

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

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

THÁI NGUYÊN - 2023

Công trình được hoàn thành tại:
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM - ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN

Người hướng dẫn khoa học:

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

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Trường
họp tại trường ĐẠI HỌC SƯ PHẠM - ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
Ngày tháng năm 2023

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;
- Thư viện Trường Đại học Sư Phạm;
- Trung tâm Số - Đại học Thái Nguyên.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN ĐỀ TÀI

[1]. **Nguyễn Thị Thúy Hằng**, Lê Hữu Thiêng, 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 Thiêng, 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 Thiêng, 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.

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 quang xúc tác là một trong các phương pháp xử lý hiệu quả để phân hủy các hợp chất hữu cơ trong môi trường nước. Phương pháp này dựa trên việc sử dụng chất bán dẫn và nguồn sáng để thực hiện sự phân hủy các chất hữu cơ. Đặc biệt nổi trội của phương pháp quang xúc 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 .

Vật liệu nano đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau nhờ tính đa dạng về thành phần cấu trúc do dễ tạo thành dung dịch rắn và có các tính chất lí hóa đặc biệt như độ cứng, chống ăn mòn hóa học, spinel ferrite được sử dụng làm vật liệu lưu giữ thông tin, senso, vật liệu ghi quang điện tử, chất xúc tác quang hóa..Tính chất của các vật liệu này phụ thuộc vào phương pháp và điều kiện tổng hợp quyết định độ tinh thể hóa, độ tinh khiết, hình dạng và kích thước hạt.

Các spinel ferrite, với công thức chung là MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}...$) là một trong những vật liệu quang xúc tác nhiều triển vọng do có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến và dễ dàng được tách ra khỏi hệ nhờ từ tính. Điều này đã 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. Hoạt tính quang xúc tác của các hệ ferrite tinh khiết đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Hiệu suất của phản ứng quang xúc tác khi có mặt ferrite phụ thuộc vào một số yếu tố như: hình thái học, kích thước hạt, ion kim loại thay thế trong mạng ferrite... Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy khi pha tạp ion kim loại hóa trị II hoặc III, cấu trúc, hình thái học và hiệu suất quang xúc tác của các ferrite thay đổi.

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.

Tuy nhiên, vật liệu nano ferrite có tương tác từ nên chúng có sự kết tụ nên gặp khó khăn khi thu hồi sau quá trình xử lý ở qui mô lớn. Một trong những cách khắc phục nhược điểm này là phân tán các ferrite trên chất mang thích hợp.

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 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$).

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 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$ 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 hủy rhodamine 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.

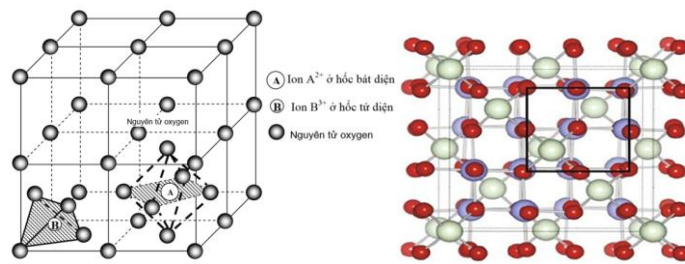
Các vật liệu chứa ferrite đã tổng hợp được tương đối bền, có hiệu suất tái sử dụng cao và có khả năng ứng dụng để xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm của các làng nghề dệt nhuộm.

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 hóa trị II, B là cation hóa trị III). Các cation hóa trị II là Cu^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ... Các cation 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 tinh thể của spinel được minh họa ở Hình 1.1.



Hình 1.1. Mô hình cấu trúc của tinh thể spinel

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

1.1.2.2. Hệ spinel ferrite pha tạp ion kim loại

1.1.2.3. Hệ composite chứa ferrite

1.2. Giới thiệu về Bentonite

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

1.3.1. Phẩm nhuộm

1.3.2. Tình hình ô nhiễm chất hữu cơ trong nước

1.4. Phương pháp oxi hóa nâng cao

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

2.1.2. Dụng cụ và thiết bị

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp phân tích nhiệt

2.2.2. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen

2.2.3. Phương pháp phổ hồng ngoại

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

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

2.2.6. Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng

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

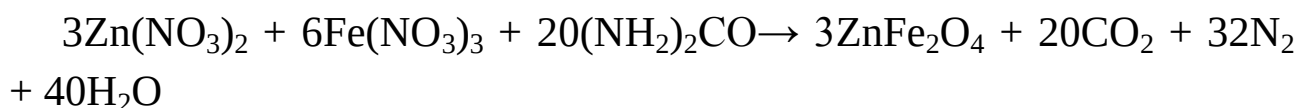
2.2.8. Phương pháp xác định từ tính của sản phẩm

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

2.3.1. Tổng hợp vật liệu ferrite MFe_2O_4 ($M=Zn, Co, Ni$)

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

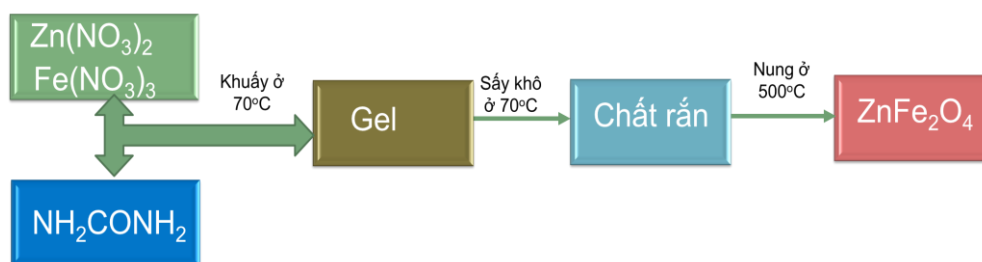
Cân 0,075 mol (4,545 g) urea hòa tan bằng 150 mL nước cất rồi thêm 0,01 mol (2,615 g) $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ và 0,02 mol (8,080 g) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, sau đó khuấy hỗn hợp ở 70°C. Sấy khô mẫu ở 70°C và nung ở 500°C, thời gian nung 3 giờ thu được mẫu $ZnFe_2O_4$ (Hình 2.1). Giả thiết các phương trình phản ứng xảy ra như sau :



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 ($1 \div 5$).

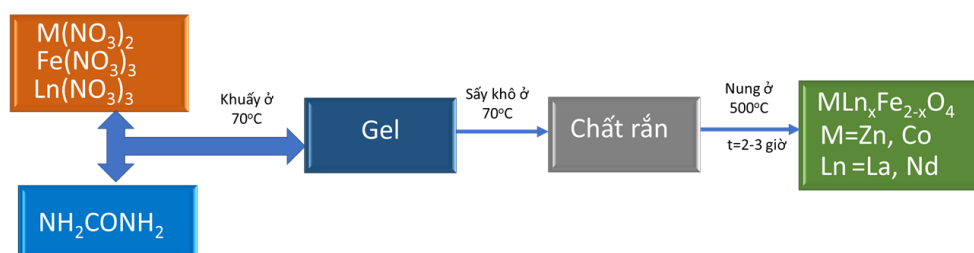
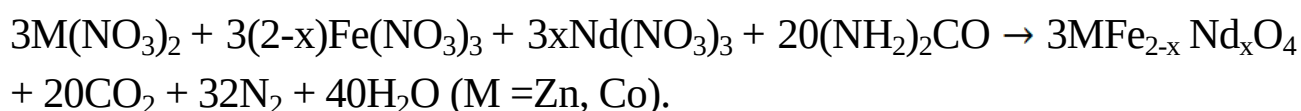
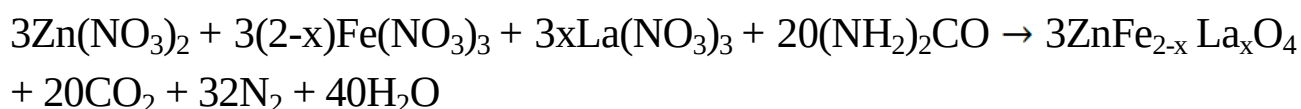


Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp spinel ferrite bằng phương pháp đốt cháy dung dịch

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

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.

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 $1 \div 10$ mg/L (pH = 7). Đo độ hấp thụ quang A của dãy dung dịch trên ở bước sóng 553 nm thu được đường chuẩn $y = 0,1691x + 0,0492$.

2.4.2. Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng

Đã trình bày chi tiết trong luận án

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 hủy RhB của CoFe_2O_4 được khảo sát trong khoảng từ $500 \div 800^\circ\text{C}$. 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 $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và 0,15M đối với mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$; 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 ÷ 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

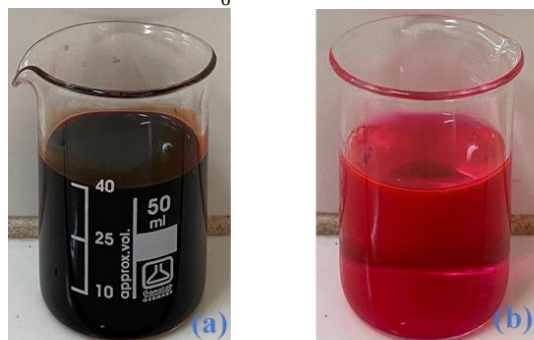
Cách tiến hành tương tự như quy trình được mô tả ở mục 2.4.2 đối với hệ có vật liệu ferrite, H_2O_2 và được chiếu sáng. Sau mỗi lần thực hiện, vật liệu được thu hồi bằng cách dùng từ trường của nam châm. Các mẫu được rửa bằng ethanol, rồi sấy khô ở 70°C trong 3 giờ. Tiếp tục tiến hành tái sử dụng vật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

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

$$\text{COD}\% = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_t}{\text{COD}_0} \cdot 100\%$$



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

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

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

3.1.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Giản đồ phân tích nhiệt của gel điều chế ở tỉ lệ mol $\text{M/U} = 1/2$, nhiệt độ tạo gel là 70°C . 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.

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 .

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 $500 \div 800^\circ\text{C}$.

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

3.1.1.2. Ảnh hưởng của thời gian nung

Sau khi khảo sát, 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 CoFe_2O_4 và NiFe_2O_4 và 3 giờ đối với các mẫu ZnFe_2O_4 .

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

Giản đồ XRD của các mẫu được tổng hợp ở cùng điều kiện nhiệt độ tạo gel, thời gian nung và nhiệt độ nung nhưng có tỉ lệ mol M/U khác nhau.

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 cho thấy khi tỉ lệ mol M/U giảm thì kích thước tinh thể trung bình giảm từ 46 đến 34 nm. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu tăng từ $23,24 \div 44,94 \text{ m}^2/\text{g}$ khi lượng urea trong mẫu tăng. 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 ($588 - 596 \text{ cm}^{-1}$). 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 ($32,47 \text{ emu.g}^{-1}$) 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.

3.1.1.4. Ảnh hưởng của pH tạo mẫu

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 (°C)	Thời gian nung (giờ)
1	ZnFe ₂ O ₄	1/2	3	500	3
2	CoFe ₂ O ₄	1/2	3	500	2
3	NiFe ₂ O 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.

Giản đồ XRD đã xác nhận sự tạo thành cấu trúc tinh thể spinel ZnFe₂O₄ (thanh chuẩn 022-1012); CoFe₂O₄ (thanh chuẩn 00-022-1045) và NiFe₂O₄ (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 ÷ 60 nm.

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 m²/g đến 52 m²/g (Bảng 3.9).

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,

H_2O_2 và được chiếu sáng. Sự phụ thuộc của C_t/C_0 vào thời gian chiếu sáng của các hệ phản ứng được đưa ra ở Hình 3.11 và 3.12.

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

STT	Hệ phản ứng	H(%)
1	$H_2O_2 + LED$	11,77
2	$ZnFe_2O_4 + LED$	25,35
3	$CoFe_2O_4 + LED$	29,37
4	$NiFe_2O_4 + LED$	10,64
5	$ZnFe_2O_4 + H_2O_2 + LED$	88,05
6	$CoFe_2O_4 + H_2O_2 + LED$	79,57
7	$NiFe_2O_4 + H_2O_2 + LED$	76,77

Từ Bảng 3.10 cho thấy, hệ ferrite có khả năng phân huỷ RhB trong điều kiện nghiên cứu.

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

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 huỷ RhB. 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 huỷ 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).

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

Chúng tôi lựa chọn 4 mẫu xúc tác $CoFe_2O_4$ được nung ở các nhiệt độ từ $500 \div 800^\circ C$ để khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân huỷ RhB.

Kết quả cho thấy, sau 270 phút chiếu sáng hiệu suất phân huỷ 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 $500 \div 800^\circ C$. Như vậy, khi tăng nhiệt độ nung của mẫu $CoFe_2O_4$ thì hiệu suất phân huỷ RhB giảm.

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

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

3.2.1.1. *Giản đồ nhiễu xạ Ronghen*

Kết quả 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). 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.

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.

Giản đồ XRD của các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,0 \div 0,05$) 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. 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.

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 đều xuất hiện dao động đặc trưng cho liên kết kim loại-oxygen (M-O) ở hốc tứ diện ($\bar{\nu}_1$) và ở

hốc bát diện ($\overline{v_2}$) (Bảng 3.16).

Giá trị số sóng $\overline{v_1}, \overline{v_2}$ 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.

3.2.1.3. Phổ tán xạ năng lượng tia X

Phổ EDX và tỉ lệ % về tỉ lệ nguyên tử trong 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 ZnFe_2O_4 và CoFe_2O_4 pha tạp 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).

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

Kết quả cho thấy, giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu pha tạp đất hiếm đều giảm so với mẫu tinh khiết. 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.

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 , $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$, $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0 \div 0,05$), 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).

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 $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ 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 $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ 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 $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ 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 $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ 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 $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ 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 $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ 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 .

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ khí N_2 và sự phân bố kích thước mao quản của hai mẫu CoFe_2O_4 và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ được đưa ra ở Hình 3.31. Kết quả thu được ở Hình 3.31 cho thấy, đường đẳng nhiệt của vật liệu CoFe_2O_4 thuộc loại II theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho mao quản trung bình

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

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 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

Phổ UV-Vis của dung dịch RhB sau các khoảng thời gian khi có mặt đồng thời H_2O_2 và các vật liệu $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$), 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. 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.

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 3.21). 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 $\ln(C_t/C_0)$ theo thời gian. Kết quả cho thấy 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. 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).

3.2.2.2. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2

Kết quả tính toán cho thấy, khi lượng H_2O_2 tăng từ 0,05M đến 0,1M thì hiệu suất phân hủy RhB tăng từ 79,38% đến 97,42% ($\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$), từ 79,4% đến 97,2% ($\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$) và từ 81,04% đến 93,52% ($\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$). Tuy nhiên, lượng H_2O_2 lên 0,15M thì hiệu suất giảm xuống. Lượng H_2O_2 tối ưu cho quá trình phân hủy RhB khi được chiếu sáng và có mặt vật liệu $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$, $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ và $\text{ZnNd}_{0,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ là 0,1M.

3.2.2.3. Ảnh hưởng của lượng vật liệu

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% ($\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$). 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% ($\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$). 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.

3.2.3. Ảnh hưởng của chất ức chế

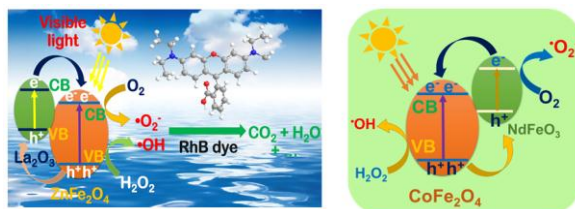
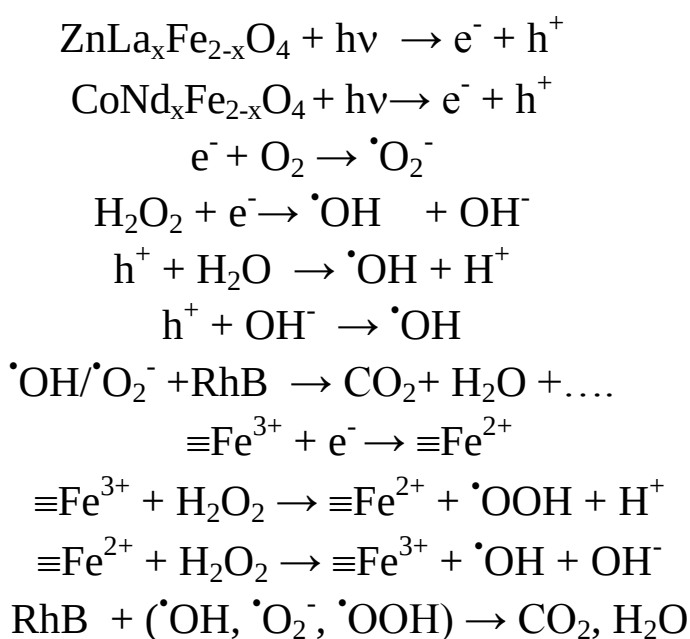
Với mục đích đánh giá vai trò của các gốc tự do là $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ và lỗ trống (h^+) trong phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB của hệ $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Led}$ và hệ $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Led}$, 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^+). 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 $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Led}$.

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 oxi 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.

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 $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0 \div 0,05$) 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 $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ đều giảm.

Trong các mẫu vật liệu, $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ 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 $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ 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).

3.3. Đặc trưng cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác phân hủy

Rhodamine B của hệ composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$

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

Giản 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). 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).

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. 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).

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. 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. 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 . 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 bentonite đã ảnh hưởng đến dao động của các liên kết M-O. 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 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$. 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.

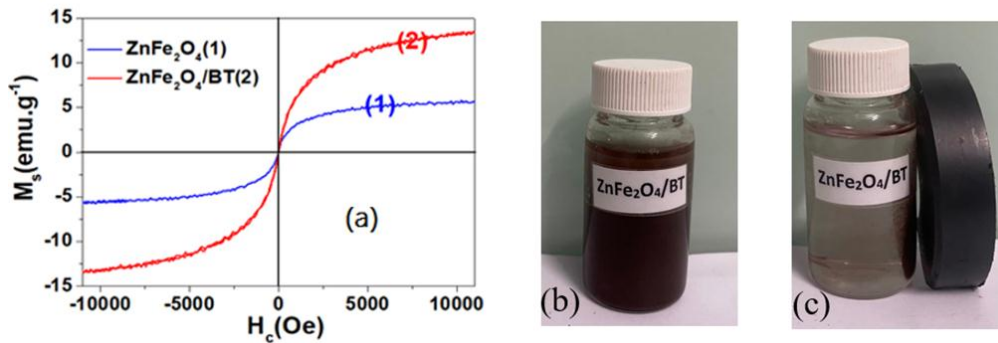
Kết quả ghi phổ EDX của mẫu ZnFe_2O_4 và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ cho thấy, trong cả hai mẫu đều xuất hiện peak đặc trưng của nguyên tố Zn, Fe và O. Đối với mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ còn thấy xuất hiện các peak đặc trưng cho sự có mặt của Si, Al trong bentonite.

Ảnh 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 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).

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 trưng 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 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)

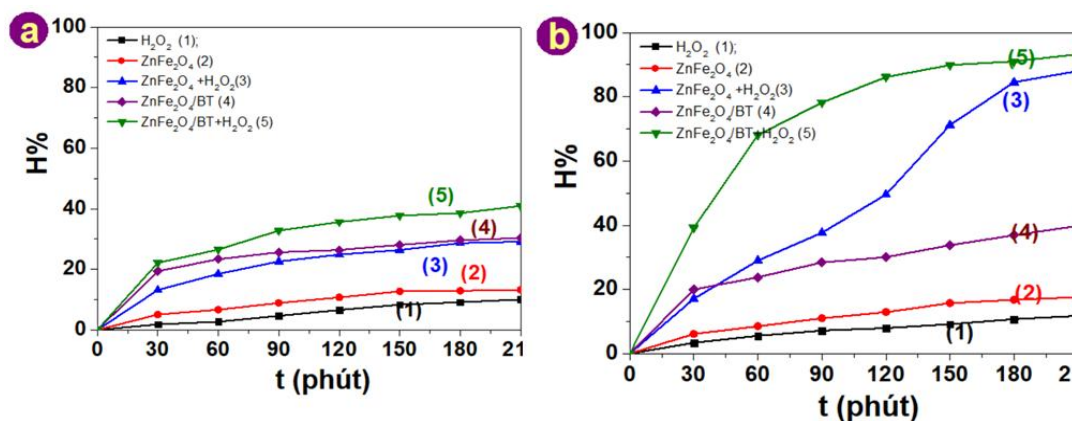
Kết quả cho thấy, giá trị độ bão hòa từ (M_s) của mẫu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ là $13,42 \text{ emu/g}$, cao hơn của mẫu ZnFe_2O_4 ($5,61 \text{ emu/g}$). Khi được pha tạp bentonite, có sự giảm kích thước hạt và có sự sắp xếp lại moment từ spin trong ZnFe_2O_4 . Do đó làm tăng độ bão hòa từ 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. 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 oxy 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)).

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.



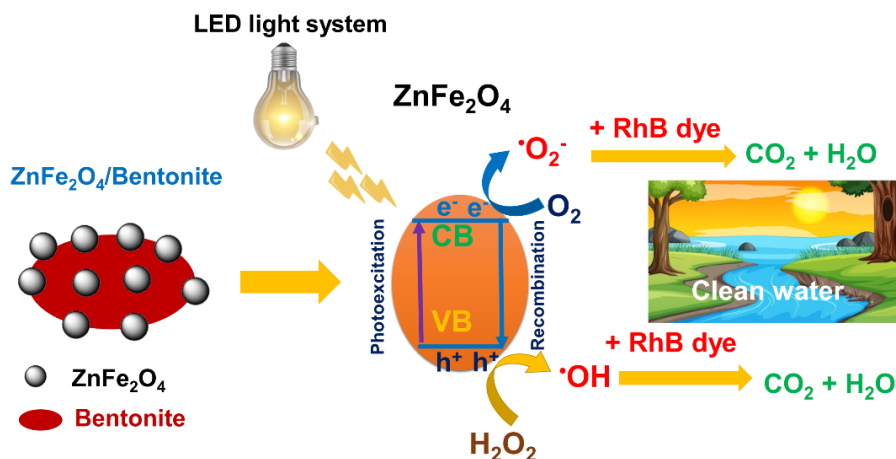
Hình 3.55. Sự phụ thuộc của hiệu suất (%H) xử lý RhB theo thời gian của hệ không chiếu sáng (a) và chiếu sáng (b) khi có mặt H_2O_2 (1), ZnFe_2O_4 (2), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (3), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (4) và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT} + \text{H}_2\text{O}_2$ (5)

3.3.3. Ảnh hưởng của chất ức chế

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các gốc tự do $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ và h^+ trong hệ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{LED}$ và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{LED}$ được đưa ra ở Hình 3.56. Hình 3.56a cho thấy, hiệu suất phân hủy RhB của hệ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{LED}$ giảm từ 85,15% đến 54,09% (ascorbic acid), 62,08% (EDTA) và 38,71% (IPA). Hiệu suất phân hủy RhB của hệ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{LED}$ (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 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ và h^+ đều đóng vai trò quan trọng trong quá trình quang xúc tác của các hệ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{LED}$ và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{LED}$. 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 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$ và $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$.

Dựa trên các kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi đưa ra sơ đồ cơ chế

quang xúc tác phân hủy RhB của hệ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{LED}$ ở Hình 3.57.



Hình 3.57. Sơ đồ cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB của hệ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{LED}$

Vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ là chất xúc tác có hiệu quả trong phân hủy hợp chất hữu cơ ô nhiễm như RhB dưới ánh sáng vùng nhìn thấy.

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

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.

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

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 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$): 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 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$), có kích thước tinh thể nhỏ là tỉ lệ mol $\text{M}/\text{U}=1/2$, pH tạo mẫu bằng 3, nhiệt độ nung 500°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 $\text{ZnLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ với $x = 1, 3, 5 \%$ và mẫu vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$. 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°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 $\cdot\text{OH}$ đóng vai trò chính trong quá trình phân hủy RhB của hệ $\text{ZnLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$. Đối với hệ $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ tác nhân $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ 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 còi 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).