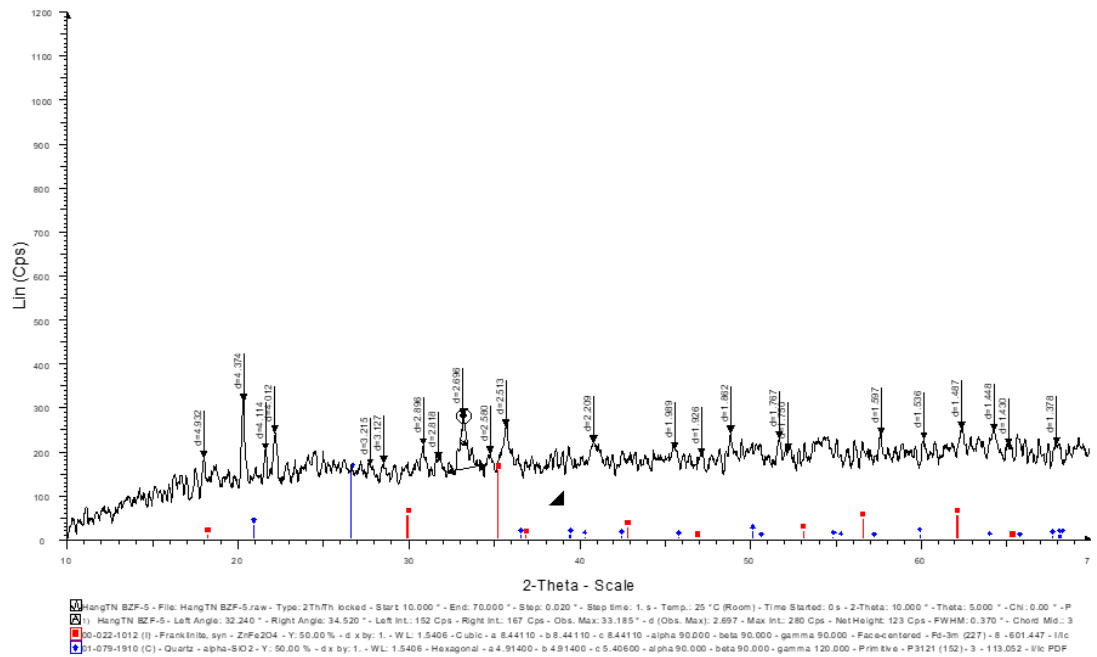
nn



Phụ lục 2.45. Giải đồ XRD của ZnFe_2O_4

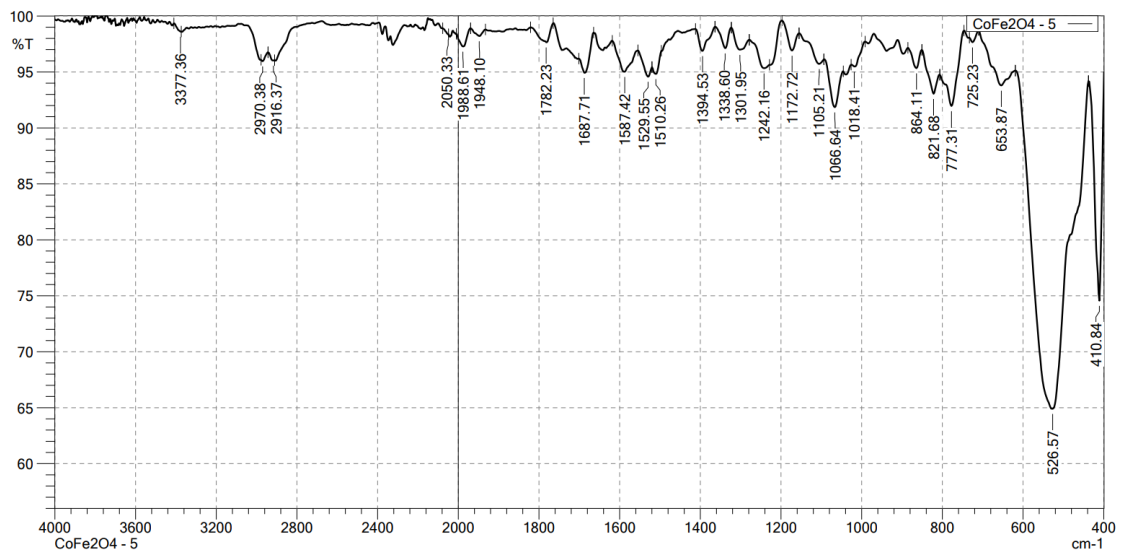


Phụ lục 2.46. Giải đồ XRD của Bentonit



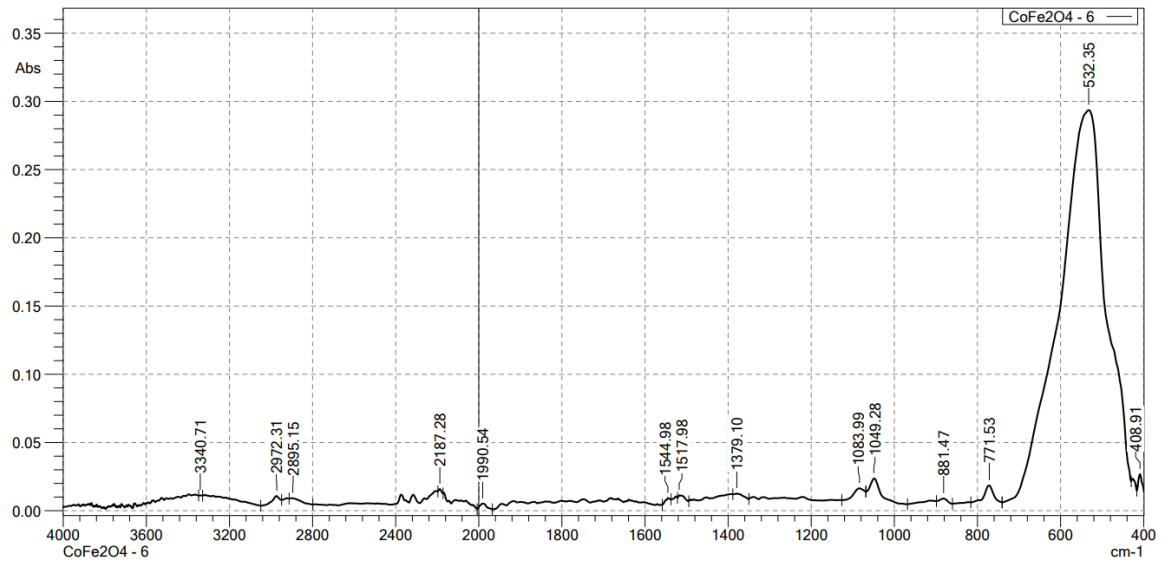
Phụ lục 2.47. Giản đồ XRD của $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$

Phụ lục 3: Phổ IR của các mẫu

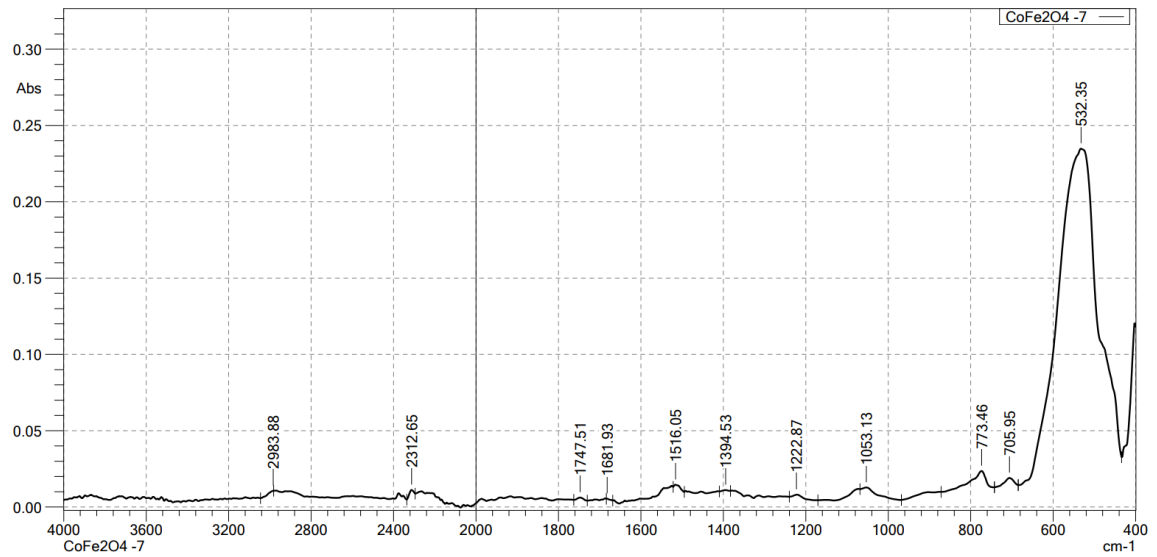


Phụ lục 3.1. Phổ IR của CoFe_2O_4 nung ở 500°C

pp

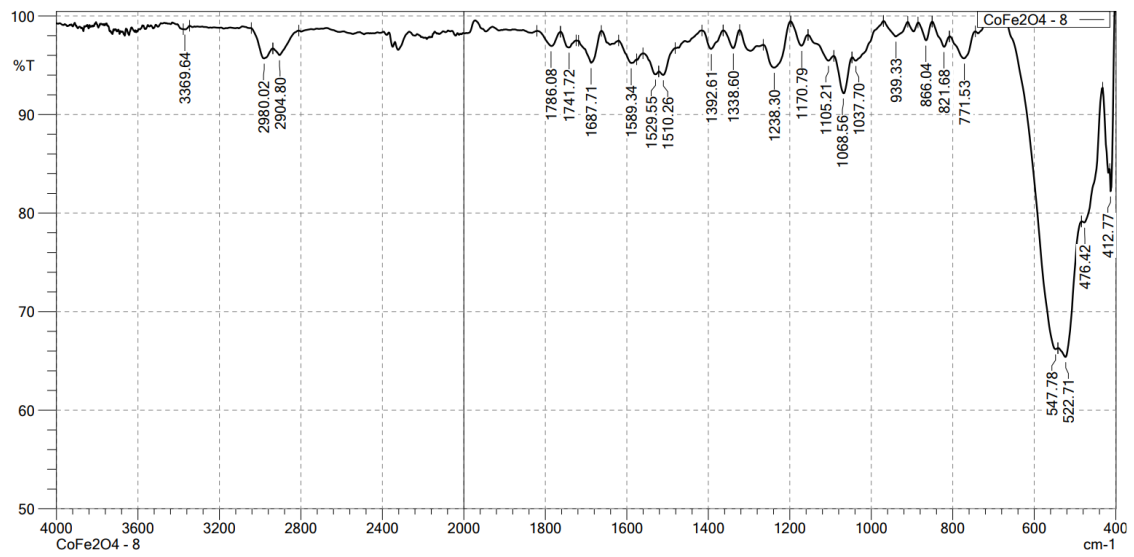


Phụ lục 3.2. Phổ IR của CoFe₂O₄ nung ở 600°C

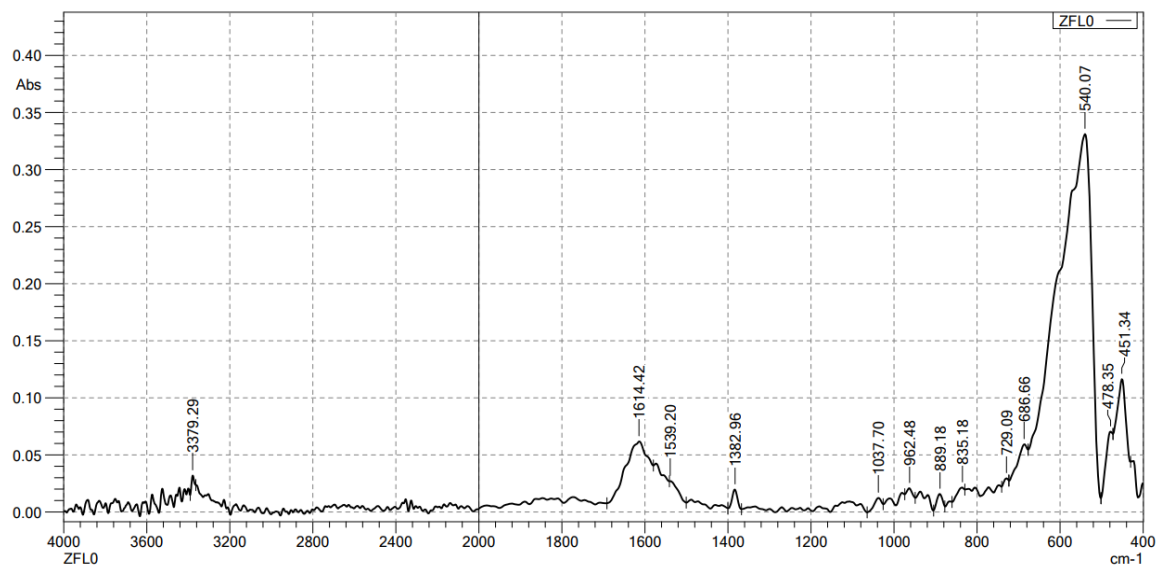


Phụ lục 3.3. Phổ IR CoFe₂O₄ nung ở 700°C

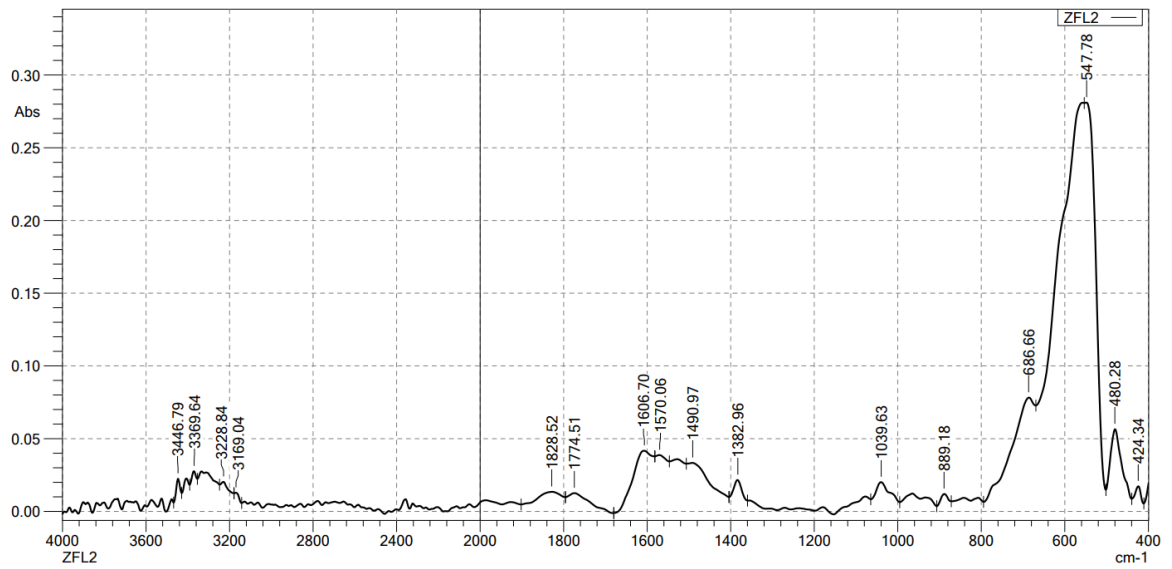
qq



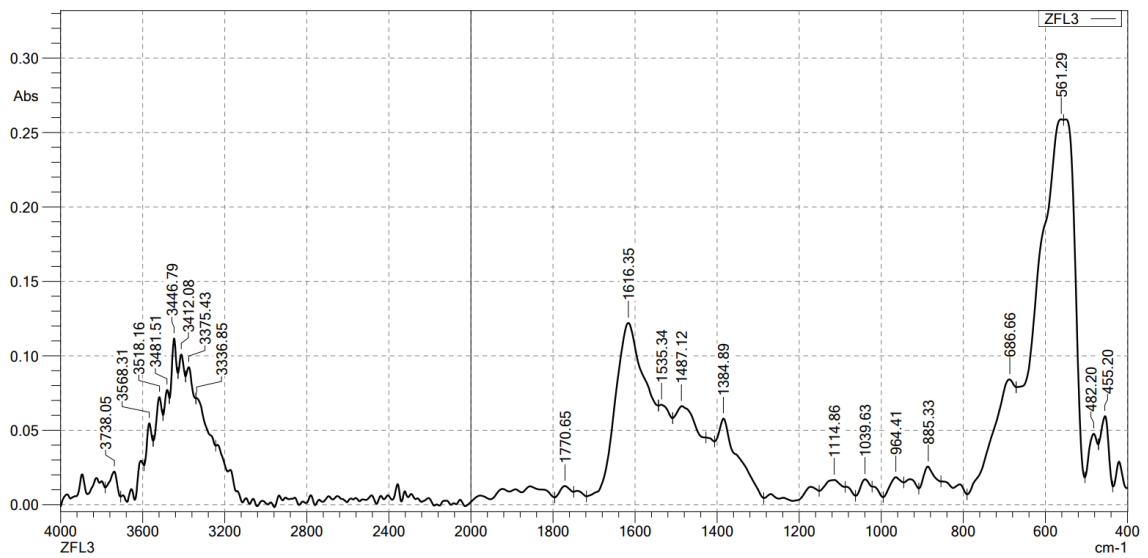
Phụ lục 3.4. Phổ IR CoFe_2O_4 nung ở 800°C



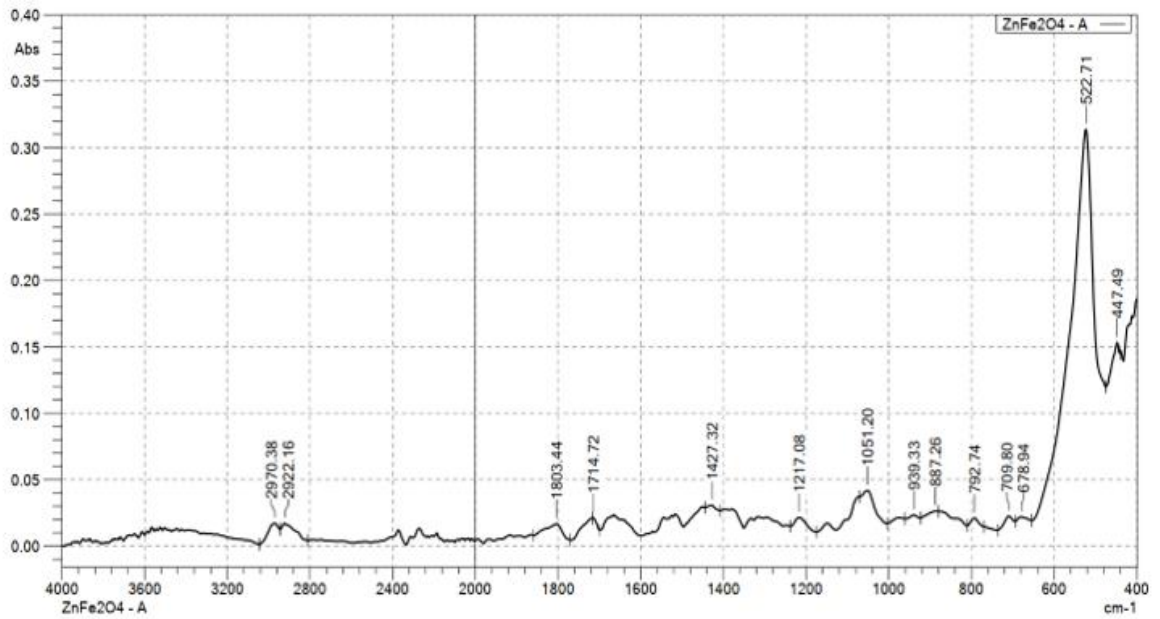
Phụ lục 3.5. Phổ IR của $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4 (x=0)$



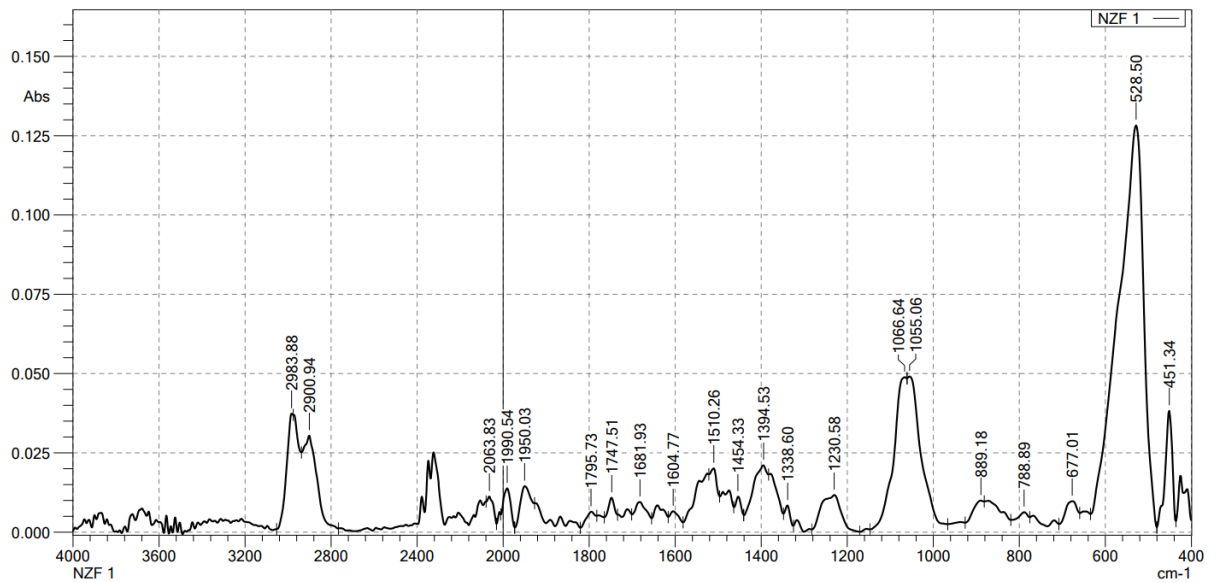
Phụ lục 3.6. Phổ IR của $\text{ZnLa}_{0.01}\text{Fe}_{1.99}\text{O}_4$



Phụ lục 3.7. Phổ IR của $\text{ZnLa}_{0.03}\text{Fe}_{1.97}\text{O}_4$

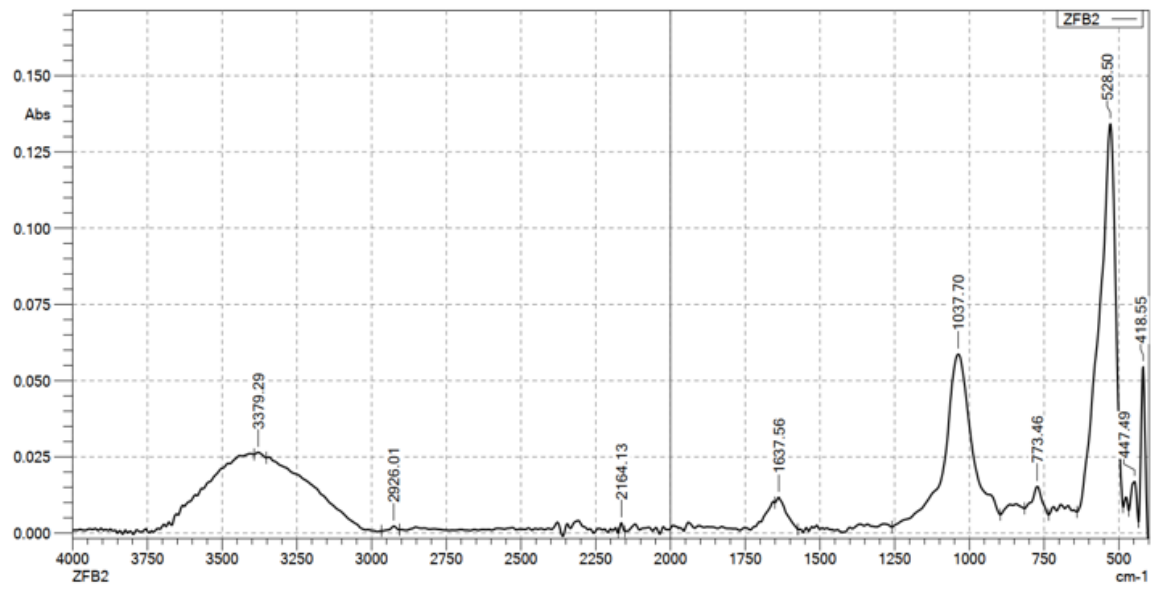


Phụ lục 3.8. Phổ IR của $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4 (x=0)$



Phụ lục 3.9. Phổ IR của $\text{ZnNd}_{0.01}\text{Fe}_{1.99}\text{O}_4$

tt



Phụ lục 3.10. Phổ IR của ZnFe₂O₄/BT