



Tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác phân hủy methylene blue của nanocomposite ZnFe₂O₄/Bentonite

Preparation, characterization and photocatalytic activity for degradation of methylene blue by ZnFe₂O₄/Bentonite nanocomposite

Nguyễn Thị Tố Loan^{1*}, Hà Thị Phương Thanh¹, Nguyễn Thị Thúy Hằng², Nguyễn Quang Hải¹, Vũ Văn Nhượng¹, Bùi Đức Nguyên¹

¹ Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

² Khoa Kỹ thuật ô tô và máy động lực, Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp-Đại học Thái Nguyên

*Email: Loanntt@tnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/01/2023

Accepted: 22/3/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

nanocomposite; ZnFe₂O₄/bentonite, methylene blue, Photo-Fenton oxidation, photocatalysis.

ABSTRACT

In this work, we report synthesis of bentonite (BT) supported softmagnetic ZnFe₂O₄ nanoparticles to obtain ZnFe₂O₄/BT. The composition, surface morphology and optical properties of the sample were characterized by XRD, EDX, FTIR, SEM and DRS analysis. The results of SEM show that the ZnFe₂O₄ nanoparticles spread on the thin layer of bentonite due to intercalation with bentonite. The band gaps of Bentonite, ZnFe₂O₄ and ZnFe₂O₄/BT are 2.18; 1.95 and 1.82 eV respectively. The photocatalytic activity of the samples is evaluated by the degradation of methylene blue (MB) in the presence of H₂O₂ under visible light radiation. The results indicated that the ZnFe₂O₄/BT samples exhibited higher removal efficiencies than the pure ZnFe₂O₄ ferrites. The enhanced photocatalytic activity of the ZnFe₂O₄/BT is explained due to visible light adsorption ability, and larger interfacial area, as well as the efficient separation mechanism of photoinduced electron and holes.

Gới thiệu chung

Hiện nay phẩm nhuộm hữu cơ đóng vai trò quan trọng trong nhiều ngành công nghiệp như dệt may, sản xuất giấy, vải và da. Tuy nhiên, việc xả nước thải có chứa các phẩm nhuộm đã dẫn đến những tác động xấu đến sức khỏe con người và môi trường [1,2,3]. Kết quả của nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng, phẩm nhuộm hữu cơ có độ hòa tan cao và bền trong nước, chúng có thể tích tụ lại trong nước thải công nghiệp [4,5]. Sự có mặt của chúng làm giảm lượng oxygen hòa tan trong nước, cản trở sự truyền qua của ánh sáng, dẫn

đến làm giảm quá trình quang hợp của các loài thủy sinh [6]. Do đó việc xử lý nước thải chứa các phẩm nhuộm hữu cơ là rất cần thiết. Một số phương pháp xử lý loại nước thải này đã được áp dụng như phương pháp màng lọc, sinh học, keo tụ... Tuy nhiên, các phương pháp này thường có nhược điểm như chi phí lớn, hiệu suất chưa cao hoặc khó triển khai trong thực tiễn với qui mô lớn [7,8]. Nhiều nghiên cứu cho thấy, phương pháp quang xúc tác trên cơ sở của các chất bán dẫn cho hiệu quả cao trong xử lý chất hữu cơ và không yêu cầu cao về kỹ thuật [3,9]. Trong số các chất bán dẫn, các spinel ferrite (MFe₂O₄ với M là Mn, Fe,

Co, Ni, Cu...) đã được nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng nhiều trong xử lý môi trường [10,11,23]. Ưu điểm của hệ xúc tác là các spinel ferrite, với sự có mặt của H₂O₂ 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 [11,13]. Ngoài ra, do có từ tính, các hạt ferrite sau phản ứng có thể được thu hồi sau phản ứng khá dễ dàng bằng cách sử dụng từ trường ngoài. Điều này đã làm giảm hiệu quả chi phí và cho khả năng ứng dụng thực tế cao. Tuy nhiên, nhược điểm của vật liệu nano ferrite là do có tương tác từ nên chúng có sự kết tụ, làm cho việc thu hồi sau quá trình xử lý ở qui mô lớn gặp khó khăn. Một trong những cách khắc phục nhược điểm này là phân tán các ferrite trên chất nền thích hợp. Bentonit được biết là một trong những chất nền khá tốt do có tính bền cao, chịu được sự oxy hóa. Ngoài ra, bentonit có giá thành rẻ, trữ lượng lớn và thân thiện với môi trường.

Với cấu trúc lớp, diện tích bề mặt riêng lớn, bentonite vừa có khả năng hấp phụ tốt, đồng thời có khả năng trao đổi ion cao [14]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, bentonite là chất nền tốt để chế tạo vật liệu composite có hoạt tính quang xúc tác cao như MnFe₂O₄/bentonite [15], NiFe₂O₄/bentonite [16], ZnFe₂O₄/bentonite [17], Trong số các ferrite, ZnFe₂O₄ thuộc loại spinel thuận với các ion Zn²⁺ được phân bố ở các hốc tứ diện, còn ion Fe³⁺ ở hốc bát diện [18]. Vật liệu chứa ZnFe₂O₄ nhận được sự quan tâm nghiên cứu nhiều do nó không độc, có độ ổn định về mặt hóa học và có khả năng chống ăn mòn quang học tốt [19]. Ngoài ra, ZnFe₂O₄ là vật liệu bán dẫn có năng lượng vùng cấm khoảng từ 1,7 ÷ 2,0 eV nên có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng khả kiến [17,18,19].

Công trình này trình bày kết quả tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác phân hủy methylene blue của vật liệu nano composite ZnFe₂O₄/Bentonite.

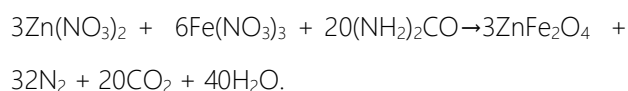
Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu đều thuộc loại tinh khiết hóa học. Fe(NO₃)₃.9H₂O (Merck), (NH₂)₂CO (Merck); Methylene Blue C₁₆H₁₈ClNS (Merck); H₂O₂ 30% (Trung Quốc); bentonite (Ấn Độ); EDTA (Merck); ascorbic acid Merck, isopropyl alcohol (Trung Quốc).

Tổng hợp vật liệu ZnFe₂O₄ và ZnFe₂O₄/Bentonite

Vật liệu ZnFe₂O₄ tinh khiết được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy dung dịch [20]. Hòa tan hỗn hợp gồm 6,64 gam urea, 4,33 gam Zn(NO₃)₂.4H₂O và 13,41 gam Fe(NO₃)₃.9H₂O trong 150 mL nước cất. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ ở 70°C trong 4 giờ. Sấy khô mẫu trên ở 70 °C rồi đem nung ở nhiệt độ 500°C trong 3 giờ thu được vật liệu ZnFe₂O₄. Giả thiết phương trình phản ứng tổng hợp ZnFe₂O₄ như sau:



Trong quá trình tổng hợp vật liệu ZnFe₂O₄/Bentonite, sau khi tạo được hỗn hợp đồng nhất của urea và các muối nitrate, thêm vào đó 0,2 gam bentonite. Sau đó tiến hành thực hiện ở điều kiện tương tự như tổng hợp ZnFe₂O₄ tinh khiết thu được vật liệu ZnFe₂O₄/Bentonite (ZnFe₂O₄/BT).

Các phương pháp nghiên cứu

Thành phần pha của mẫu được đo trên máy D8 ADVANANCE Bruker của Đức tại khoa Hóa học, trường Đại học KHTN-ĐHQG Hà Nội. Kích thước tinh thể trung bình (r, nm) của các mẫu được tính theo phương trình Scherrer:

$$r = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}$$

trong đó: λ=0,15406 nm; β là độ rộng ứng với nửa chiều cao của pic cực đại (FWHM) tính theo radian, θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với pic cực đại (độ).

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu được đo trên máy JEOL 6490 JED 2300 (Nhật Bản). Phổ tán xạ năng lượng tia X được đo trên máy EMAX (Anh). Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis của các mẫu được đo trên máy quang phổ Cary 5000 UV-Vis-NIR (DRS) (Agilent, Nhật Bản). Đường cong từ trễ của mẫu được đo trên hệ từ kế mẫu rung (VSM). Các phép đo trên đều được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ hồng ngoại của các mẫu được đo bằng cách ép viên với KBr trên máy FTIR Affinity - 1S (Nhật Bản), tại khoa Hóa học, trường Đại học KHTN – ĐHQG Hà Nội. Diện tích bề mặt riêng và sự phân bố đường kính mao quản được xác định bằng phương pháp Brunauer- Emmett-Teller (BET) và Barrett-Joyner-Halenda (BJH) trên máy Micromeritics TriStar 3000 tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy Methylene Blue của các mẫu

<https://doi.org/10.62239/jca.2023.078>

Các thí nghiệm nghiên cứu về khả năng hấp phụ và quang xúc tác phân hủy methylene (MB) của các mẫu ZnFe₂O₄ và ZnFe₂O₄/BT được tiến hành trong điều kiện không chiếu sáng và có chiếu bằng đèn Led (P =30WW, λ > 420 nm, đặt cách bề mặt mẫu 15 cm). Khối lượng của mẫu ZnFe₂O₄ và ZnFe₂O₄/BT trong các thí nghiệm là 0,1 gam, thể tích dung dịch MB 10,0 mg/L (pH=7) là 100 mL. Lượng H₂O₂ 30% thêm vào mẫu là 1,0 mL. Các mẫu được khuấy ở nhiệt độ phòng trong thời gian 180 phút. Cứ sau 30 phút, trích 5mL mẫu, li tâm lọc bỏ chất rắn, đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 663nm, dựa vào đường chuẩn để tính nồng độ MB tại các thời gian khác nhau. Hiệu suất xử lý của MB được xác định bằng công thức:

$$H = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó: C_o là nồng độ ban đầu của MB (mg/L). C_t là nồng độ của MB sau các khoảng thời gian t (mg/L). Ảnh hưởng của lượng vật liệu ZnFe₂O₄/BT đến hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB được tiến hành như sau: Chuẩn bị 03 bình tam giác, mỗi bình chứa 100mL dung dịch MB 10,0 mg/L. Thêm vào mỗi bình trên lượng vật liệu ZnFe₂O₄/BT lần lượt là 0,5; 1,0 và 1,5 g/L. Khuấy mẫu ở nhiệt độ phòng trong bóng tối 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Thêm vào hỗn hợp phản ứng 1,0 mL H₂O₂ 30%, chiếu sáng bằng đèn Led

Kết quả và thảo luận

Một số đặc trưng của các mẫu vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ Rơnghen (XRD) của bentonite, ZnFe₂O₄ và ZnFe₂O₄/BT được chỉ ra ở Hình 1. Từ hình 1a(1) cho thấy, đã xuất hiện peak ứng với góc 2θ = 26,37° (003) đặc trưng cho bentonite (thẻ chuẩn số 03-0019) [16]. Đã quan sát được các peak ở góc 2θ lần lượt là 30,08° (220), 35,48° (311), 43,16° (400), 57,0° (511) và

và khuấy tiếp trong thời gian 180 phút. Cứ sau 30 phút, trích 5mL mẫu, li tâm lọc bỏ chất rắn, đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 663nm. Từ phương trình đường chuẩn tính được nồng độ MB tại các khoảng thời gian t. Hiệu suất phân hủy của MB được xác định bằng công thức sau:

$$H = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100\% \quad (2)$$

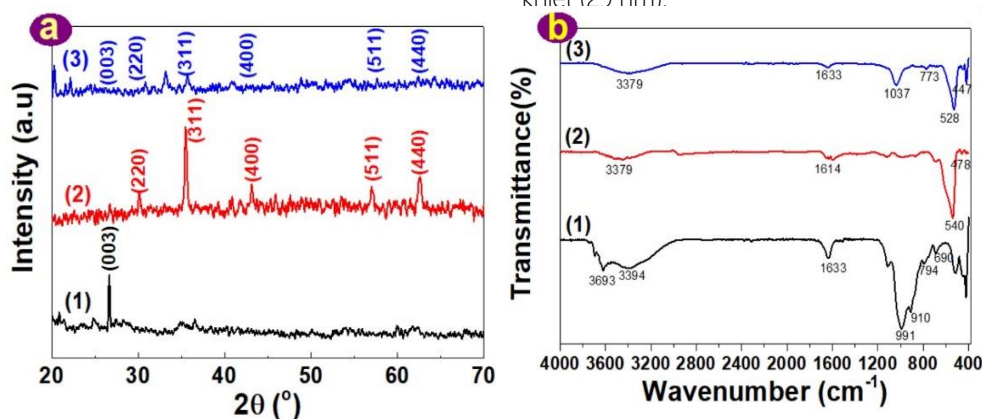
Trong đó: C_o là nồng độ của MB sau khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L). C_t là nồng độ của MB sau các khoảng thời gian t (mg/L).

Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ (0,05 ÷ 0,15M) đến hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB cũng được tiến hành tương tự như trên.

Nhằm đánh giá vai trò của các gốc tự do là [•]O₂⁻, [•]OH trong phản ứng quang xúc tác phân hủy MB của hệ ZnFe₂O₄/H₂O₂/Led và hệ ZnFe₂O₄/BT/H₂O₂/Led, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm trong điều kiện tương tự nhưng có bổ sung thêm vào hệ phản ứng ascorbic acid 1 mM (làm tác nhân ức chế gốc [•]O₂⁻), EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) 1 mM (ức chế lỗ trống h⁺) và IPA (isopropyl alcohol) 10 mM (ức chế gốc [•]OH) [15,21].

62,6° (440) (Hình 1a(2)) đặc trưng cho cấu trúc lập phương của ZnFe₂O₄ (thẻ chuẩn số 022-1012) [19].

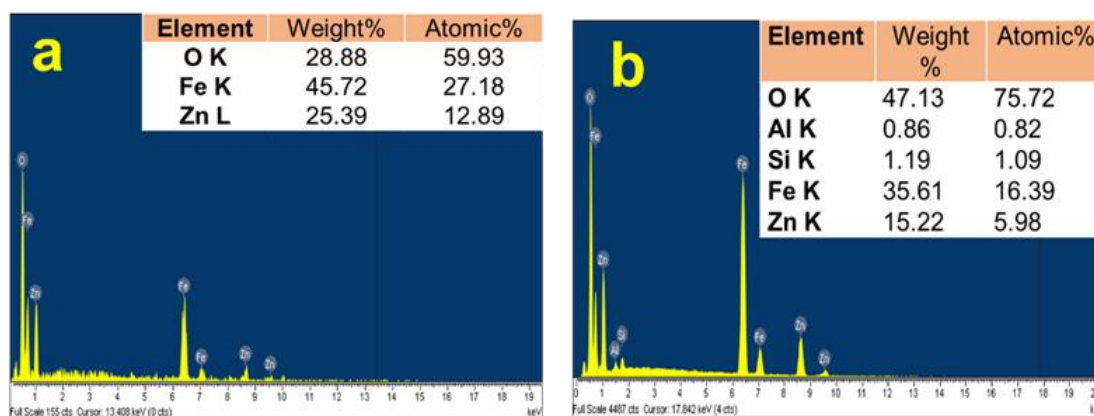
Trên phổ XRD của mẫu ZnFe₂O₄/BT (Hình 1a(3)) đã quan sát được các peak đặc trưng của ZnFe₂O₄ nhưng với cường độ giảm hơn so với mẫu ZnFe₂O₄ tinh khiết. Sự giảm cường độ các peak đã chứng tỏ có sự tương tác giữa ZnFe₂O₄ và bentonite [17]. Kết quả tính toán từ phương trình Debye – Scherrer thấy kích thước tinh thể của ZnFe₂O₄/BT là 22 nm, nhỏ hơn so với ZnFe₂O₄ tinh khiết (29 nm).



Hình 1: Giản đồ XRD (a) và phổ IR (b) của Bentonite (1), ZnFe₂O₄ (2) và ZnFe₂O₄/BT (3)

Trên phổ hồng ngoại của bentonite xuất hiện dải hấp thụ ở 3693-3620 và 690 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của các liên kết Al-(OH) và Si-O [15,16]. 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 SiO₂ trong bentonite. Dải hấp thụ tại 991 cm^{-1} được qui gán cho dao động của liên kết Si-O [15]. Từ Hình 1b (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 ZnFe₂O₄ [23].

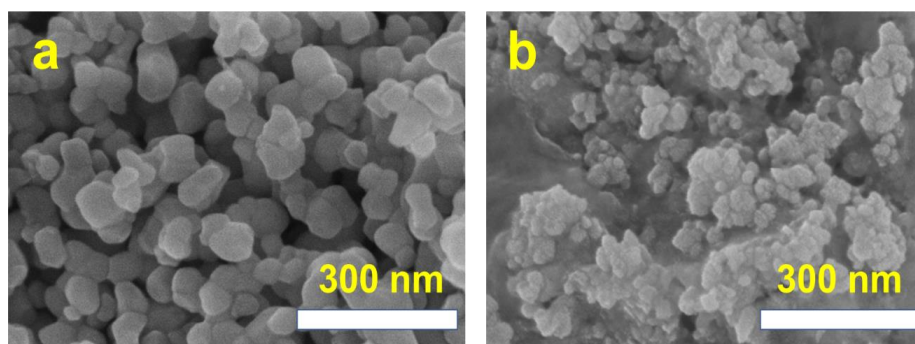
Trên phổ hồng ngoại của ZnFe₂O₄/BT có sự thay đổi ở dao động của liên kết kim loại-oxi (M-O) ở cả hốc tứ diện và hốc bát diện. Điều này chứng tỏ các lớp MMT trong bentonit đã ảnh hưởng đến dao động của các liên kết M-O [17]. Ngoài ra, có thêm các dải hấp thụ ở 773 cm^{-1} và 1037 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm SiO₂ 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 ZnFe₂O₄/BT [16]. 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 ZnFe₂O₄/BT cũng đã được quan sát.



Hình 2: Phổ EDX của ZnFe₂O₄ (a) và ZnFe₂O₄/BT (b)

Kết quả ghi phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của mẫu ZnFe₂O₄ và ZnFe₂O₄/BT được chỉ ra ở Hình 2 cho thấy, trong cả hai mẫu đều xuất hiện peak đặc trưng của nguyên tố Zn, Fe và O. Đối với mẫu ZnFe₂O₄/BT còn thấy xuất hiện các peak đặc trưng cho sự có mặt của Si, Al trong bentonite. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu ZnFe₂O₄ và ZnFe₂O₄/BT (Hình 3) 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 ZnFe₂O₄/BT. Kích thước hạt của mẫu ZnFe₂O₄/BT (khoảng 30 nm) nhỏ hơn so với mẫu ZnFe₂O₄ (khoảng 45-50 nm). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả tính toán từ giản đồ XRD.



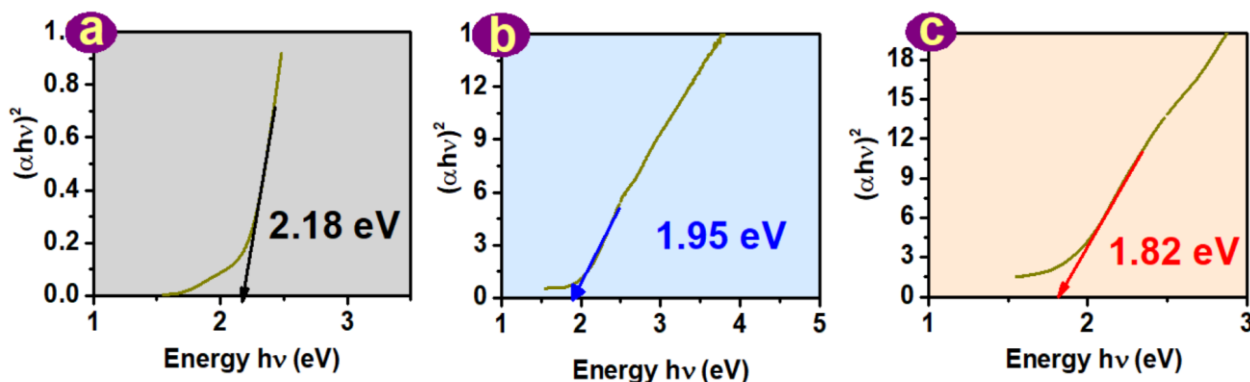
Hình 3: Ảnh SEM của ZnFe₂O₄ (a) và ZnFe₂O₄/BT (b)

Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của các mẫu được đưa ra ở Hình 4. Kết quả tính toán cho thấy, năng lượng vùng cấm của mẫu ZnFe₂O₄/BT là 1,82 eV, nhỏ hơn so với của bentonite (2,18 eV) và ZnFe₂O₄ (1,95 eV).

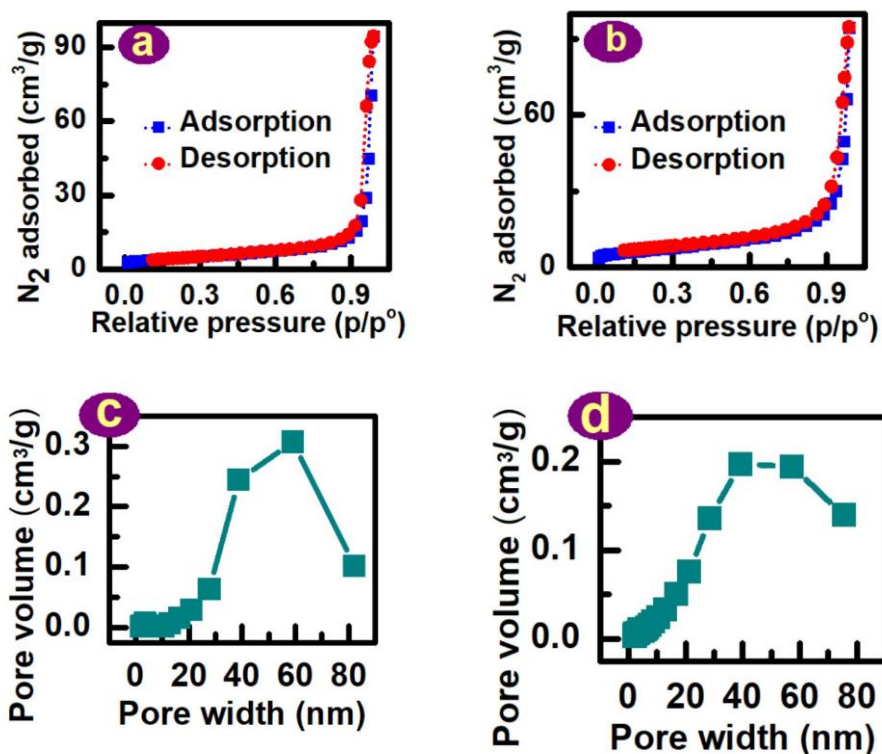
Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ khí N₂ ở 77 K và sự phân bố đường kính mao quản của các mẫu được chỉ ra ở Hình 5 cho thấy, cả hai mẫu ZnFe₂O₄ và ZnFe₂O₄/BT có đường đẳng nhiệt thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho mao quản trung

bình. Diện tích bề mặt riêng của mẫu $ZnFe_2O_4/BT$ ($23,79\text{ m}^2/\text{g}$) 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 $ZnFe_2O_4/BT$ tương ứng là $0,1450\text{ cm}^3/\text{g}$; $27,45\text{ nm}$, nhỏ hơn so với của mẫu $ZnFe_2O_4$ tinh khiết

($0,1457\text{ cm}^3/\text{g}$; $38,70\text{ nm}$). Với sự tăng diện tích bề mặt riêng, giảm thể tích và đường kính mao quản hứa hẹn mẫu $ZnFe_2O_4/BT$ có khả năng hấp phụ tốt hơn mẫu $ZnFe_2O_4$ tinh khiết.



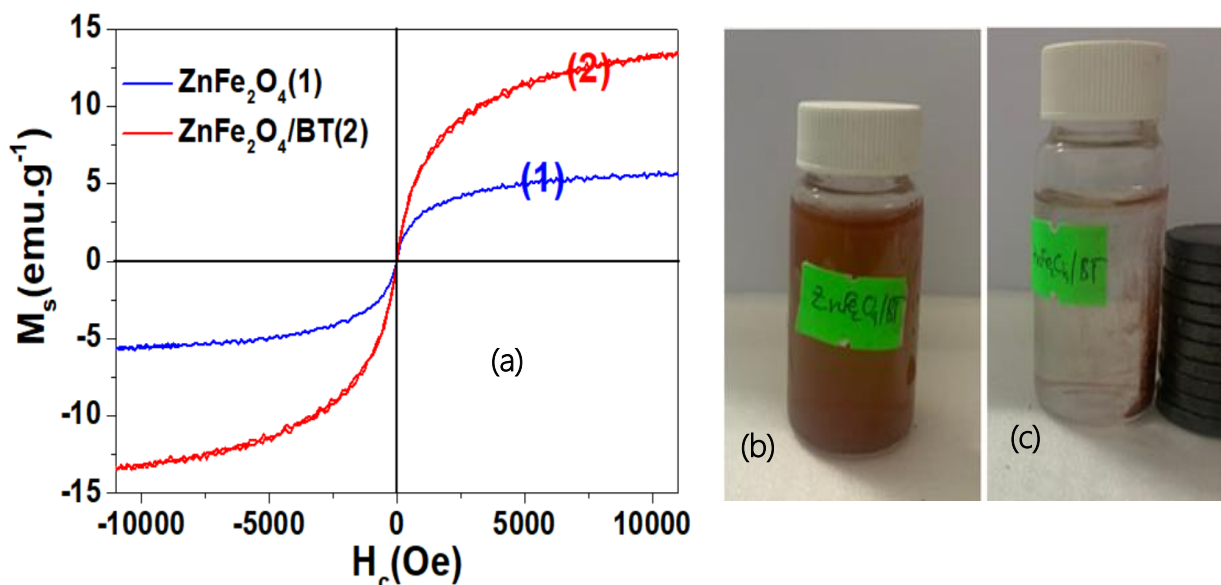
Hình 4: Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha hv)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ $h\nu$ của bentonite (a), $ZnFe_2O_4$ (b) và $ZnFe_2O_4/BT$ (c)



Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 và sự phân bố đường kính mao quản của mẫu $ZnFe_2O_4$ (a,c) và $ZnFe_2O_4/BT$ (b,d)

Đường cong từ trễ của mẫu $ZnFe_2O_4$ và $ZnFe_2O_4/BT$ được chỉ ra ở Hình 6. Kết quả cho thấy, giá trị độ bão hòa từ (M_s) của mẫu $ZnFe_2O_4/BT$ là $13,42\text{ emu/g}$, cao hơn của mẫu $ZnFe_2O_4$ ($5,61\text{ emu/g}$). Tính chất từ của các ferrite phụ thuộc vào thành phần hóa học, kích thước hạt, sự phân bố của các cation trong hốc tứ diện, bát diện và moment từ spin của mẫu [17]. Khi

được pha tạp bentonite, có sự giảm kích thước hạt và có sự sắp xếp lại moment từ spin trong $ZnFe_2O_4$ [17]. Do đó làm tăng độ bão hòa từ của vật liệu $ZnFe_2O_4/BT$. Điều này đã làm cho vật liệu $ZnFe_2O_4/BT$ dễ dàng tách ra khỏi dung dịch sau phản ứng.



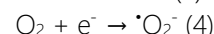
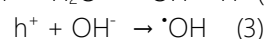
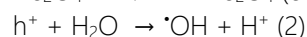
Hình 6: Đường cong từ trễ (a) của mẫu ZnFe_2O_4 (1), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ (2) và hỗn hợp chứa $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ lúc ban đầu (b) và sau khi đặt nam châm 15 phút (c)

Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy methylene blue của các mẫu

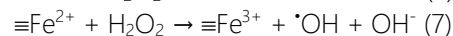
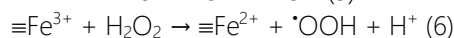
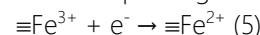
Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng

Khả năng hấp phụ và phân hủy methylene blue của các mẫu được nghiên cứu trong điều kiện không chiếu sáng và có chiếu sáng bằng đèn Led trong thời gian 180 phút. Sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý MB vào thời gian được đưa ra ở Hình 7. Hiệu suất phân hủy MB của H_2O_2 chỉ đạt 8,86% trong bóng tối (Hình 7a(1)) và tăng lên không đáng kể khi được chiếu sáng (9,38%) (Hình 7b(1)) sau 180 phút phản ứng. Khi hệ chỉ có mặt ZnFe_2O_4 , trong bóng tối, hiệu suất hấp phụ MB đạt là 11,14% (Hình 7a(2)) và tăng nhẹ lên 16,01% khi được chiếu sáng (Hình 7b(2)). Đối với hệ chứa ZnFe_2O_4 và H_2O_2 , khi trong bóng tối thì chỉ xử lý được 28,54% số phân tử MB (Hình 7a(3)) nhưng khi được chiếu sáng thì hiệu suất xử lý MB tăng mạnh, đạt 83,27% (Hình 7b(3)). Khi chỉ có mặt chất xúc tác $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ trong 180 phút, hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu đạt 31,20% (không chiếu sáng, Hình 7a(4)) và 37,11% (có chiếu sáng, Hình 7b(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 38,00% (Hình 7a(5)). Với sự có mặt của ánh sáng đèn Led, hiệu suất xử lý MB của hệ này tăng lên đến 93,97% (Hình 7b(5)). Như vậy có thể thấy rằng, chất xúc tác (ZnFe_2O_4), ánh sáng đèn Led, chất oxy hóa

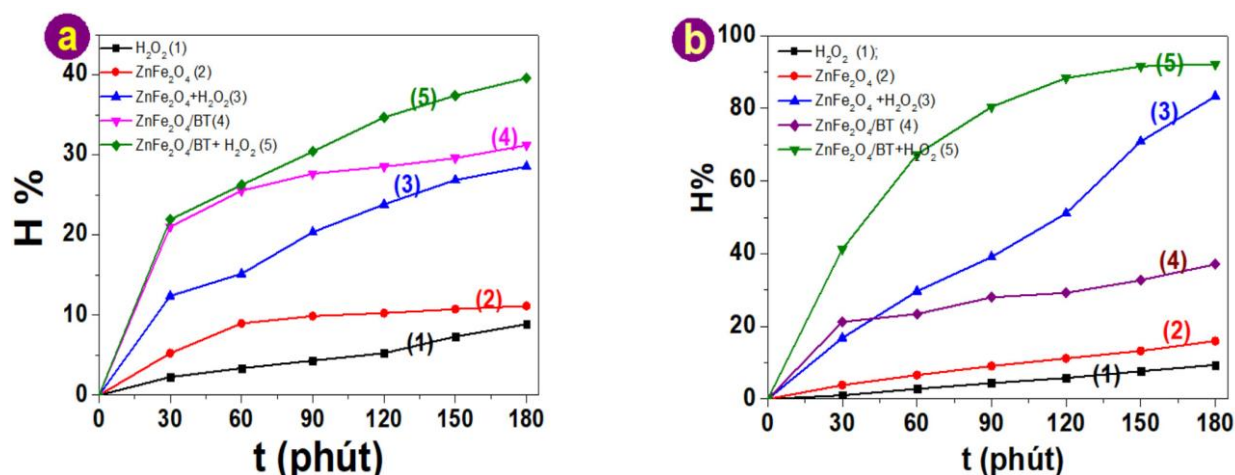
(H_2O_2) đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy MB. Nghiên cứu của nhiều tác giả đã chỉ ra rằng, khi trong hệ có mặt đồng thời ferrite, H_2O_2 và được chiếu sáng, ngoài phản ứng quang xúc tác thông thường còn có phản ứng Fenton dị thể [24,25,26,27]. Cụ thể như sau:



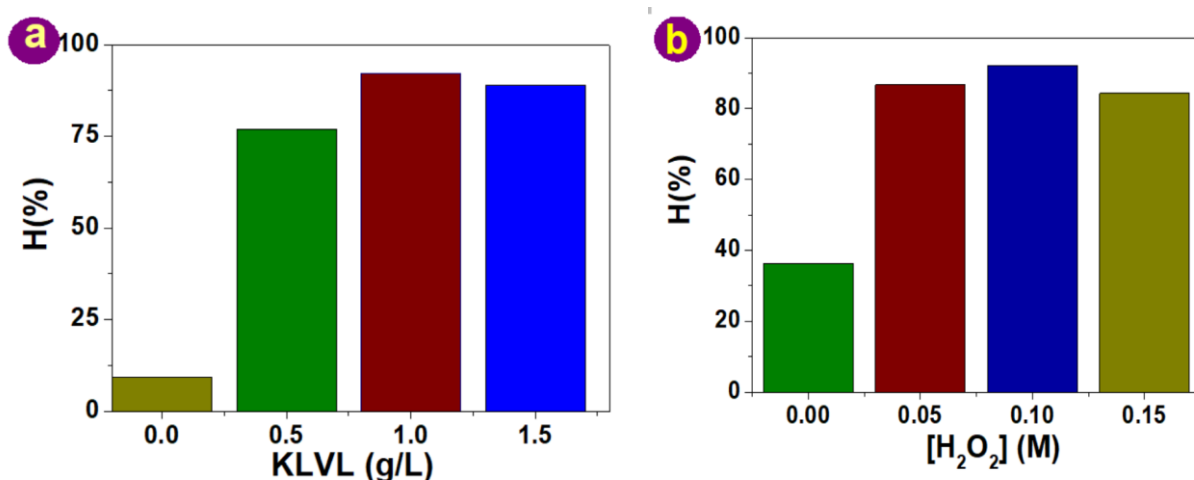
Các ion sắt trên bề mặt ferrite phản ứng với H_2O_2 tạo ra các gốc tự do theo các phương trình sau:



Trong quá trình này, các gốc tự do được tạo ra liên tục, do đó hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ của hệ ferrite/ H_2O_2 /LED được cải thiện. Khi ZnFe_2O_4 được đưa lên chất nền là bentonite, hiệu suất phân hủy MB của vật liệu này được tăng cường đáng kể. Nguyên nhân là do nhờ có bentonite, sự hấp phụ chất hữu cơ trên bề mặt vật liệu tăng [15,16]. Mặt khác, trong vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ đã có sự giảm rõ ràng về sự kết tụ, tăng sự phân tán của các hạt ZnFe_2O_4 trên bề mặt bentonite (Hình 3b), làm giảm kích thước hạt của vật liệu. Do đó diện tích tiếp xúc của vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BT}$ tăng so với ZnFe_2O_4 tinh khiết.



Hình 7: Sự phụ thuộc của hiệu suất (%H) xử lý MB theo thời gian của hệ không chiếu sáng (a) và chiếu sáng (b) khi có mặt H₂O₂ (1), ZnFe₂O₄ (2), ZnFe₂O₄+H₂O₂ (3), ZnFe₂O₄/BT (4) và ZnFe₂O₄/BT+ H₂O₂ (5)



Hình 8: Hiệu suất phân hủy MB khi có mặt vật liệu ZnFe₂O₄/BT, H₂O₂ với lượng vật liệu thay đổi từ 0,0 ÷ 1,5 g/L (a) và lượng H₂O₂ từ 0,0 ÷ 0,15M (b) sau 180 phút chiếu sáng

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lượng vật liệu ZnFe₂O₄/BT đến hiệu suất phân hủy MB được đưa ra ở Hình 8a. Khi hệ chỉ có H₂O₂, không có mặt ZnFe₂O₄/BT, hiệu suất phân hủy MB chỉ đạt 9,38%. Thêm chất xúc tác ZnFe₂O₄/BT vào hệ với lượng tăng từ 0,5 g/L đến 1,0 g/L thì hiệu suất phân hủy MB tăng từ 76,87% đến 92,09% sau 180 phút chiếu sáng. Nguyên nhân là do khi lượng vật liệu tăng, số tâm xúc tác hoạt động tăng, do đó số electron và lỗ trống tăng. Chính điều này đã làm tăng tốc độ phản ứng sinh ra các gốc tự do OH· nên hiệu suất phân hủy MB tăng. Khi tăng lượng vật liệu lên 1,5 g/L thì hiệu suất phản ứng phân hủy giảm xuống còn 88,92%. Nguyên

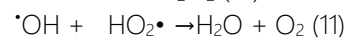
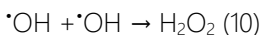
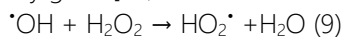
nhân là khi lượng vật liệu tăng quá nhiều, sự tái tổ hợp giữa electron và lỗ trống tăng. Ngoài ra, sự tăng khối lượng chất xúc tác quá mức sẽ làm giảm sự hấp thụ ánh sáng của hỗn hợp và tăng cường hiệu ứng tán xạ các bức xạ ánh sáng, do đó hiệu suất phản ứng phân hủy giảm [16Error! Reference source not found.].

Ảnh hưởng của lượng H₂O₂

Lượng H₂O₂ cũng ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy MB khi có mặt vật liệu ZnFe₂O₄/BT (Hình 8b). Nếu chỉ có mặt chất xúc tác là ZnFe₂O₄/BT mà không có mặt H₂O₂, hiệu suất phân hủy MB chỉ đạt 36,36% sau 180 phút chiếu sáng. Khi thêm vào hệ lượng [H₂O₂] tăng từ 0,05M đến 0,1M thì hiệu suất phân hủy MB tăng từ

<https://doi.org/10.62239/jca.2023.078>

86,7% đến 92,09% sau 180 phút phản ứng. Tuy nhiên, khi $[H_2O_2]$ tăng lên đến 0,15M thì hiệu suất giảm còn 84,27%. Điều này được giải thích như sau: khi lượng H_2O_2 trong dung dịch tăng, lượng gốc $\cdot OH$ tạo ra tăng, do đó hiệu suất quang xúc tác tăng. Tuy nhiên, khi lượng H_2O_2 vượt quá một giới hạn nhất định, các gốc $\cdot OH$ dư sẽ phản ứng với H_2O_2 để tạo $HO_2\cdot$ hoặc phản ứng với nhau tạo nên H_2O_2 (phản ứng 9,10,11). Do đó làm giảm số lượng gốc $\cdot OH$ nên hiệu suất phân hủy giảm [24, Error! Reference source not found.].

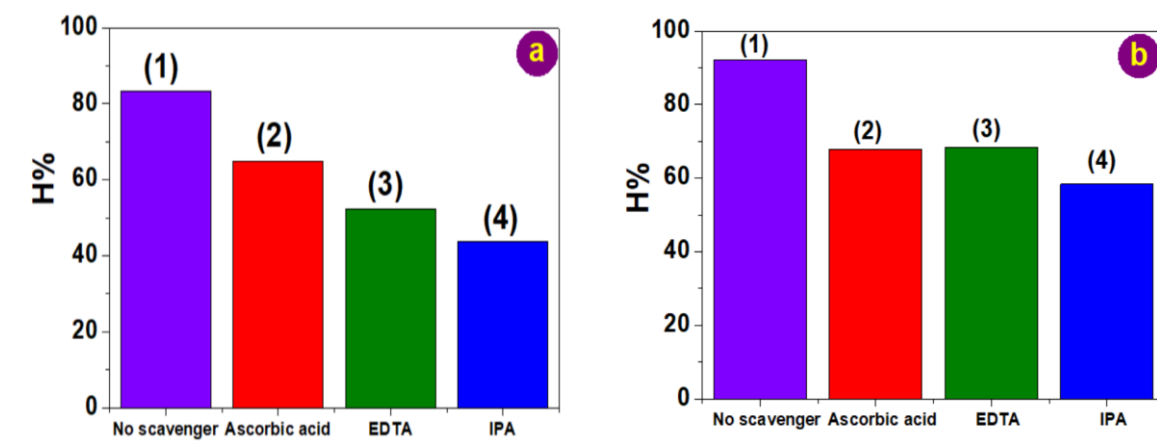


Ảnh hưởng của chất ức chế gốc tự do

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các gốc tự do $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ và h^+ trong hệ $ZnFe_2O_4/H_2O_2/LED$ và $ZnFe_2O_4/BT/H_2O_2/LED$ được đưa ra ở Hình 9. Hình 9a

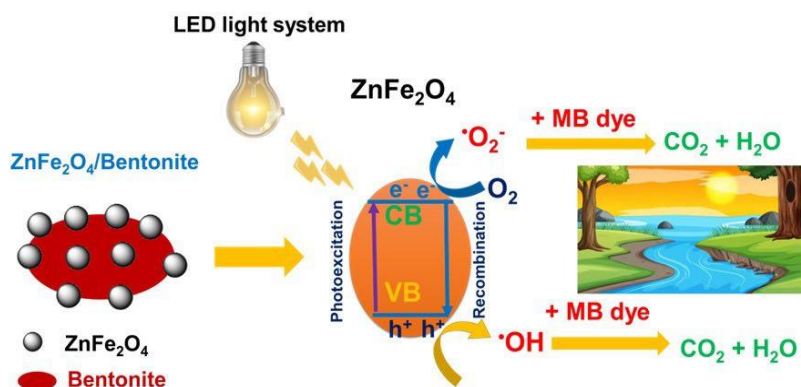
cho thấy, hiệu suất phân hủy MB của hệ $ZnFe_2O_4/H_2O_2/LED$ giảm từ 83,27% đến 64,93% (ascorbic acid), 52,21% (EDTA) và 43,75% (IPA). Hiệu suất phân hủy MB của hệ $ZnFe_2O_4/BT/H_2O_2/LED$ (Hình 9b) cũng giảm mạnh theo trật tự sau: Không có chất ức chế (92,09%) > có EDTA (68,45%) > có ascorbic acid (67,82%) > có IPA (58,35%). Điều này cho thấy, các gốc tự do $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ và h^+ đều đóng vai trò quan trọng trong quá trình quang xúc tác của các hệ $ZnFe_2O_4/H_2O_2/LED$ và $ZnFe_2O_4/BT/H_2O_2/LED$. Ảnh hưởng của các gốc tự do đến hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ đã được đưa ra trong nghiên cứu của một số tác giả đối với hệ vật liệu $MnFe_2O_4/Bentonite$ [15] và $NiFe_2O_4/Bentonite$ [16], $ZnFe_2O_4/Bentonite$ [28].

Dựa trên các kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi đưa ra sơ đồ cơ chế quang xúc tác phân hủy MB của hệ $ZnFe_2O_4/BT/H_2O_2/LED$ ở Hình 10.



Hình 9: Hiệu suất phân hủy MB của hệ $ZnFe_2O_4$ (a) và $ZnFe_2O_4/BT$ (b) khi không có chất ức chế (1), có Ascorbic acid (2), EDTA (3) và IPA (4).

Điều kiện phản ứng: $[MB] = 10,0 \text{ mg/L}$, $[ZnFe_2O_4] = 1,0 \text{ g/L}$, $[ZnFe_2O_4/BT] = 1,0 \text{ g/L}$, $[H_2O_2] = 0,1M$, $pH = 7$, $t = 25 \pm 1 \text{ }^\circ C$, thời gian chiếu sáng là 180 phút.



Hình 10: Sơ đồ cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy MB của hệ $ZnFe_2O_4/BT/H_2O_2/LED$

Hiệu suất quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ của một số vật liệu composit được đưa ra ở Bảng 2. Kết quả so sánh cho thấy, vật liệu $ZnFe_2O_4/BT$ là chất

xúc tác có hiệu quả trong phân hủy hợp chất hữu cơ ô nhiễm như MB dưới ánh sáng vùng nhìn thấy.

Bảng 2: So sánh về hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ của một số vật liệu composite chứa ferrite

STT	Vật liệu	Chất ô nhiễm	Thời gian chiếu sáng (phút)	H (%)	Tài liệu tham khảo
1	$ZnFe_2O_4/Na$ -bentonite	Rhodamine B	120	94,2	[17]
2	$MnFe_2O_4/$ bentonite	ampicillin	60	83,0	[16]
3	$MnFe_2O_4/$ bentonite	oxytetracycline	120	90,0	[16]
4	$NiFe_2O_4/$ bentonite	oxytetracycline	120	69,0	[15]
5	$Pd/ZnFe_2O_4/ g-C_3N_4$	Rhodamine B	60	93,0	[29]
6	$ZnFe_2O_4/ ZnO/Ag$	Methyl orange	420	84,0	[30]
7	$ZnFe_2O_4/AgBr/Ag$	methyl orange	30	92,0	[31]
8	$ZnFe_2O_4/BT$	Methylene blue	180	92,09	Nghiên cứu này

Kết luận

Đã tổng hợp thành công và nghiên cứu đặc trưng về cấu trúc, hình thái học, tính chất quang, từ tính của hai mẫu vật liệu là $ZnFe_2O_4$ và $ZnFe_2O_4/BT$ bằng một số phương pháp vật lý và hóa lý. Kết quả nghiên cứu cho thấy, với sự có mặt của bentonite đã làm giảm kích thước hạt và năng lượng vùng cấm của $ZnFe_2O_4$. Sau 180 phút chiếu sáng, có mặt H_2O_2 , hiệu suất phân hủy MB của vật liệu $ZnFe_2O_4/BT$ cao hơn so với của vật liệu $ZnFe_2O_4$ tinh khiết do sự kết tụ của hạt ferrite giảm,

các hạt phân tán tốt hơn, khả năng hấp phụ các chất hữu cơ trên bề mặt vật liệu tăng. Đã xác định được điều kiện tối ưu của quá trình quang xúc tác phân hủy MB khi lượng vật liệu $ZnFe_2O_4/BT$ là 0,1 g/L, nồng độ H_2O_2 là 0,1M. Nghiên cứu ảnh hưởng của các gốc tự do cho thấy, $\cdot OH$, h^+ , $\cdot O_2^-$ đều đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy MB khi có mặt của $ZnFe_2O_4$ và $ZnFe_2O_4/BT$. Vật liệu $ZnFe_2O_4/BT$ hứa hẹn là chất quang xúc tác tốt để xử lý các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm trong môi trường nước.

Tài liệu tham khảo

- Maryam Hasanpour, Mohammad Hatami, Journal of Molecular Liquids, 309 (2020), 113094. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113094>.
- B. Senthil Rathi, P. Senthil Kumar, Dai-Viet N. Vo, Critical review on hazardous pollutants in water Science of The Total Environment, 797 (2021), 149134. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149134>
- Sarkar.S, Ponce N.T, Banerjee. A, Bandopadhyay. R, Rajendran. S, Lichtfouse. E, Environmental Chemistry Letters (2020),18, 1569–1580, <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01021-w>.
- Ihsanullah. I, Jamal. A, Ilyas.M, Zubair. M, Khan. G, Atieh. M.A, Journal of Water Process Engineering, 38 (2020), 101680, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101680>.
- Bulgariu. L, Escudero. L.B, Bello. O.S, Iqbal. M, Nisar. J, Adegoke. K.A, Alakhras. F, Kornaros. M, Anastopoulos. I, Journal of Molecular Liquids, 276 (2019), 728–747, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.001>
- Hassan. M.M, Carr. C.M, Chemosphere (2018), 209, 201–219. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.043>.
- Gopinath. K.P, Vo. D.-V.N, Gnana Prakash. D, Adithya Joseph. A, Viswanathan. S, Arun. J, Environmental Chemistry Letterst (2021), 19, 557–582. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01084-9>.
- Mashkoor. F, Nasar. A, Environmental Chemistry Letterst, (2020), 1–25. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00970-6>.

<https://doi.org/10.62239/jca.2023.078>

9. Jinisha. R, Gandhimathi. R, Ramesh. S.T, Nidheesh. P. V, Velmathi. S, *Chemosphere* (2018), 200, 446–454.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.117>
10. Daphne Hermosilla, Changseok Han, Mallikarjuna N. Nadagouda, Libor Machala, Antonio Gascó, Pablo Campo, Dionysios D. Dionysiou, *Journal of Hazardous Materials*, 381 (2020), 121200.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121200>.
11. Kebede Keterew Kefeni, Bhekie B. Mamba, *Sustainable Materials and Technologies*, 23 (2020), e00140.
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>.
12. Liu Pi, Jianhua Cai, Lili Xiong, Jiabin Cui, Helin Hua, Dingding Tang, Xuhui Mao, *Chemical Engineering Journal* (2020), 389,123420.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123420> .
13. Manju Kurian, *Cleaner Engineering and Technology*,2(2021),100090
<https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090>
14. Alastair Marsh, Andrew Heath, Pascaline Patureau, Mark Evernden, Pete Walker, *Applied Clay Science*, 166 (2018), 250-261.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.011>.
15. Sourav Gautam, Pooja Shandilya, Bhanu Priya, Virender Pratap Singh, Pankaj Raizada, Radheshyam Rai, M.A. Valente, Pardeep Singh, *Separation and Purification Technology*, 172 (2017), 498-511.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.006>.
16. Sourav Gautam, Pooja Shandilya, Virender Pratap Singh, Pankaj Raizada, Pardeep Singh, *Journal of Water Process Engineering*, 14 (2016), 86-100.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.10.008>.
17. M.F. Hossain, T.C. Paul, M.N.I. Khan, S. Islam, P. Bala, *Materials Chemistry and Physics*, 271 (2021),124914.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124914>.
18. Dimpal Tomar, P. Jeevanandam, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 564 (1), (2022), 170033,
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170033>.
19. Jun Wang, Yongxing Chen, *Powder Technology*, 402 (2022), 117360,
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117360> .
20. 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, *Environmental Research*, (2022), 114130,
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114130>.
21. Mohamed Hammad Elsayed, Taha M. Elmorsi, Ahmed M. Abuelela, Ahmed E. Hassan, Ahmed Zaki Alhakemy, Mostafa F. Bakr, Ho-Hsiu Chou, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 115, 2020, 187-197.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.018> .
22. Zhong Chen, Ducheng Yao, Chengcheng Chu, Shun Mao, *Chemical Engineering Journal*, 451 (1), (2023),138489.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138489>
23. Ngoan Thi Thao Nguyen, Thuy Thi Thanh Nguyen, Duyen Thi Cam Nguyen, Thuan Van Tran, *Science of The Total Environment*, 872 (2023), 162212.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162212> .
24. Xiaojun Guo, Kebai Wang, Dai Li, Jiabin Qin, *Applied Surface Science*, 420 (2017), 792-801. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.178>.
25. Soliu O. Ganiyu, Minghua Zhou, Carlos A. Martínez-Huitle, *Applied Catalysis B: Environmental*, 235 (2018), 103-129,
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>.
26. 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), *Magnetic, Photocatalytic, and Photo-Fenton Properties, Processes*, 7, 885 (2019).
<https://doi.org/10.3390/pr7120885>.
27. Abul Kalam, Abdullah G. Al-Sehemi, Mohammed Assiri, Gaohui Du, Tokeer Ahmad, Irfan Ahmad, M. Pannipara, *Results in Physics*, 8, (2018) 1046-1053.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.045>.
28. Yiqin Guo, Yadan Guo, Dandan Tang, Yuanyuan Liu, Xuegang Wang, Peng Li, Guanghui Wang, *Journal of Alloys and Compounds* 781 (2019), 1101-1109,
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.050>.
29. Huoli Zhang , Changxin Zhu , Guanghui Zhang, Man Li , Qingjie Tang , Jianliang Cao, *Journal of Solid State Chemistry*, 288 (2020), 121389,
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121389> .
30. Jun Sua, Qingkun Shanga, Tongtong Guoa, Shuang Yanga, Xinyue Wanga, Qian Maa, Hongyu Guana, Feng Xub, Shik Chi Tsang, *Materials Chemistry and Physics*, 219 (2018), 22-29,
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.003>.
31. Jie He, Yahui Cheng, Tianzhao Wang, Deqiang Feng, Lingcheng Zheng, Dawei Shao, Weichao Wang, Weihua Wang , Feng Lu, Hong Dong, Rongkun Zheng, Hui Liu, *Applied Surface Science* 440 (2018) 99–106,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.219>.