

Tổng hợp vật liệu composite từ tính $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ làm xúc tác quang Fenton cho phản ứng phân hủy methylene blue dưới bức xạ khả kiến

Vũ Năng An^{1,2,*}, Lê Thị Ngọc Hoa^{1,2}, Phạm Thị Thu Giang^{1,2}, Võ Huỳnh Trà My^{1,2}, Lê Tiến Khoa^{1,2}

TÓM TẮT

Vật liệu CoFe_2O_4 (CFO), điều chế bằng phương pháp nhiệt dung môi, được sử dụng để tổng hợp composite CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ từ tính. Vật liệu CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ được chế tạo bằng kỹ thuật sol-gel, kết hợp nung thiêu kết ở 500°C. Cấu trúc, hình thái bề mặt và tính chất của vật liệu CoFe_2O_4 (CFO) được phân tích bằng giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier, phương pháp phân tích nhiệt vi sai, phổ tán sắc năng lượng tia X, ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường và từ kế mẫu rung. Vật liệu CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tạo thành có dạng hình cầu với kích thước trung bình 98 ± 23 nm. Sự hình thành và gắn kết của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lên bề mặt CFO đã làm cho độ từ hóa bão hòa của CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ giảm và lực kháng từ tăng so sánh với pha nền CFO. Khi sử dụng làm xúc tác quang Fenton trong phản ứng phân hủy methylene blue (MB) dưới bức xạ khả kiến với hợp chất cho electron là oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), giá trị hằng số tốc độ biểu kiến của CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tính được là 0,696 giờ⁻¹. Quá trình Fenton quang xúc tác tuân theo phương trình động học giả bậc 1, sau 180 phút phản ứng, hàm lượng MB bị phân hủy khoảng 90%. Sự gắn kết của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ không chỉ làm thay đổi thành phần pha trong cấu trúc vật liệu mà còn gây ra sự phân bố lại của các cation kim loại trên bề mặt của CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sự gia tăng của Fe trên bề mặt CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ đã thúc đẩy sự hình thành các phức ferrioxalate bề mặt thông qua phản ứng giữa ion Fe^{3+} trên bề mặt và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Sau đó, dưới bức xạ khả kiến, các phức chất ferrioxalate này đã bị kích thích và sản sinh ra các gốc tự do như $\text{C}_2\text{O}_4\bullet^-$, $\bullet\text{OH}$, và $\text{O}_2\bullet^-$, giúp phân hủy hiệu quả phân tử MB trong dung dịch. Ngoài ra, xúc tác CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ còn có độ ổn định cao và hiệu năng tốt sau năm lần sử dụng liên tiếp. Các kết quả trên hứa hẹn hướng đến ứng dụng thực tế loại vật liệu này trong lĩnh vực xử lý các loại phẩm nhuộm hữu cơ độc hại trong nước.

Từ khóa: composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, xúc tác Fenton quang hóa, sol - gel, bức xạ khả kiến

¹Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG-HCM,

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Liên hệ

Vũ Năng An, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG-HCM,

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: vnana@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 29-4-2023
- Ngày sửa đổi: 28-8-2023
- Ngày chấp nhận: 26-12-2024
- Ngày đăng: 31-12-2024

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i4.1288>



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



MỞ ĐẦU

Một trong những vấn đề lớn mà thế giới đang phải đối mặt là sự ô nhiễm môi trường từ các nguồn nước thải dệt nhuộm. Các phân tử thuốc nhuộm hữu cơ độc hại tồn tại trong nước không chỉ gây ra nhiều tác động tiêu cực đến sức khỏe con người mà còn cả đối với đời sống thủy sinh¹⁻⁴. Vì vậy, việc xử lý các hợp chất này đang trở thành một nhu cầu cấp thiết. Hiện nay, có khá nhiều các công bố cho kết quả hứa hẹn trong việc loại bỏ hay phân hủy các loại phẩm nhuộm nguy hiểm này bằng các phương pháp như sinh học, vật lý và hóa học⁵⁻⁸. Từ các hệ sinh thái ven biển, Zhuang và các cộng sự⁵ đã phân lập được 13 chủng vi khuẩn, có khả năng phân hủy 8 loại thuốc nhuộm loại azo trong điều kiện môi trường tương tự như trong nước thải dệt may (độ mặn cao, pH thay đổi trong một khoảng lớn và có các kim loại có khả năng gây độc cho vi khuẩn). Tuy nhiên, khả năng phân hủy sinh học của thuốc nhuộm bị ảnh hưởng bởi cấu trúc

hóa học và vị trí của các nhóm chức, cũng như loại vi khuẩn được phân lập. Xie cùng các cộng sự⁶ đã sử dụng polyphenol, chiết xuất từ lá trà xanh (TPP), và ion Fe(III) để loại bỏ thuốc nhuộm malachite green bằng phương pháp hóa lý. Kết quả đã loại bỏ được 96% thuốc nhuộm trong 10 phút, với nồng độ ban đầu của dung dịch thuốc nhuộm là 50 mg. L⁻¹ cùng hàm lượng TPP và ion Fe(III) sử dụng tối ưu lần lượt là 0,50 mmol. L⁻¹ và 0,10 mmol. L⁻¹. Phương pháp này tuy có ưu điểm là chi phí thấp, dễ vận hành nhưng quá trình xử lý chỉ loại bỏ màu nhưng không làm phân hủy thuốc nhuộm. Ngoài ra, hàm lượng Fe(III) trong quá trình phải được kiểm soát cẩn thận vì ion Fe(III) nếu không được thu hồi, sẽ tạo ra bùn dư sau quá trình xử lý.

Hiện nay, các quá trình oxy hóa nâng cao (AOP) đã cho thấy hiệu quả tốt trong việc loại bỏ các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, bao gồm dược phẩm, các hợp chất phenolic, thuốc trừ sâu, thuốc diệt nấm, thuốc nhuộm hữu cơ và nhiều loại hợp chất độc hại

Trích dẫn bài báo này: An V N, Hoa L T N, Giang P T T, My V H T, Khoa L T. Tổng hợp vật liệu composite từ tính $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ làm xúc tác quang Fenton cho phản ứng phân hủy methylene blue dưới bức xạ khả kiến. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 8(4):3152-3167.

khác⁹⁻¹¹. Sự phân hủy của các hợp chất trên bằng AOP tạo ra các hợp chất không độc hại, như CO₂, H₂O và các loại muối vô cơ. Một trong những AOP được áp dụng phổ biến nhất hiện nay là xúc tác quang dị thể, là quá trình các chất xúc tác quang, thường là chất bán dẫn, được kích hoạt bằng năng lượng ánh sáng. Khi các chất bán dẫn này hấp thụ các photon ánh sáng tới, có năng lượng lớn hơn hoặc bằng năng lượng vùng cấm, sẽ tạo ra sự chuyển dời của các electron. Các electron từ vùng hóa trị (VB) nhận năng lượng để nhảy lên vùng dẫn (CB), e^-_{CB} , và để lại lỗ trống ở VB, h^+_{VB} . Sau đó, các e^-_{CB} và h^+_{VB} này lần lượt tham gia vào quá trình khử và oxy hóa¹². Các h^+_{VB} lấy electron từ các chất ô nhiễm bị hấp phụ trên bề mặt chất bán dẫn hoặc phản ứng với H₂O để tạo thành các gốc hydroxyl ($\bullet OH$) hoạt tính. Mặt khác, các e^-_{CB} khử O₂ để tạo thành $\bullet O_2^-$, tiểu phân này có thể tiếp tục bị dị ly để tạo thành $\bullet OH$ thông qua các phản ứng dây chuyền¹³.

Quá trình Fenton là một loại AOP trong đó các phân tử hữu cơ bị phân hủy bởi các gốc $\bullet OH$, là sản phẩm của phản ứng giữa Fe²⁺ với H₂O₂¹⁴. Các quá trình này được gọi là phản ứng Fenton hoặc phản ứng giống Fenton, dựa trên việc sử dụng các kim loại chuyển tiếp có nhiều trạng thái oxy hóa khác nhau, để tạo ra các gốc $\bullet OH$ khi phản ứng với H₂O₂ trong chu trình oxy hóa khử¹⁵. Các hệ xúc tác quang Cu/H₂O₂ cho thấy cả hai trạng thái oxy hóa của đồng (Cu²⁺/Cu⁺) đều dễ dàng phản ứng với H₂O₂ để tạo thành các gốc $\bullet OH$, giúp thúc đẩy quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ^{15,16}. Ngoài ra, một số chất xúc tác khác cũng đã cho thấy được tính hiệu quả trong AOP, đặc biệt là trong quang xúc tác và các phản ứng giống Fenton như các cấu trúc dị thể của FeTiO₃/TiO₂, α -Fe₂O₃/ZnO và BiOBr/CeO₂^{10,17,18} và các hợp chất spinel ferrite MFe₂O₄ (M = Zn, Ni, Co, Cu)¹⁹⁻²¹. Spinel ferrite là loại vật liệu nano lưỡng kim loại do cấu trúc hóa học có tồn tại cả hai loại cation của hai kim loại khác nhau. Đây là loại vật liệu không những có khả năng điều chỉnh được thành phần và cấu trúc mà còn có hoạt tính xúc tác quang-Fenton đầy hứa hẹn. Ngoài ra, spinel ferrite còn có đặc tính sắt từ cao, nên có thể dễ dàng tách ra khỏi dung dịch sau khi xử lý²². Tuy nhiên, hoạt tính của xúc tác ferrite vẫn còn nhiều hạn chế cần được cải thiện để có thể đưa vào ứng dụng trong thực tế. Gần đây, Guo cùng các cộng sự²³ đã chứng minh sự có mặt của tartaric acid trong hệ quang Fenton của ferrite và H₂O₂ giúp cải thiện khả năng loại bỏ methylene blue (MB) từ 52% lên 92% trong vòng 80 phút. Theo những nghiên cứu trước đây, trong phản ứng quang Fenton, H₂O₂ là một hợp chất oxy hóa được sử dụng phổ biến, do hợp chất này dễ dàng bị phân hủy thành các gốc tự do $\bullet OH$ và

$\bullet O_2^-$ ^{15,24,25}. Tuy nhiên, nhược điểm của H₂O₂ là không bền, dễ dàng bị phân hủy để tạo thành O₂ và H₂O. Điều này làm hạn chế việc sử dụng hợp chất này trong quá trình quang Fenton²⁶. Những công bố gần đây cho thấy việc thay thế H₂O₂ bằng oxalic acid (H₂C₂O₄) không những có thể kéo dài thời gian bảo quản mà còn cải thiện đáng kể hiệu suất quang-Fenton của các hợp chất spinel ferrite²⁷⁻²⁹. Khi được hòa tan trong dung dịch, oxalic acid phản ứng với các ion Fe³⁺ để tạo thành các phức chất ferrioxalate. Đây là các phức chất có khả năng hấp thụ ánh sáng tốt và dễ dàng sản sinh ra các gốc tự do như C₂O₄ $\bullet^-$, $\bullet OH$, và O₂ $\bullet^-$, là những tác nhân chính để phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ thành CO₂, O₂ và H₂O³⁰⁻³². Ngoài ra, theo công bố gần đây nhất của nhóm chúng tôi³³ về vật liệu CoFe₂O₄ (CFO) cho thấy hoạt tính xúc tác quang Fenton có xu hướng tăng lên khi hàm lượng Fe bề mặt chất xúc tác CFO tăng. Trên cơ sở đó, bài báo trình bày việc chế tạo CFO, tiếp đến là gắn kết α -Fe₂O₃ trên bề mặt CFO để tăng cường hoạt tính xúc tác quang Fenton của vật liệu CFO/ α -Fe₂O₃. Trước nghiên cứu này, nhóm của Oliveira cùng các cộng sự³⁴ đã chế tạo vật liệu CFO/ γ -Fe₂O₃ cấu trúc lõi-vỏ làm vật liệu hấp phụ As(V) trong nước, hay gần đây nhất nhóm chúng tôi cũng đã chế tạo vật liệu CuFe₂O₄/Fe₂O₃ để làm xúc tác quang Fenton phân hủy MB³⁵. Vật liệu CuFe₂O₄/Fe₂O₃ được chế tạo bằng một quy trình ngâm tẩm-nung nhiệt qua hai giai đoạn. Đầu tiên, pha nền CuFe₂O₄ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa, tiếp đến là nung ở 800°C. Giai đoạn thứ hai là gắn kết Fe₂O₃ lên CuFe₂O₄ bằng cách tẩm dung dịch Fe³⁺ lên CuFe₂O₄ trong môi trường NaOH. Kỹ thuật này giúp gắn kết Fe(OH)₃ lên bề mặt CuFe₂O₄, tiếp đến là vật liệu được nung ở 500°C để hình thành CuFe₂O₄/Fe₂O₃. Phương pháp chế tạo trên mặc dù đơn giản, nhưng cũng có một số nhược điểm như tiêu tốn năng lượng cho hai quá trình nung ở nhiệt độ cao, xuất hiện thêm pha CuO trong cấu trúc vật liệu và độ từ hóa bão hòa của vật liệu CuFe₂O₄/Fe₂O₃ còn khá thấp. Điều này có thể hạn chế cho quá trình thu hồi và tái sử dụng xúc tác. Ngoài ra, hoạt tính phân hủy MB của CuFe₂O₄/Fe₂O₃ khi có mặt H₂C₂O₄ dưới ánh sáng khả kiến còn thấp. Chính vì lý do đó, bài báo trình bày quá trình chế tạo composite CFO/ α -Fe₂O₃ trải qua ba giai đoạn là nhiệt dung môi tạo CFO, tiếp đến là gắn kết Fe₂O₃ lên CFO bằng phương pháp sol-gel và cuối cùng là nung ở 500°C để hình thành CFO/ α -Fe₂O₃.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Hai tiền chất của cobalt và sắt là cobalt (II) chloride hexahydrate (CoCl₂.6H₂O, 99,0%) và iron (III)

chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,0%) cùng polyethylene glycol (PEG-6.000, 99,0%), ammonium acetate (NH_4OAc , $\geq 98,0\%$), dung dịch ammoniac (NH_3 , 25-28%), dung môi ethylene glycol (EG, 99%) được mua từ hãng XiLong, Trung Quốc. Polyvinylpyrrolidone (PVP, 1.300.000 Da, 99%) và phẩm nhuộm MB ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, $\geq 97\%$) đều được mua từ hãng Sigma-Aldrich, Mỹ. Dung môi ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,5%) được mua từ hãng Chemsol, Việt Nam. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần phải tinh chế lại.

Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để phân tích đặc tính tinh thể và thành phần pha của vật liệu. Giản đồ XRD được phân tích trên thiết bị Empyrean (PANalytical), với giá trị góc 2θ thay đổi từ 10° đến 80° cùng bước chuyển là $0,02^\circ/\text{phút}$. Thành phần hóa học được phân tích bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), được đo trên máy quang phổ Thermo Fisher SCIENTIFIC (Mỹ), trong vùng số sóng $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ với độ phân giải là 4 cm^{-1} . Trước khi phân tích, vật liệu dạng bột được nghiền mịn và sấy trong 24 giờ ở 80°C . Sau đó, vật liệu được trộn và ép viên với KBr theo tỷ lệ khối lượng vật liệu và KBr là 1:100 ở lực nén 250 kN. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) được dùng để khảo sát hình thái học của vật liệu, được phân tích trên thiết bị S-4800 ở thế gia tốc 10 kV. Thành phần và hàm lượng của các nguyên tố hiện diện trên bề mặt vật liệu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), được phân tích từ hệ EMAX ENERGY kết hợp trên thiết bị S-4800. Các tính chất từ của vật liệu bao gồm độ từ hóa bão hòa (M_s), độ từ dư (M_r), lực kháng từ (H_c) và đường cong từ trễ được phân tích bằng phương pháp từ kế mẫu rung (VSM) trên thiết bị System ID: EV11, SN:2010062. Quá trình phân tích được đo với giá trị từ trường ngoài từ -12.000 đến +12.000 Oe. Tính chất nhiệt của vật liệu được phân tích bằng giản đồ nhiệt vi sai (TGA-DTA), được đo trên thiết bị SETLINE STA (Setaram, Pháp). Một lượng nhỏ mẫu (10–15 mg) được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường không khí. Hoạt tính Fenton quang xúc tác của vật liệu được khảo sát dựa trên quá trình phân hủy phẩm nhuộm MB. Hàm lượng MB còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang. Phân tích trắc quang được thực hiện trên máy quang phổ Helios Omega UV-Vis (Thermo Fisher Scientific, USA).

Tổng hợp CoFe_2O_4 bằng phương pháp nhiệt dung môi

Quy trình tổng hợp vật liệu CoFe_2O_4 bằng phương pháp nhiệt dung môi được tiến hành theo các bước

dựa trên công bố trước đây³⁶. Đầu tiên, dung dịch tiền chất kim loại được điều chế bằng cách hòa tan 1,60 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 3,20 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 20 mL ethylene glycol. Tiếp đến, 0,75 gam polyethylene glycol (PEG-6.000) và 0,20 gam polyvinylpyrrolidone (PVP-1.300.000) được lần lượt thêm vào và hỗn hợp được khuấy liên tục trong 1 giờ, để thu được dung dịch có màu đỏ nâu. Sau đó, NH_4OAc (90 mmol) tiếp tục được thêm vào và hỗn hợp lại được khuấy cho đến khi thu được dung dịch màu đen đồng nhất. Cuối cùng, dung dịch được chuyển vào bình thủy nhiệt bằng Teflon - thép không gỉ (dung tích 80 mL) và ủ nhiệt ở 200°C trong 11 giờ. Bình thủy nhiệt sau đó được làm lạnh đến nhiệt độ phòng và sản phẩm rắn được cô lập nhờ nam châm đất hiếm. Sản phẩm rắn này được rửa lại nhiều lần bằng nước DI cho đến khi pH trung hòa, sau đó lại được rửa ba lần bằng ethanol. Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô ở 90°C cho đến khi khối lượng không đổi, và được ký hiệu là CFO.

Tổng hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp sol-gel

Đầu tiên, 0,234 gam CoFe_2O_4 và 0,270 gam $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được cho vào 25 mL nước DI. Hỗn hợp được khuấy liên tục bằng máy khuấy trục IKA RW 20 digital ở 40°C trong 10 phút. Tiếp đến, dung dịch NH_3 được nhỏ giọt từ từ vào cho đến khi pH của hỗn hợp đạt đến 10 và hỗn hợp chuyển hoàn toàn sang màu đen. Tiếp tục khuấy bằng máy khuấy trục ở 40°C trong 2 giờ để hỗn hợp chuyển sang dạng gel. Sau đó, hệ gel được ủ nhiệt ở 90°C trong 3 giờ. Hết thời gian ủ nhiệt, hệ được làm lạnh xuống nhiệt độ phòng. Sản phẩm rắn được cô lập, lấy ra bằng cách sử dụng nam châm đất hiếm và được rửa 3 lần với nước DI, tiếp đến là 3 lần với ethanol. Sản phẩm sau đó được sấy khô ở 90°C cho đến khi khối lượng không đổi và được ký hiệu là CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cuối cùng vật liệu CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ được nung thiêu kết trong không khí ở 500°C trong 2 giờ, với tốc độ gia nhiệt từ nhiệt độ phòng lên 500°C là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Sản phẩm của giai đoạn này được ký hiệu là CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Để so sánh, vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thuần cũng được chế tạo trong điều kiện tương tự.

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang Fenton

Hoạt tính Fenton quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua sự phân hủy MB dưới bức xạ khả kiến. Toàn bộ thời gian trong suốt quá trình khảo sát, phản ứng được thực hiện trong một buồng kín với nhiệt độ luôn được duy trì ở $29\text{--}31^\circ\text{C}$. Đầu tiên, 0,050 g chất xúc tác được thêm vào 250 mL dung dịch có chứa MB ($5 \times 10^{-5}\text{ mol. L}^{-1}$) và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (10^{-3}

mol. L⁻¹). Hỗn hợp phản ứng có giá trị pH ở khoảng 7 và được khuấy liên tục bằng máy khuấy trục IKA RW 20 digital trong bóng tối 1 giờ để quá trình hấp phụ – giải hấp phụ đạt cân bằng. Sau đó, hệ phản ứng được chiếu xạ dưới nguồn sáng khả kiến (9 W Osram Dulux S, cường độ sáng 12,5 W.m⁻²) được đặt cách bề mặt hỗn hợp phản ứng 10 cm. Sau mỗi 30 phút, 10 mL dung dịch được lấy ra khỏi hệ phản ứng và xúc tác được tách ra khỏi dung dịch này bằng nam châm đất hiếm. Nồng độ MB còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis ở bước sóng 664 nm trên thiết bị Helios Omega UV-VIS (Thermo Fisher Scientific, USA). Với mỗi chất xúc tác, phản ứng phân hủy MB được khảo sát ba lần trong cùng điều kiện để lấy giá trị trung bình.

Sau khi kết thúc phản ứng, xúc tác CFO/ α -Fe₂O₃ được tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm đất hiếm và được rửa lại bằng nước và ethanol ba lần. Sau đó, xúc tác được sấy khô ở 90°C cho đến khi khối lượng không đổi và tiếp đến là thực hiện lại phản ứng trong điều kiện tương tự như ban đầu. Khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu CFO/ α -Fe₂O₃ trong phản ứng phân hủy MB được đánh giá qua năm chu kỳ sử dụng.

KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Giản đồ XRD

Hình 1 là giản đồ XRD của vật liệu CFO được chế tạo bằng phương pháp nhiệt dung môi và vật liệu α -Fe₂O₃ được chế tạo bằng phương pháp sol – gel, khi ủ nhiệt ở 90°C và nung ở 500°C. Kết quả cho thấy giản đồ XRD của vật liệu CFO có sự hiện diện của một số đỉnh nhiễu xạ đặc trưng có cường độ cao tại các giá trị 2θ lần lượt là 30,6°; 35,4°; 43,0°; 53,6°; 57,0° và 62,5°, tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (422), (511) và (440) trong cấu trúc tinh thể lập phương của vật liệu CoFe₂O₄ (JCPDS No. 22-1086)³⁷. Đặc tính tinh thể của vật liệu Fe₂O₃ sau khi ủ nhiệt ở 90°C rất yếu. Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện không rõ ràng, cường độ yếu và độ nhiễu đường nền của giản đồ XRD rất lớn. Sau khi nung ở 500°C trong không khí, cấu trúc tinh thể của Fe₂O₃ có sự cải thiện đáng kể. Giản đồ XRD lúc này xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao tại các giá trị 2θ là 24,2°; 33,2°; 35,7°; 40,9°; 49,5°; 54,1°; 62,5° và 64,0°, tương ứng các mặt mạng (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) và (300) trong cấu trúc tinh thể trực thoi của α -Fe₂O₃ (JCPDS No. 84-0331)³⁸. Như vậy, có thể thấy, sau khi ủ nhiệt ở 90°C oxide sắt vẫn chủ yếu ở trạng thái vô định hình^{39,40}. Khi được thiêu kết ở 500°C, các phân tử được cung cấp năng lượng nhiệt để tái sắp xếp và hình thành cấu trúc tinh thể chặt chẽ và bền vững hơn so với ban đầu.

Hình 2 là giản đồ XRD của vật liệu CFO/Fe₂O₃ và CFO/ α -Fe₂O₃. Sau khi thực hiện quá trình sol-gel gắn kết Fe₂O₃ lên giá mang CFO và ủ nhiệt ở 90°C thì kết quả XRD cho thấy vật liệu CFO/Fe₂O₃ chỉ có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 2θ tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (511) và (440); đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của CFO. Sau khi được nung ở 500°C, giản đồ XRD của vật liệu CFO/ α -Fe₂O₃ ngoài những đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha nền CFO, xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 2θ là 24,2°; 33,2°; 40,9°; 49,5°; 54,1° và 64,0°, tương ứng với các mặt mạng (012), (104), (113), (240), (116), (300) trong cấu trúc tinh thể của α -Fe₂O₃ (JCPDS No. 84-0331)³⁸. Sự xuất hiện rõ ràng của cả pha CFO và pha α -Fe₂O₃ trong cấu trúc vật liệu CFO/ α -Fe₂O₃ đã cho thấy rằng α -Fe₂O₃ đã được gắn kết lên pha nền CFO bằng phương pháp sol-gel, kết hợp với quá trình thiêu kết vật liệu tại 500°C trong không khí. Kích thước tinh thể của từng pha thành phần được tính bằng công thức Debye – Scherrer⁴¹: $D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$. Trong đó D là kích thước tinh thể, λ là bước sóng của bức xạ tia X (1,5406 Å), β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (FWHM) và θ là góc nhiễu xạ Bragg đo bằng radian. Kích thước tinh thể được tính toán từ đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh nhất trên giản đồ XRD, đỉnh nhiễu xạ (311) đối với CoFe₂O₄ và đỉnh nhiễu xạ (104) đối với α -Fe₂O₃ (Bảng 1).

Bảng 1 cho thấy kích thước tinh thể của vật liệu CFO và α -Fe₂O₃ thuần có giá trị lần lượt là 26,76 và 23,94 nm. Sau quá trình sol-gel gắn kết Fe₂O₃ lên CFO thì kích thước tinh thể của CFO trong vật liệu CFO/Fe₂O₃ có giá trị 27,52 nm, lớn hơn so với vật liệu CFO thuần. Như vậy có thể thấy quá trình hình thành Fe₂O₃ cũng đã ảnh hưởng đến mặt mạng (311) trong cấu trúc tinh thể của CFO. Khi nung CFO/Fe₂O₃ tại 500°C để hình thành CFO/ α -Fe₂O₃ thì kích thước tinh thể của pha CFO giảm xuống còn 21,66 nm, cùng với đó là sự hình thành pha α -Fe₂O₃ có kích thước tinh thể là 23,38 nm. Giá trị này xấp xỉ với kích thước tinh thể của α -Fe₂O₃ thuần (23,28 nm). Kích thước tinh thể của CFO giảm có thể do sự hình thành và phát triển của α -Fe₂O₃ trong quá trình thiêu kết đã sinh ra các khuyết tật trong cấu trúc làm cho CFO bị phân mảnh nhỏ ra và đóng vai trò là mầm kết tinh cho các tinh thể α -Fe₂O₃ phát triển.

Giản đồ TGA-DTA

Tính chất cùng sự thay đổi trạng thái của vật liệu CFO/Fe₂O₃ theo nhiệt độ được khảo sát bằng giản đồ TGA, DTG và DTA (Hình 3). Trong phương pháp này vật liệu CFO/Fe₂O₃ được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng lên đến 800°C trong môi trường không khí.

Đường cong TGA cho thấy vật liệu CFO/Fe₂O₃ trong vùng nhiệt độ khảo sát có ba giai đoạn hao hụt nhỏ về khối lượng, tương ứng với ba mũi tín hiệu có cường độ thấp trên đường cong DTG. Giai đoạn mất khối lượng đầu tiên diễn ra với tốc độ khá nhanh trong vùng nhiệt độ từ 50°C đến 200°C, tương ứng với mũi thu nhiệt ở 90,9°C trên giản đồ DTA. Đây là giai đoạn CFO/Fe₂O₃ thu nhiệt để làm bay hơi dư lượng ẩm có trong vật liệu và lượng hơi ẩm mất đi là khoảng 2,95%. Sau giai đoạn này, đường cong TGA không ghi nhận sự thay đổi khối lượng nào trong vùng nhiệt độ 200-275°C. Vật liệu bị mất khối lượng lần thứ hai khoảng 1,03% trong vùng nhiệt độ 275-437°C, và sau đó bền nhiệt tới 550°C. Kết quả DTA cho thấy sau giai đoạn thu nhiệt để loại bỏ hơi ẩm, CFO/Fe₂O₃ xuất hiện một mũi tỏa nhiệt có cường độ tương đối ở 250,3°C, theo ngay sau đó là mũi thu nhiệt nhỏ ở 389,9°C. Hiện tượng này có thể là do sau khi loại ẩm thì thành phần Fe₂O₃ đã bắt đầu tạo liên kết với pha CFO. Quá trình tạo liên kết này tỏa nhiệt và không làm vật liệu mất khối lượng (theo kết quả TGA). Quá trình thu nhiệt tiếp theo là vật liệu nhận nhiệt để cắt đứt liên kết ở các vùng vô định hình trong Fe₂O₃ và từng bước hình thành cấu trúc tinh thể α -Fe₂O₃⁴². Kết quả TGA cho thấy giai đoạn phân hủy nhiệt cuối bắt đầu ở 547°C và kết thúc ở 742°C, có tốc độ phân hủy cực đại ở 625°C cùng độ mất khối lượng là 2,1%, ứng với mũi tỏa nhiệt ở 624,81°C trên giản đồ DTA. Tại đây có thể xảy ra quá trình biến đổi một phần của CoFe₂O₄ thành α -Fe₂O₃. Nhận định này dựa trên công bố của nhóm chúng tôi khi nung thiêu kết vật liệu CFO tại 600°C trong môi trường không khí³³. Như vậy, kết hợp kết quả TGA-DTA cùng giản đồ XRD, nhiệt độ nung phù hợp cho sự hình thành CFO/ α -Fe₂O₃ là 500°C.

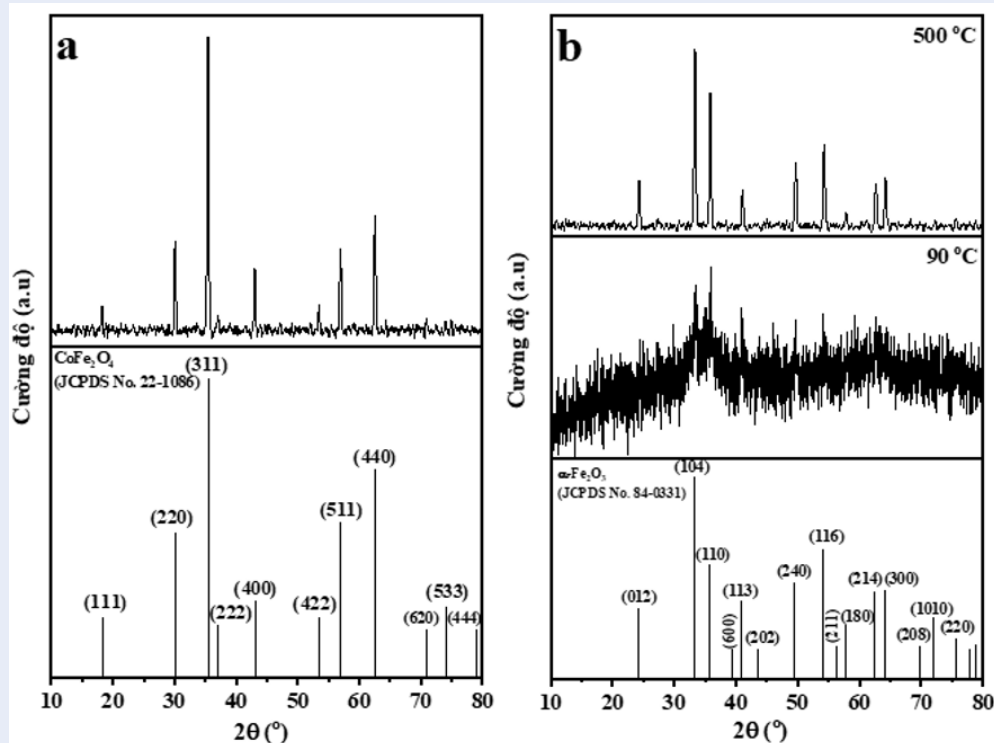
Phổ FT-IR

Kết quả phân tích phổ FT-IR của CFO, CFO/Fe₂O₃, CFO/ α -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃ được trình bày trên Hình 4. Mũi hấp thụ bầu rộng ở số sóng 3600-3200 cm⁻¹ và mũi hấp thụ ở số sóng 1640 cm⁻¹ trong phổ FT-IR của CFO, lần lượt đặc trưng cho dao động kéo dãn và dao động biến dạng uốn của liên kết O-H trong phân tử H₂O hấp phụ trong vật liệu. Do CFO là vật liệu spinel ferrite nghịch nên trong cấu trúc, các ion Co²⁺ chỉ chiếm các vị trí bát diện, trong khi đó các ion Fe³⁺ tồn tại cả trong vị trí bát diện và tứ diện. Trên phổ FT-IR của CFO, hai mũi hấp thụ xuất hiện rõ trong vùng vân tay đều là dao động kéo dãn của liên kết kim loại-oxygen trong cấu trúc tứ diện (M_{tu dien}-oxygen, ở 579 cm⁻¹) và cấu trúc bát diện (M_{bat dien}-oxygen, ở 415 cm⁻¹)⁴³. Liên kết M_{tu dien}-oxygen dao động ở số

sóng cao hơn so với liên kết M_{bat dien}-oxygen, do liên kết M_{tu dien}-oxygen có độ dài ngắn hơn liên kết M_{bat dien}-oxygen. Mũi hấp thụ có cường độ thấp ở số sóng 1420 cm⁻¹, được cho là của dao động biến dạng C-H thuộc nhóm methylene (CH₂) có trong thành phần hữu cơ PVP hoặc PEG, còn sót lại sau quá trình tổng hợp vật liệu⁴⁴. Phổ FT-IR của vật liệu α -Fe₂O₃ có hai mũi hấp thụ ở số sóng 555 và 471 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động của liên kết Fe-O trong cấu trúc hematite⁴⁵. Mũi hấp thụ tại số sóng 555 cm⁻¹ là dao động kéo dãn của liên kết Fe-O; trong khi đó tại số sóng thấp hơn, 471 cm⁻¹, là mũi hấp thụ đặc trưng cho dao động uốn của liên kết O-Fe-O⁴⁶. Mũi hấp thụ có cường độ yếu tại 1450 cm⁻¹ là dao động biến dạng của liên kết N-H trong ion NH₄⁺, được tạo thành giữa dung dịch FeCl₃ và dung dịch NH₃ trong quá trình chế tạo α -Fe₂O₃. Phổ FT-IR của α -Fe₂O₃ còn có sự xuất hiện các mũi hấp thụ tại số sóng 1400 và 1115 cm⁻¹. Đây là dao động kéo dãn của nhóm CO₃²⁻. Nguyên nhân có sự xuất hiện của mũi hấp thụ trên là do các oxide sắt (III) hoặc sắt (III) hydroxide dễ bị carbonate hóa bởi CO₂ trong khí quyển⁴⁷. Phổ FT-IR của CFO/Fe₂O₃ cũng xuất hiện hai mũi hấp thụ đặc trưng cho lượng ẩm hấp phụ trong vật liệu tại số sóng 3400 cm⁻¹ và 1640 cm⁻¹. Tương tự CFO, CFO/Fe₂O₃ cũng có hai mũi hấp thụ tại vùng số sóng 600-500 cm⁻¹, đặc trưng dao động của liên kết kim loại-oxygen. Tuy nhiên, cường độ tương đối của hai mũi hấp thụ này đã có sự thay đổi so với CFO ban đầu. Khi vật liệu CFO/Fe₂O₃ được nung tại 500°C thì trên phổ FT-IR của sản phẩm CFO/ α -Fe₂O₃, cường độ các mũi hấp thụ tại 3400 cm⁻¹ và 1640 cm⁻¹ đã yếu đi rất nhiều. Điều này là do lượng H₂O hấp phụ trong vật liệu đã gần như bay hơi hết, khi vật liệu được xử lý ở nhiệt độ cao. Mũi hấp thụ tại 2400 cm⁻¹ xuất hiện là do dao động kéo dãn của liên kết C=O trong CO₂ được hấp phụ trong vật liệu⁴⁸. Đồng thời, phổ FT-IR của CFO/ α -Fe₂O₃ quan sát thấy sự dịch chuyển số sóng của hai mũi hấp thụ trong vùng 600-500 cm⁻¹. Mũi hấp thụ đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết M_{tu dien}-O của CFO đã dịch chuyển về số sóng thấp hơn 561 cm⁻¹, trong khi đó mũi của liên kết M_{bat dien}-O đã dịch chuyển về số sóng lớn hơn 463 cm⁻¹. Như vậy, có thể thấy sự gắn kết pha α -Fe₂O₃ lên pha nền CFO đã có ảnh hưởng đến các nhóm chức trên bề mặt vật liệu CFO/ α -Fe₂O₃.

Ảnh FE-SEM và phổ EDX

Ảnh FE-SEM của các vật liệu CFO, α -Fe₂O₃, CFO/Fe₂O₃ và CFO/ α -Fe₂O₃ được hiển thị trên Hình 5. Vật liệu CFO có dạng hạt cầu với kích thước hạt trung bình là 72 ± 16 nm. Vật liệu α -Fe₂O₃



Hình 1: Giản đồ XRD của a) CFO và b) α - Fe_2O_3 trong giai đoạn ủ nhiệt 90°C và nung 500°C

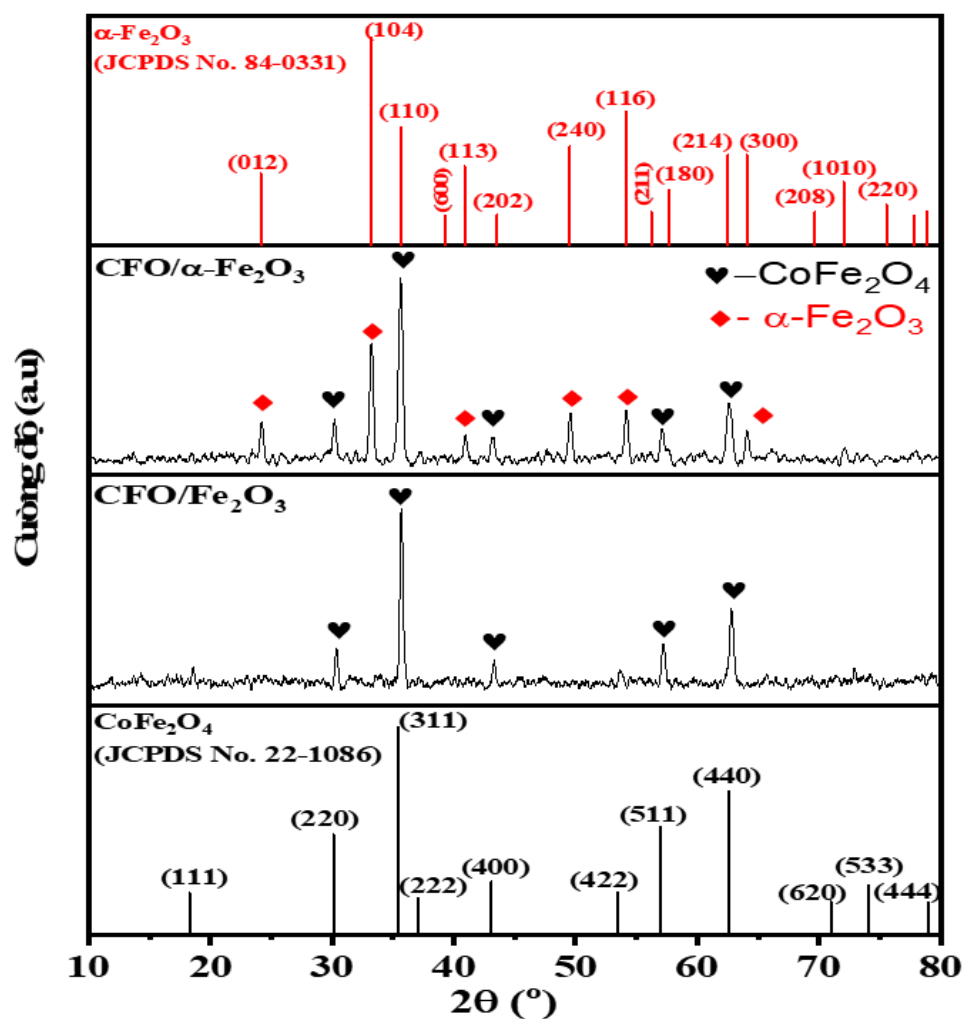
Bảng 1: Kích thước tinh thể của CFO và α - Fe_2O_3 trong các loại vật liệu khảo sát

Vật liệu	D (nm) CoFe_2O_4	D (nm) α - Fe_2O_3
CFO	26,76	—
α - Fe_2O_3	—	23,94
CFO/ Fe_2O_3	27,52	—
CFO/ α - Fe_2O_3	21,66	23,38

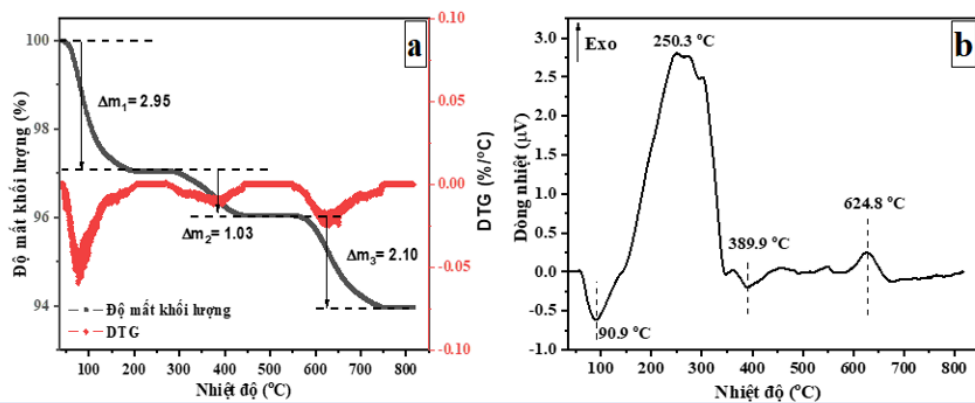
sau khi chế tạo bằng phương pháp sol-gel và nung ở 500°C trong không khí cũng có dạng hạt cầu nhưng kích thước nhỏ hơn CFO. Kích thước hạt trung bình của α - Fe_2O_3 là 48 ± 5 nm. Sau quá trình sol-gel gắn kết Fe_2O_3 lên pha nền CFO và ủ nhiệt ở 90°C thì CFO/ Fe_2O_3 vẫn có dạng hạt cầu, tuy nhiên bề mặt các hạt cầu CFO/ Fe_2O_3 lúc này trở nên gồ ghề hơn so với CFO, do có sự xuất hiện thêm các hạt có kích thước nhỏ trên bề mặt. Kích thước hạt trung bình của vật liệu CFO/ Fe_2O_3 lúc này đạt 90 ± 26 nm, cao hơn so với CFO. Cuối cùng, sau khi nung ở 500°C , sản phẩm CFO/ α - Fe_2O_3 vẫn giữ được dạng hình cầu với kích thước trung bình là 98 ± 23 nm. Tuy nhiên bề mặt của CFO/ α - Fe_2O_3 trở nên nhẵn mịn hơn và ranh giới giữa các hạt lúc này không rõ ràng. Các hạt có sự kết khối lại với nhau, nguyên nhân là quá trình nung ở 500°C không chỉ giúp cho cấu trúc tinh thể

của α - Fe_2O_3 được hoàn thiện (đã được chứng minh bằng giản đồ XRD) mà tại nhiệt độ cao cũng đã xảy ra quá trình thiêu kết hạt. Các hạt nhận năng lượng nhiệt để gắn kết lại với nhau thành cấu trúc khối có kích thước lớn hơn.

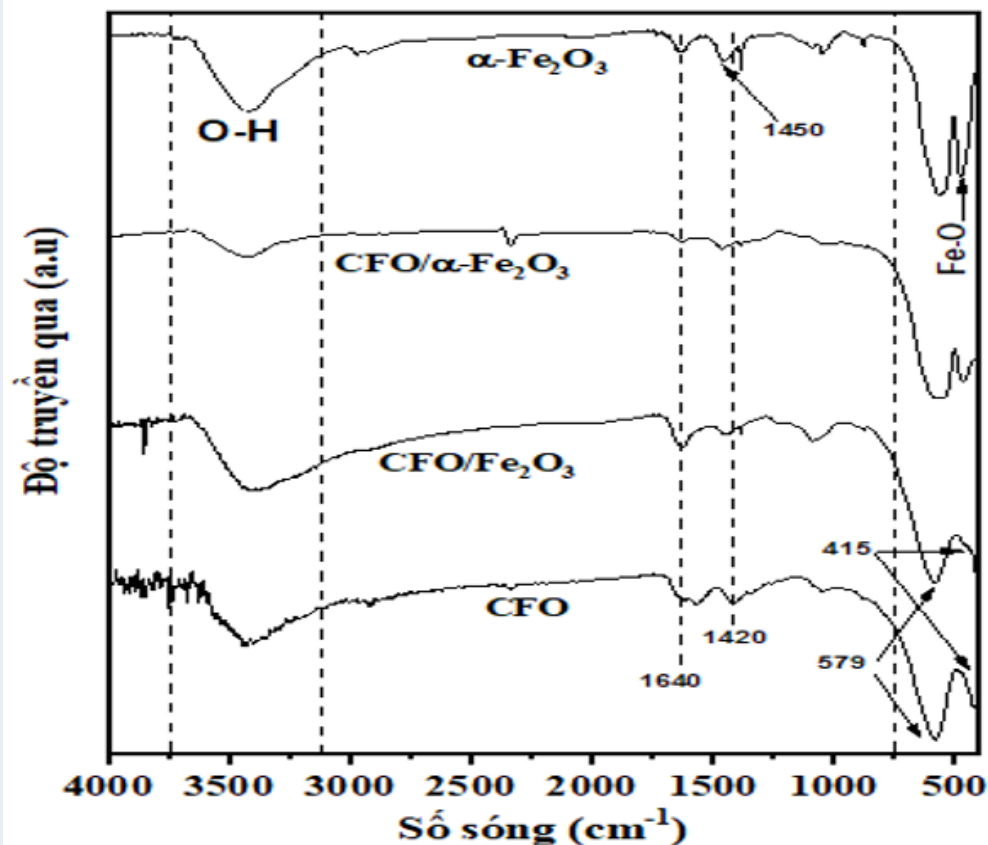
Hình 6 là phổ EDX cùng hàm lượng khối lượng (%) và nguyên tử (%) của các nguyên tố bề mặt trong vật liệu CFO và CFO/ α - Fe_2O_3 . Kết quả cho thấy trong suốt quá trình chế tạo CFO/ α - Fe_2O_3 , bắt đầu từ chế tạo pha nền CFO bằng phương pháp nhiệt dung môi, tiếp đến là gắn kết Fe_2O_3 bằng phương pháp sol-gel, và cuối cùng là xử lý nhiệt ở 500°C thì cả CFO và CFO/ α - Fe_2O_3 chỉ có sự hiện diện của ba nguyên tố Co, Fe và O mà không có thêm bất kỳ nguyên tố lạ nào khác. Như vậy, quy trình chế tạo lựa chọn này đã giúp chế tạo vật liệu tổ hợp CFO/ α - Fe_2O_3 có độ tinh khiết cao. Ngoài ra, hàm lượng của Fe trong vật liệu



Hình 2: Giản đồ XRD của CFO/Fe₂O₃ và CFO/α-Fe₂O₃



Hình 3: a) Giản đồ TGA - DTG và b) giản đồ DTA của CFO/Fe₂O₃



Hình 4: Phổ FT-IR của CFO, CFO/Fe₂O₃, CFO/α-Fe₂O₃ và α-Fe₂O₃

CFO/α-Fe₂O₃ cũng nhiều hơn so với CFO, do có sự gắn kết thêm của pha α-Fe₂O₃ trên pha nền CFO ban đầu.

Tính chất từ

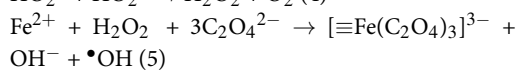
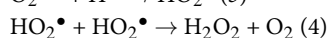
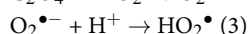
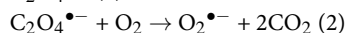
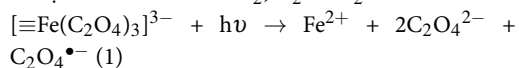
Kết quả đường cong từ trễ cùng các giá trị độ từ hóa bão hòa (M_S), độ từ dư (M_R) và lực kháng từ (H_C) của CFO, CFO/Fe₂O₃ và CFO/α-Fe₂O₃ được hiển thị trên Hình 7. Hình dạng của đường cong từ trễ cho thấy cả ba vật liệu đều thể hiện tính chất của vật liệu sắt từ. Vật liệu CFO thuần có giá trị M_S cao nhất (73 emu. g⁻¹) và có giá trị H_C thấp nhất (744 Oe). Khi gắn kết Fe₂O₃ lên CFO thì giá trị M_S của CFO/Fe₂O₃ giảm xuống 56 emu. g⁻¹ và giá trị H_C tăng lên 750 Oe. Khi CFO/Fe₂O₃ được nung ở 500°C thì có sự thay đổi đáng kể từ tính của vật liệu. Giá trị M_S của CFO/α-Fe₂O₃ giảm xuống còn 32 emu. g⁻¹ và giá trị H_C tăng lên 1694 Oe. Như vậy, sau quá trình nung vật liệu từ mềm CFO/Fe₂O₃ đã chuyển sang vật liệu từ cứng CFO/α-Fe₂O₃, do có giá trị H_C lớn⁴⁹. Giá trị M_S của CFO/α-Fe₂O₃ giảm, do quá trình nung đã hình thành nên cấu trúc pha α-Fe₂O₃ vốn là vật

liệu phản sắt từ và có từ tính thấp. Chính vì vậy, việc gắn kết α-Fe₂O₃ lên CFO đã làm giảm đi tính chất từ của CFO. Tuy nhiên, giá trị M_S của vật liệu này vẫn cao hơn so với vật liệu CuFe₂O₄/Fe₂O₃ đã được công bố trước đây của nhóm³⁵. Sự thay đổi các giá trị M_S , M_R và H_C của CFO khi gắn kết với α-Fe₂O₃ khá tương đồng với kết quả của Verma cùng các cộng sự⁵⁰. Tuy giá trị M_S của CFO/α-Fe₂O₃ giảm gần 50% so với pha nền CFO, nhưng giá trị này vẫn phù hợp cho việc sử dụng từ trường để tách vật liệu này ra khỏi dung dịch.

Hoạt tính xúc tác quang Fenton

Hình 8 là đường cong hấp phụ - phân hủy MB theo thời gian khi xử lý bằng các xúc tác khác nhau. Kết quả cho thấy khi được khuấy 1 giờ trong tối, vật liệu CFO và α-Fe₂O₃ thuần có khả năng hấp phụ khoảng 10% MB. Tuy nhiên, khác với CFO, sau khi cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ được thiết lập, α-Fe₂O₃ có thể thực hiện quá trình xúc tác quang Fenton khi có mặt H₂C₂O₄ dưới điều kiện ánh sáng khả kiến. Tuy nhiên, hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB của

vật liệu không cao. Sau thời gian 180 phút, vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chỉ phân hủy được thêm khoảng 30% lượng MB còn lại trong dung dịch sau quá trình hấp phụ. Hoạt tính quang Fenton của vật liệu CFO và $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thấp có thể là do hiệu suất lượng tử tạo các gốc tự do hoạt tính của phức chất ferrioxalate thấp dưới bức xạ khả kiến. Trong hỗn hợp phản ứng, các ion Fe^{3+} trên bề mặt xúc tác sẽ phản ứng với $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ để tạo thành các phức chất ferrioxalate. Sau đó, phức chất này sẽ hấp thụ ánh sáng, tạo ra các gốc tự do như $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$, và $\text{O}_2^{\bullet-}$ (phương trình 1-5) để phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ thành CO_2 , O_2 và H_2O ³⁰⁻³².



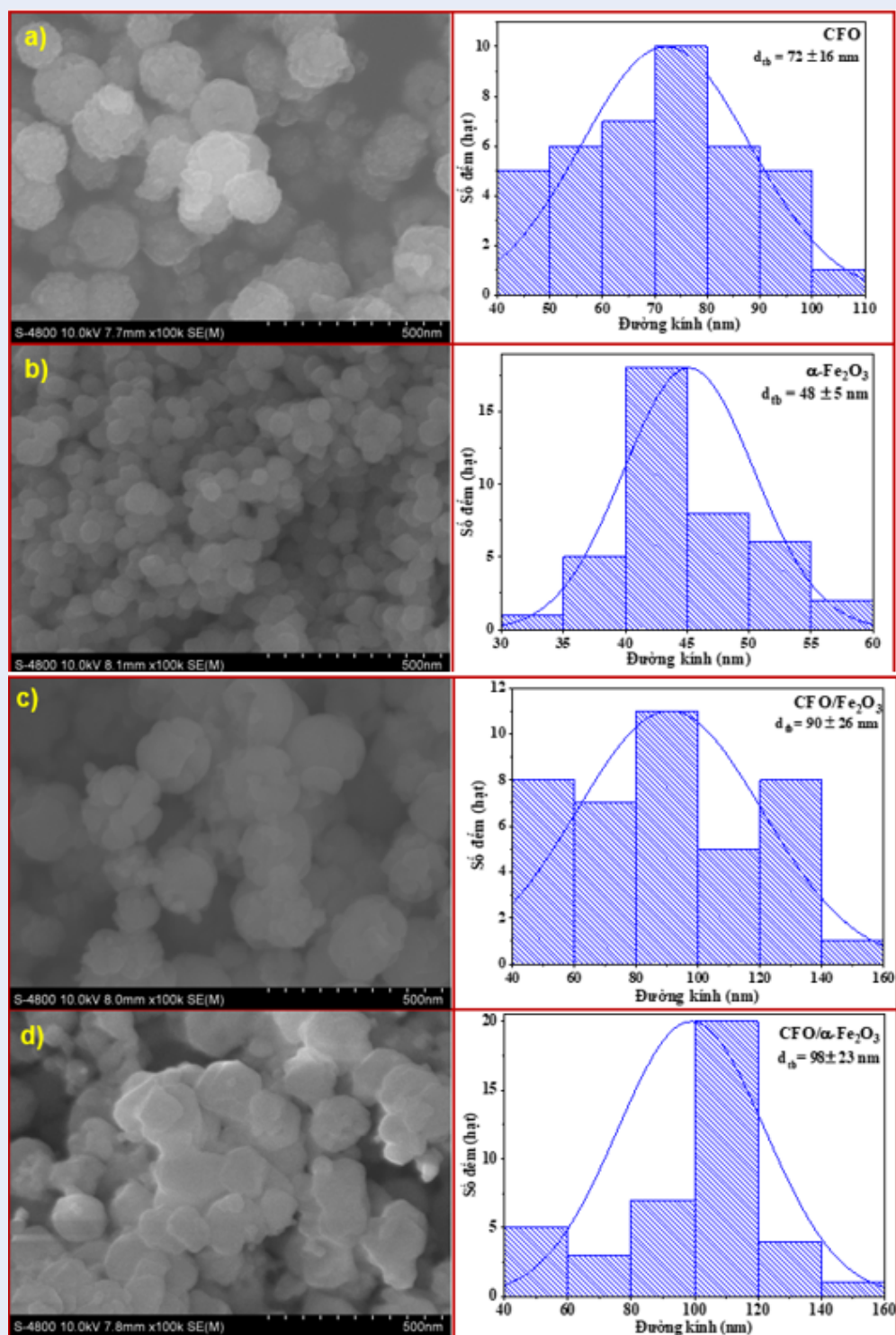
Theo nghiên cứu trước đây thì phức chất ferrioxalate rất khó tạo ra gốc tự do khi sử dụng bức xạ khả kiến ^{36,51}. Ngoài ra, do kích thước của CFO và $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nhỏ nên trong dung dịch vật liệu có xu hướng kết tụ lại với nhau thành cấu trúc khối để làm giảm năng lượng tự do bề mặt. Điều này cũng sẽ làm giảm hoạt tính xúc tác quang Fenton của vật liệu. Sau quá trình sol-gel và ủ nhiệt ở 90°C thì CFO/ Fe_2O_3 có khả năng hấp phụ MB tốt hơn so với CFO và $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sau thời gian khuấy 1 giờ trong tối, CFO/ Fe_2O_3 hấp phụ khoảng 25% lượng MB có trong dung dịch. Tuy nhiên, tương tự như $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hoạt tính Fenton quang hóa dưới bức xạ khả kiến của CFO/ Fe_2O_3 khá thấp. Như đã đề cập đến ở kết quả XRD và FT-IR, sau giai đoạn này, trên bề mặt CFO mới chỉ hình thành các hợp chất hydroxide hoặc oxide của sắt ở trạng thái vô định hình. Có thể chính lớp hydroxide hoặc oxide của sắt gắn kết trên bề mặt này đã làm cho mật độ điện tích âm trên bề mặt CFO/ Fe_2O_3 nhiều hơn nên vật liệu có khả năng hấp phụ phẩm nhuộm cation là MB tốt hơn. Sau khi nung ở 500°C , khả năng hấp phụ MB trong tối của CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ giảm, nhưng hoạt tính quang Fenton dưới bức xạ khả kiến của vật liệu này hơn hẳn CFO/ Fe_2O_3 . Sau 180 phút phản ứng, hàm lượng MB chỉ còn lại khoảng 10%. Như đã biết, quá trình Fenton quang xúc tác tuân theo phương trình động học giả bậc 1 theo mô hình Langmuir-Hinshelwood, với hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app}) tuân theo phương trình: $\ln(C_0/C_t) = k_{app}t$. Trong đó C_t và C_0 lần lượt là nồng độ tại thời điểm t và thời gian bắt đầu phản ứng. Khi sử dụng xúc tác là CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, giá trị k_{app} tính được là $0,696 \text{ giờ}^{-1}$, cao hơn so với vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, đã được chế tạo bằng quá trình ngâm tẩm-nung nhiệt ³⁵. Bảng 2

là kết quả so sánh hoạt tính xúc tác phân hủy MB của CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ với các loại vật liệu khác đã được công bố trước đây. Như vậy, việc gắn kết $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lên pha nền CFO đã giúp cải thiện đáng kể hoạt tính Fenton quang xúc tác của vật liệu CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dưới bức xạ khả kiến. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể là do sự gắn kết của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ không chỉ làm thay đổi thành phần pha trong cấu trúc vật liệu mà còn gây ra sự phân bố lại của các ion kim loại trên bề mặt của CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Theo kết quả FT-IR (Hình 4), mũi hấp thụ của liên kết $M_{\text{bat dien}}-\text{O}$ trong CFO khá yếu. Điều này cho thấy khả năng hiện diện của các ion kim loại bát diện trên bề mặt (Co^{2+} và Fe^{3+}) bị hạn chế. Ngược lại, khi bề mặt của CFO được gắn kết bởi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thì mũi hấp thụ này xuất hiện rõ ràng và có cường độ tăng đáng kể. Điều này có thể là các hạt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kết tinh trong cấu trúc corundum và chứa tất cả các ion Fe^{3+} trong các vị trí bát diện ^{52,53}. Ngoài ra, mũi hấp thụ của $M_{\text{tu dien}}-\text{O}$ trong CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cũng có cường độ cao. Những kết quả này cho thấy rằng chất xúc tác CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có chứa một lượng lớn các ion Fe^{3+} cả ở vị trí tứ diện và bát diện trên bề mặt. Sự gia tăng của Fe trên bề mặt CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cũng được xác minh qua phổ EDX (Hình 6). Hàm lượng nguyên tử Fe trong CFO là 36,94%, trong khi trong CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ là 45,39%. Hàm lượng cao của các ion Fe^{3+} trên bề mặt xúc tác CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ đã thúc đẩy sự hình thành các phức ferrioxalate bề mặt thông qua phản ứng giữa ion Fe^{3+} trên bề mặt và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Sau đó, dưới bức xạ khả kiến, các phức chất ferrioxalate này đã bị kích thích và sản sinh ra các gốc tự do như $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$, và $\text{O}_2^{\bullet-}$, giúp phân hủy hiệu quả phân tử MB trong dung dịch ³⁰⁻³².

Để đánh giá độ ổn định và hiệu năng xúc tác của vật liệu, CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sau lần sử dụng đầu tiên đã được cô lập khỏi dung dịch bằng nam châm đất hiếm, được rửa bằng nước DI và ethanol, sau đó sấy khô cho đến khi khối lượng không đổi. Tiếp đến, chất xúc tác được tái sử dụng trong bốn thí nghiệm liên tiếp trong cùng một điều kiện. Kết quả cho thấy hiệu năng xúc tác của CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có sự giảm nhẹ sau bốn lần tái sử dụng (Hình 9a) và vật liệu vẫn giữ được hình thái ban đầu (Hình 9b). Ngoài ra, nồng độ ion Fe^{3+} bị rửa trôi trong dung dịch của lần thử nghiệm đầu tiên, đo bằng phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên máy quang phổ Shimadzu AA-6300, là rất thấp ($1,62 \text{ mg. L}^{-1}$). Kết quả trên cho thấy rằng chất xúc tác dạng CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có độ ổn định cao trong điều kiện thí nghiệm và hứa hẹn hướng đến ứng dụng trong thực tế.

KẾT LUẬN

Vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) từ tính đã được chế tạo để hướng đến ứng dụng làm xúc

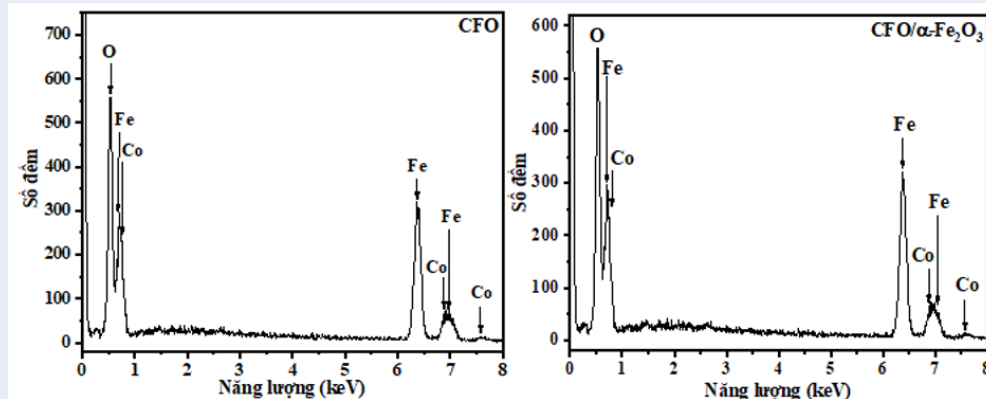


Hình 5: Ảnh FE-SEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt của (a) CFO, (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (c) CFO/ Fe_2O_3 và (d) CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

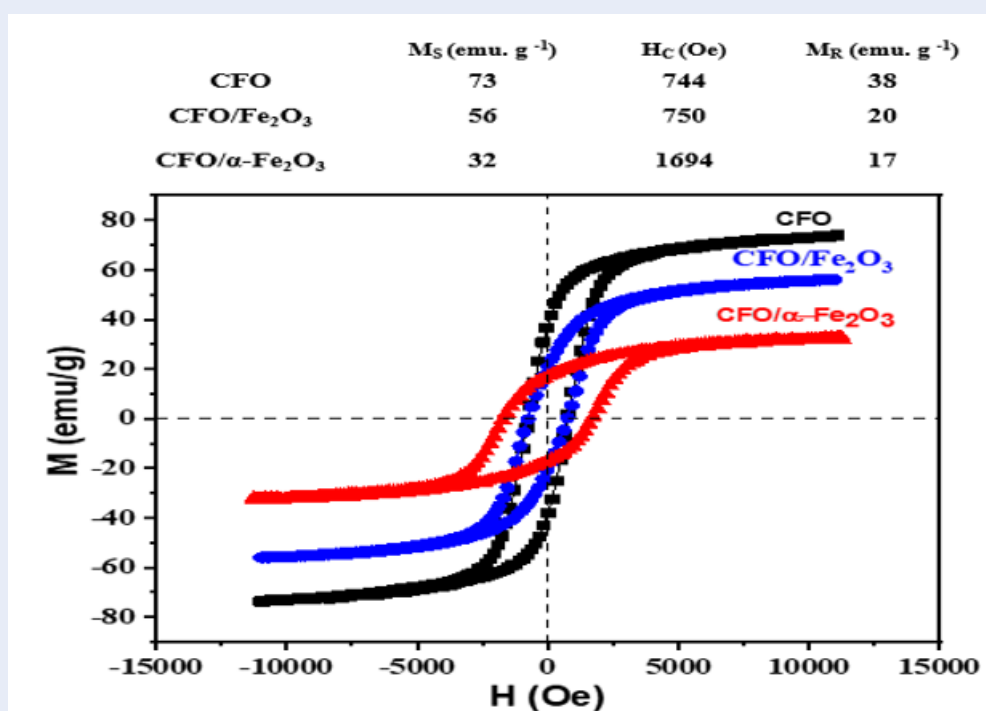
Bảng 2: Hoạt tính xúc tác phân hủy MB của CFO/ α -Fe₂O₃ so với các loại vật liệu khác

Vật liệu	Xúc tác (g. L ⁻¹)	Phẩm nhuộm (mol.L ⁻¹)	Chất oxy hóa	Bức xạ kích thích	H(%)/ Thời gian (phút)	kapp	Tham khảo
NiFe ₂ O ₄ /ZnO	1,0	MB/6,26 × 10 ⁻⁵	-	Ánh sáng mặt trời	97,5/60	-	54
ZnFe ₂ O ₄ /ZnO	1,0	MB/1,0 × 10 ⁻⁵	-	Ánh sáng mặt trời	29,5/24	2,82 giờ ⁻¹	55
TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄	0,1	MB/3,13 × 10 ⁻⁵	-	UV	95/180	-	56
MgFe ₂ O ₄	0,5	MB/3,13 × 10 ⁻⁵	H ₂ O ₂ (0,02 mol. L ⁻¹)	Ánh sáng mặt trời	98/30	-	57
NiFe ₂ O ₄	0,2	MB/9,38 × 10 ⁻⁵	H ₂ O ₂ (5 mmol. L ⁻¹) + OA (6,7 × 10 ⁻⁴ mol. L ⁻¹)	UV	98,5/50	-	29
Fe ₃ O ₄	2,25	MB/2,3 × 10 ⁻⁵	H ₂ O ₂ /3,8 mol.L ⁻¹		93,4/210	-	58
CuFe ₂ O ₄ /Fe ₂ O ₃	1,0	MB/15 × 10 ⁻⁵	H ₂ O ₂ (8,8 mmol. L ⁻¹)	Ánh sáng mặt trời	100/180	0,96 giờ ⁻¹	59
CuFe ₂ O ₄ /Fe ₂ O ₃	0,5	MB/2,0 × 10 ⁻⁵	OA (10-3 mol. L ⁻¹)	Khả kiến	70/180	0,542 giờ ⁻¹	34
CFO/ α -Fe ₂ O ₃	0,2	MB/ 5,0 × 10 ⁻⁵	OA (10-3 mol. L ⁻¹)	Khả kiến	90/180	0,696 giờ ⁻¹	Nghiên cứu này

H (%): hiệu suất, kapp: hằng số tốc độ biểu kiến



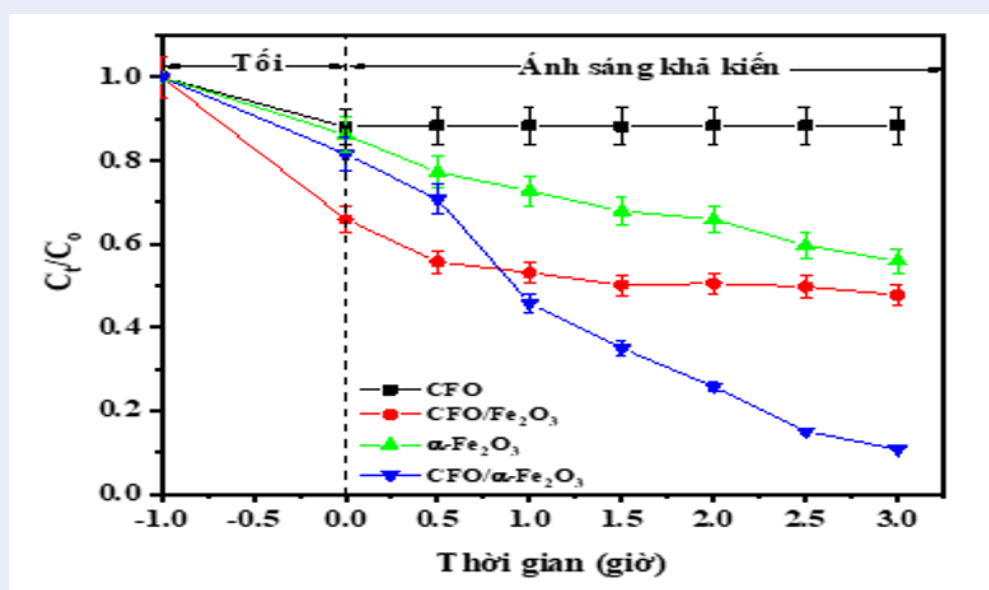
Hình 6: Phổ EDX của CFO và CFO/ α -Fe₂O₃



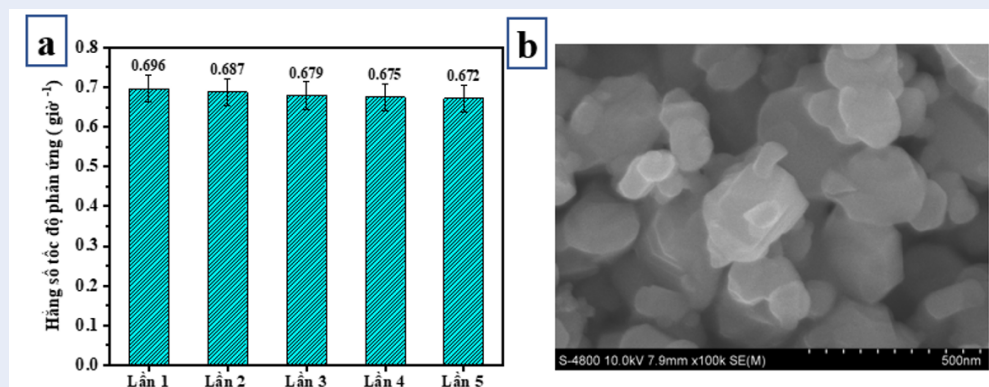
Hình 7: Đường cong từ trễ của CFO, CFO/Fe₂O₃ và CFO/ α -Fe₂O₃

tác Fenton quang hóa phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến. Quá trình chế tạo CFO/ α -Fe₂O₃ được tiến hành qua hai giai đoạn. Đầu tiên, vật liệu CFO dạng hạt cầu với kích thước hạt trung bình là 72 ± 16 nm được chế tạo bằng phương pháp nhiệt dung môi. Tiếp đến, α -Fe₂O₃ được gắn kết lên CFO bằng phương pháp sol-gel và nung thiêu kết ở 500°C. Vật liệu CFO/ α -Fe₂O₃ tạo thành vẫn giữ được dạng hạt cầu với kích thước trung bình là 98 ± 23 nm. Sự có mặt của pha α -Fe₂O₃ phản sắt từ đã làm cho độ từ

hóa bão hòa (M_S) của CFO/ α -Fe₂O₃ giảm so với pha nền CFO, nhưng giá trị này vẫn phù hợp cho việc sử dụng từ trường để tách vật liệu này ra khỏi dung dịch. Hoạt tính xúc tác quang Fenton của CFO/ α -Fe₂O₃ cao hơn nhiều so với vật liệu CFO và α -Fe₂O₃ thuần. Dưới bức xạ khả kiến, giá trị hằng số tốc độ biểu kiến của CFO/ α -Fe₂O₃ tính được là 0,696 giờ⁻¹ khi sử dụng chất cho electron là H₂C₂O₄. Ngoài ra, xúc tác CFO/ α -Fe₂O₃ còn có độ ổn định cao và hiệu năng tốt sau năm lần sử dụng liên tiếp. Các kết quả trên



Hình 8: Đường cong hấp phụ–phân hủy MB theo thời gian khi xử lý bằng các xúc tác khác nhau



Hình 9: (a) Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB của xúc tác CFO/α-Fe₂O₃ sau năm lần sử dụng liên tiếp và (b) ảnh FE-SEM của CFO/α-Fe₂O₃ sau năm lần sử dụng liên tiếp.

hứa hẹn hướng đến ứng dụng thực tế loại vật liệu này trong lĩnh vực xử lý các loại phẩm nhuộm hữu cơ độc hại trong nước.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số **U2022-24**. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

CFO CoFe₂O₄
EDX Phổ tán sắc năng lượng tia X
FE-SEM Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FT-IR Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

TGA-DTA Giảm đồ nhiệt khối lượng – phân tích nhiệt vi sai

UV-Vis Phổ tử ngoại khả kiến

VSM Từ kế mẫu rung

XRD Nhiễu xạ tia X

CAM KẾT XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP TÁC GIẢ

Phạm Thị Thu Giang, Võ Huỳnh Trà My, Lê Tiến Khoa: thực nghiệm.

Vũ Năng An, Lê Thị Ngọc Hoa: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Berradi M, Hssissou R, Khudhair M, Assouag M, Cherkaoui O, Bachiri E, et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*. 2019;5(1):2711–2711. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>.
- Hassan MM, Carr CM. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*. 2018;209:201–220. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.043>.
- Ito T, Adachi Y, Yamanashi Y, Shimada Y. Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes. *Water Research*. 2016;100:458–65. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.050>.
- Lellis B, Fávoro-Polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*. 2019;3(2):275–90. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.
- Zhuang M, Sanganyado E, Zhang X, Xu L, Zhu J, Liu W. Azo dye degrading bacteria tolerant to extreme conditions inhabit nearshore ecosystems: Optimization and degradation pathways. *Journal of Environmental Management*. 2020;261:110222–110222. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110222>.
- Xie Y, Huang J, Dong H, Wu T, Yu L, Gl L. Insight into performance and mechanism of tea polyphenols and ferric ions on reductive decolorization of malachite green cationic dye under moderate conditions. *Journal of Environmental Management*. 2020;261:110226–110226. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110226>.
- Bensalah H, Younsi SA, Ouammou M, Gurlo A, Bekheet MF. Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8(3):103807–103807. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103807>.
- Riegas-Villalobos A, Martínez-Morales F, Tinoco-Valencia R, Serrano-Carreón L, Bertrand B, Trejo-Hernández MR. Efficient removal of azo-dye Orange II by fungal biomass absorption and laccase enzymatic treatment. *Biotech*. 2020;10(3):1–10. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13205-020-2150-5>.
- Wen J, Xie J, Chen X, Li X. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Surface Science*. 2017;391:72–123.
- Xie S, Zhang Q, Liu G, Wang Y. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chemical Communications*. 2016;52(1):35–59. Available from: <https://doi.org/10.1039/c5cc07613g>.
- Reszczyńska J, Grzyb T, Sobczak JW, Lisowski W, Gazda M, Ohtani B. Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;163:40–49. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.010>.
- Augugliaro V, Palmisano G, Palmisano L, Soria J. Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis and catalysis: An overview of their distinctive features. G M, L P, editors; Available from: <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64015-4.00001-8>.
- Zhao K, Lu Y, Lu N, Zhao Y, Yuan X, Zhang H. Design of H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ nano-photocatalyst for efficient photocatalysis under simulated sunlight irradiation. *Applied Surface Science*. 2013;285:616–640. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.101>.
- Xavier S, Gandhimathi R, Nidheesh PV, St R. Comparison of homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye Magenta MB from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. 2015;53(1):109–127. Available from: <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.844083>.
- Bokare AD, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*. 2014;275:121–156. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.
- Salazar R, Brillas E, Sirés I. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;p. 115–116. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.026>.
- Natarajan TS, Natarajan K, Bajaj HC, Tayade RJ. Enhanced photocatalytic activity of bismuth-doped TiO₂ nanotubes under direct sunlight irradiation for degradation of rhodamine B dye. *Journal of Nanoparticle Research*. 2013;15(5):1669–1669. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1669-3>.
- Wen XJ, Zhang C, Niu CG, Zhang L, Zeng GM, Zhang XG. Highly enhanced visible light photocatalytic activity of CeO₂ through fabricating a novel p-n junction BiOBr/CeO₂. *Catalysis Communications*. 2017;90:51–56. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.018>.
- Sharma R, Bansal S, Singhal S. Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe₂O₄) by incorporating different cations (M = Cu, Zn, Ni and Co) in the structure. *RSC Advances*. 2015;5(8):6006–6024. Available from: <https://doi.org/10.1039/c4ra13692f>.
- Dang HT, Nguyen T, Nguyen TT, Thi SQ, Tran HT, Hql T. Magnetic CuFe₂O₄ prepared by polymeric precursor method as a reusable heterogeneous fenton-like catalyst for the efficient removal of methylene blue. *Chemical Engineering Communications*. 2016;203(9):1260–1268. Available from: <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1174858>.
- Tehrani-Bagha AR, Gharagozlu M, Emami F. Catalytic wet peroxide oxidation of a reactive dye by magnetic copper ferrite nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4(2):1530–6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.014>.
- Sharma R, Bansal S, Singhal S. Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe₂O₄) by incorporating different cations (M = Cu, Zn, Ni and Co) in the structure. *RSC Advances*. 2015;5(8):6006–6024. Available from: <https://doi.org/10.1039/c4ra13692f>.
- Guo X, Wang K, Xu Y. Tartaric acid enhanced CuFe₂O₄-catalyzed heterogeneous photo-Fenton-like degradation of methylene blue. *Materials Science and Engineering: B*. 2019;245:75–84. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.05.015>.
- A D Kim D-H B, Koo MS, Choi W. Heterogeneous catalytic oxidation of As (III) on nonferrous metal oxides in the presence of H₂O₂. *Environmental Science & Technology*. 2015;49(6):3506–3519. Available from: <https://doi.org/10.1021/es5056897>.
- Garrido-Ramírez EG, Theng BK, Mora ML. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—a review. *Applied Clay Science*. 2010;47(3–4):182–92. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>.
- Ngo T, Le TK. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of magnetic CoFe₂O₄ powder as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018;88(1):211–220. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4783-y>.
- Dinh TT, Nguyen TQ, Quan GC, Nguyen V, Tran HQ, Le TK. Starch-assisted sol-gel synthesis of magnetic CuFe₂O₄ powder as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2017;14:2613–2635. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1343-x>.
- Ngo TPH, Le TK. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of magnetic CoFe₂O₄ powder as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018;88:211–9.
- Guo X, Wang D. Photo-Fenton degradation of methylene blue by synergistic action of oxalic acid and hydrogen peroxide with NiFe₂O₄ hollow nanospheres catalyst. *Journal of Envi-*

- ronmental Chemical Engineering. 2019;7(1):102814–102814. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102814>.
30. Chauhan R, Dinesh GK, Alawa B, Chakma S. A critical analysis of sono-hybrid advanced oxidation process of ferrioxalate system for degradation of recalcitrant pollutants. *Chemosphere*. 2021;277:130324–130324. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130324>.
31. Chakma S, Das L, Moholkar VS. Dye decolorization with hybrid advanced oxidation processes comprising sonolysis/Fenton-like/photo-ferrioxalate systems: a mechanistic investigation. *Separation and Purification Technology*. 2015;156:596–607; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.055>.
32. Miller CJ, Wadley S, Waite TD. Fenton, photo-Fenton and Fenton-like processes. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*; Stefan, MI, Edition. 2017:297–332; Available from: https://doi.org/10.2166/9781780407197_0297.
33. Ngoc LT, Nang HV, A, Tien L, Kornieieva K, Anh KL, et al. Effect of annealing temperature on phase transitions and photo-Fenton catalytic activity of CoFe₂O₄ nanopowder. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2023;178:111366–111366.
34. Oliveira HD, Campos A, Gomide G, Zhang Y, Ghoshal S. Elaboration of a core@shell bimagnetic nano-adsorbent (CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃) for the removal of As(V) from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;600:125002–125002.
35. Thi T, Phan TU, H V, Nguyen P, Nguyen HT, Vu TL, et al. Synthesis of magnetic CuFe₂O₄/Fe₂O₃ core-shell materials and their application in photo-Fenton-like process with oxalic acid as a radical-producing source. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2021;9(3):1091–102.
36. Vu AN, Lê N, Đặng PT, Lê T, Đỗ HN, Lê HV. Magnetic recoverable Cu/CuFe₂O₄ nanocomposite as an efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction and methylene blue degradation. *VNUHCM Journal of Natural Sciences*. 2022;6(4).
37. Ikram S, Jacob J, Mahmood K, Mehboob K, Maheen M, Ali A. A kinetic study of Tb³⁺ and Dy³⁺ co-substituted CoFe₂O₄ spinel ferrites using temperature dependent XRD, XPS and SQUID measurements. *Ceramics International*. 2020;46(10):15943–15951.
38. Liang H, Liu K, Ni Y. Synthesis of mesoporous α -Fe₂O₃ via sol-gel methods using cellulose nano-crystals (CNC) as template and its photo-catalytic properties. *Materials Letters*. 2015;159:218–238.
39. Chandrababu P, Cheriyan S, Raghavan R. Aloe vera leaf extract-assisted facile green synthesis of amorphous Fe₂O₃ for catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020;139(1):89–99.
40. Azam M, Akhtar K, Riaz S, Naseem S. Structural and Magnetic Properties of Lower Temperature Calcined Iron Oxide Nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*. 2015;2(10):5700–5704.
41. Allen NS, Mahdjoub N, Vishnyakov V, Kelly PJ, Kriek RJ. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂). *Polymer Degradation and Stability*. 2018;150:31–37.
42. Justus JS, Roy SDD, Raj AME. Synthesis and characterization of hematite nanopowders. *Materials Research Express*. 2016;3(10):105037; Available from: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/105037>.
43. Vijayalakshmi S, Elaiyappillai E, Johnson PM, Lydia IS. Multifunctional magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles for the photocatalytic discoloration of aqueous methylene violet dye and energy storage applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020;31(13):10738–49; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03624-z>.
44. Goodarz Naseri M, Saion EB, Kamali AJISRN. An overview on nanocrystalline ZnFe₂O₄, MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄ synthesized by a thermal treatment method. *International Scholarly Research Notices*. 2012;11;.
45. Alharbi A, Abdelrahman EA. Efficient photocatalytic degradation of malachite green dye using facilely synthesized hematite nanoparticles from Egyptian insecticide cans. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020;226:117612; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117612>.
46. Taghavi Fardood S, Ramazani A, Golfar Z, Woo Joo SJJ. ACR. Green synthesis of α -Fe₂O₃ (hematite) nanoparticles using Tragacanth gel. *Journal of Applied Chemical Research*. 2017;11(3):19–27; Available from: <https://doi.org/10.1002/aoc.3823>.
47. Oulego P, Villa-García MA, Laca A, Diaz M. The effect of the synthetic route on the structural, textural, morphological and catalytic properties of iron (III) oxides and oxyhydroxides. *Dalton Transactions*. 2016;45(23):9446–59; Available from: <https://doi.org/10.1039/c6dt00247a>.
48. Darezereshki EJML. One-step synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Materials Letters*. 2011;65(4):642-5; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.030>.
49. López-Ortega A, Estrader M, Salazar-Alvarez G, Roca AG, Nogués JPR. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles. *Physics Reports*. 2015;553:1–32; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.09.007>.
50. Verma KC, Goyal N, Singh M, Singh M, Kotnala RK. Hematite α -Fe₂O₃ induced magnetic and electrical behavior of NiFe₂O₄ and CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles. *Results in Physics*. 2019;13:102212; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102212>.
51. Vu AN, Le NHT, Tran TT, Nguyen VKN, Le KT, Van Le H. Preparation of magnetic CoFe₂O₄/Cellulose nanocrystals composite as an catalyst for the methylene blue degradation. *Science and Technology Development Journal-Natural Sciences*. 2022;6(2):press-press; Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v6i2.1141>.
52. Kraushofer F, Jakub Z, Bichler M, Hulva J, Drmota P, Weinold M. Atomic-scale structure of the hematite α -Fe₂O₃ (1 $\bar{1}$ 02)“R-Cut” Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018;122(3):1657–69; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10515>.
53. Li W, Liang X, An P, Feng X, Tan W, Qiu G. Mechanisms on the morphology variation of hematite crystals by Al substitution: The modification of Fe and O reticular densities. *Scientific Reports*. 2016;6(1):1–10; Available from: <https://doi.org/10.1038/srep35960>.
54. He Z, Xia Y, Tang B, Su J, Jiang X. Optimal co-catalytic effect of NiFe₂O₄/ZnO nanocomposites toward enhanced photodegradation for dye MB. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2019;233(3):347–59; Available from: <https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1017>.
55. Choudhary S, Hasina D, Saini M, Ranjan M, Mohapatra S. Facile synthesis, morphological, structural, photocatalytic and optical properties of ZnFe₂O₄-ZnO hybrid nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;895:162723; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162723>.
56. Ibrahim I, Belessiotis GV, Elsemam AM, Mohamed MM, Ren Y, Salama TM. Magnetic TiO₂/CoFe₂O₄ photocatalysts for degradation of organic dyes and pharmaceuticals without oxidants. *Nanomaterials*. 2022;12(19):3290; Available from: <https://doi.org/10.3390/nano12193290>.
57. Ivanets A, Roshchina M, Srivastava V, Prozorovich V, Dontsova T, Nahiriak S. Effect of metal ions adsorption on the efficiency of methylene blue degradation onto MgFe₂O₄ as Fenton-like catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019;571:17–26; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.071>.
58. Oliveira Guidolin T, Possolli NM, Polla MB, Wermuth TB, de Oliveira TF, Eller S, et al. Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*. 2021;318:128556; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128556>.
59. Silva EdN, Brasileiro ILO, Madeira VS, de Farias BA, Ramalho MLA, Rodríguez-Aguado E, et al. Reusable CuFe₂O₄-Fe₂O₃ catalyst synthesis and application for the heterogeneous photo-Fenton degradation of methylene blue in visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8(5):104132; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104132>.

Preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic composite as a fenton photocatalyst for methylene blue degradation under visible radiation

Vu Nang An^{1,2,*}, Le Thi Ngoc Hoa^{1,2}, Pham Thi Thu Giang^{1,2}, Vo Huynh Tra My^{1,2}, Le Tien Khoa^{1,2}

ABSTRACT

CoFe_2O_4 (CFO) material was prepared by solvothermal method and then used to synthesize the magnetic CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite. CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ material was fabricated using the sol-gel technique and sintering at 500°C . The chemical structure, surface morphology and properties of materials were analyzed by X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, thermal analysis, energy dispersive X-ray spectroscopy, field emission scanning electron microscopy and vibrating sample magnetometer. The prepared CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ material possessed a spherical form with an average size of 98 ± 23 nm. The formation and binding of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on the CFO surface caused decreasing the saturation magnetization value of CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and increasing the coercivity value compared to the CFO matrix phase. CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was then used as a Fenton photocatalyst in the decomposition reaction of methylene blue (MB) under visible radiation with the presence of the electron donor oxalic acid. The resulted apparent rate constant value was 0.696 h^{-1} . The photocatalytic Fenton process followed the pseudo-first-order kinetic equation with the result of after 180 minutes of reaction, the MB content was decomposed by 90%. The binding of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ changed the material structure's phase composition and caused a redistribution of metal cations on the surface of CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The increase of Fe on the surface of CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ promoted the formation of surface ferrioxalate complexes via the reaction between the Fe^{3+} ion on the surface and oxalic acid. Then, under visible radiation, these ferrioxalate complexes could be stimulated and produced free radicals such as $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$, and $\text{O}_2^{\bullet-}$ which could effectively decompose the MB molecule in solution. In addition, the CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst showed high stability and good performance after five consecutive reuses. The results would be promising for the practical application of this material in treating toxic organic dyes in water.

Key words: composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fenton photocatalyst, sol-gel, visible radiation

¹University of Science, VNU-HCM

²Vietnam National University Ho Chi Minh City

Correspondence

Vu Nang An, University of Science, VNU-HCM

Vietnam National University Ho Chi Minh City

Email: vnang@hcmus.edu.vn

History

- Received: 29-4-2023
- Revised: 28-8-2023
- Accepted: 26-12-2024
- Published Online: 31-12-2024

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i4.1288>



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : An V N, Hoa L T N, Giang P T T, My V H T, Khoa L T. Preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic composite as a fenton photocatalyst for methylene blue degradation under visible radiation. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 8(4):3152-3167.