

Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và đánh giá hoạt tính xúc tác quang-Fenton của hệ xúc tác dị thể có từ tính $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Phan Văn Hùng^{1,2}, Trần Thị Thu Uyên^{1,2}, Lê Tiến Khoa^{1,2,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, các hạt nano Fe_2O_3 được gắn kết lên bề mặt bột từ tính CuFe_2O_4 bằng phương pháp ngâm tẩm – phân hủy nhiệt đơn giản ở nhiều nhiệt độ nung khác nhau (200, 300, 400 và 500°C) nhằm tạo ra những hệ xúc tác quang-Fenton dị thể mới với hoạt tính xúc tác được tăng cường. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến thành phần pha, hình thái bề mặt và các nhóm chức bề mặt của xúc tác lần lượt được đánh giá thông qua các kỹ thuật XRD, FE-SEM và FTIR. Hoạt tính xúc tác theo cơ chế quang-Fenton được đánh giá thông qua phản ứng xử lý giảm cấp phẩm nhuộm methylene xanh với $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ đóng vai trò là tác nhân tạo gốc tự do. Kết quả cho thấy các hạt nano Fe_2O_3 đã được gắn kết thành công lên bề mặt CuFe_2O_4 , không chỉ giúp hình thành pha tinh thể $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trong thành phần pha của các mẫu mà còn giúp gia tăng hàm lượng Fe^{3+} trên bề mặt vật liệu, qua đó nâng cao hoạt tính xúc tác quang-Fenton. Ngoài ra, nhờ sở hữu thành phần CuFe_2O_4 có từ tính tốt, các mẫu xúc tác $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ còn có thể dễ dàng được thu hồi sau phản ứng, giúp việc ứng dụng các sản phẩm xúc tác này trở nên khả thi hơn trong thực tế. Trong số các mẫu xúc tác, mẫu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ được nung ở 300°C thể hiện các giá trị hằng số tốc độ phản ứng cao nhất ở cả hai vùng bức xạ UVA và khả kiến. Hoạt tính của mẫu này được tìm thấy gấp 6,8 lần mẫu CuFe_2O_4 dưới ánh sáng UVA và gấp 2,1 lần mẫu CuFe_2O_4 dưới ánh sáng khả kiến. Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung tăng lên 500°C, hoạt tính xúc tác có khuynh hướng giảm, do sự gia tăng kích thước hạt và sự bền hóa liên kết Fe-O trên bề mặt xúc tác.

Từ khóa: xúc tác quang-Fenton, hạt từ tính, Fe_2O_3 , CuFe_2O_4 , methylene xanh

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam.

Liên hệ

Lê Tiến Khoa, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam.

Email: ltkhoa@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 09-3-2021
- Ngày chấp nhận: 31-5-2021
- Ngày đăng: 04-6-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i3.1037



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.



GIỚI THIỆU

Xử lý nước thải công nghiệp, đặc biệt là nước thải dệt nhuộm luôn là thách thức lớn với nhiều nhà khoa học trên thế giới khi mà các phân tử phẩm nhuộm hữu cơ độc hại như methylene xanh thường rất bền trong nước, không thể bị phân hủy bởi các phương pháp xử lý sinh học, hóa lý thông thường^{1,2}. Chính vì vậy, nhiều nhà khoa học đã đề nghị sử dụng các quy trình xúc tác oxygen hóa nâng cao, trong đó quy trình Fenton dựa trên tác nhân oxy hóa H_2O_2 và hệ xúc tác đồng thể $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ được thừa nhận rộng rãi có thể đạt được độ hiệu quả cao, đủ để ứng dụng vào thực tế. Hơn nữa, hoạt tính xúc tác Fenton còn có thể được tăng cường khi xúc tác này được kết hợp với các nguồn ánh sáng tử ngoại-khả kiến, tạo thành những hệ xúc tác quang-Fenton³. Tuy nhiên, các ion xúc tác $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tan trong nước nên rất khó được tách ra khỏi dung dịch sau phản ứng. Muốn thu hồi xúc tác, người ta cần sử dụng một lượng kiềm lớn để kết tủa hoàn toàn sắt tan trong nước, dẫn đến nguy cơ sinh ra một lượng lớn bùn đỏ, có khả năng thất thoát và gây ô nhiễm môi trường^{4,5}. Ngoài ra, pH tối ưu của quy trình Fenton và quang-Fenton đồng thể thường từ 3

trở xuống, đòi hỏi dung dịch nước thải phải được bổ sung nhiều acid để có thể giảm pH hiệu quả.

Để vượt qua những khó khăn này, nhiều nghiên cứu đã được tiến hành nhằm phát triển các hệ xúc tác quang-Fenton dị thể mới, thí dụ như các hệ xúc tác quang-Fenton dựa trên vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{6,7}. Cụ thể, nhóm nghiên cứu của Guo đã phát triển thành công hệ xúc tác composite Fe_2O_3 -kaolin với khả năng phân hủy hiệu quả phẩm nhuộm rhodamine B theo cơ chế quang-Fenton dưới ánh sáng khả kiến trong khoảng pH trải dài từ 2,21 đến 10,13⁸. He và các cộng sự cũng đã tổng hợp thành công vật liệu nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ với cấu trúc khoang rỗng nhằm ứng dụng làm xúc tác quang-Fenton dị thể cho phản ứng phân hủy phẩm nhuộm rhodamine B⁹. Gần đây hơn, nghiên cứu của Domacena cũng cho thấy hoạt tính xúc tác của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có thể được điều khiển thông qua hình thái của vật liệu. Khi sử dụng phụ gia phù hợp, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có thể được điều chế dưới hình dạng như con nhím, với diện tích bề mặt riêng lớn, qua đó giúp nâng cao khả năng phân hủy phẩm nhuộm methyl cam¹⁰. Mặc dù có nhiều triển vọng ứng dụng, các hệ xúc tác dựa trên $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trên hầu như đều ở dạng bột mịn, để có thể tách xúc tác ra khỏi dung dịch sau phản

Trích dẫn bài báo này: Hùng P V, Uyên T T T, Khoa L T. Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và đánh giá hoạt tính xúc tác quang-Fenton của hệ xúc tác dị thể có từ tính $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1316-1325.

ứng, cần phải sử dụng các kỹ thuật lọc và ly tâm phức tạp, tiêu tốn thời gian cũng như góp phần đẩy giá thành xử lý lên cao. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã phát triển một hệ xúc tác quang-Fenton dị thể mới bằng việc gắn kết các hạt nano Fe_2O_3 lên bề mặt bột từ tính CuFe_2O_4 thông qua quá trình ngâm tẩm – nung ở nhiều nhiệt độ khác nhau. Sự hiện diện của thành phần CuFe_2O_4 từ tính giúp các hạt xúc tác có thể dễ dàng được thu hồi bằng nam châm. Theo tìm hiểu của chúng tôi, chưa có nghiên cứu về xúc tác quang-Fenton được thực hiện trên hệ $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Đặc biệt, chúng tôi cũng đề nghị thay thế tác nhân H_2O_2 bằng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, một tác nhân tạo gốc tự do bền hơn H_2O_2 và là lần đầu tiên được áp dụng cho hệ xúc tác $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, qua đó giúp tăng khả năng lưu trữ của hóa chất và tăng khả năng ứng dụng vào thực tế.

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Tổng hợp xúc tác

Hệ xúc tác $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ được chúng tôi tổng hợp thông qua hai giai đoạn.

Giai đoạn 1: Hệ vật liệu CuFe_2O_4 được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa – phân hủy nhiệt. Dung dịch NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ được nhỏ từ từ vào 300 mL hỗn hợp dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ cho đến giá trị $\text{pH} = 7$, khuấy đều trong 90 phút nhằm thu được hỗn hợp đồng kết tủa. Sản phẩm kết tủa sinh ra được sấy ở 150°C trong 90 phút, tiếp theo nung ở 800°C trong 2 giờ để thu được bột từ tính CuFe_2O_4 .

Giai đoạn 2: Hệ vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ được tổng hợp bằng kỹ thuật ngâm tẩm-xử lý nhiệt. Bột lõi từ CuFe_2O_4 (2,4 g) đã được chế tạo ở trên được phân bố vào becher chứa 400 mL dung dịch NaOH $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Hệ được khuấy trộn liên tục để tránh các hạt từ tính CuFe_2O_4 lắng đọng xuống đáy cốc. Tiếp theo, 80 mL dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ được rót chậm vào dung dịch trên, sau đó khuấy đều trong suốt 60 phút để già hóa kết tủa. Kết tủa này được tuyển từ bằng nam châm, lọc, rửa rồi sấy ở 150°C trong 90 phút. Mẫu bột rắn được nung ở nhiều nhiệt độ khác nhau (200, 300, 400, 500°C) trong 2 giờ, rồi được rửa với nước cất và sấy lần cuối ở 150°C trong 1 giờ để thu được sản phẩm cuối cùng. Các mẫu này lần lượt được ký hiệu là $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-X}$ (X là nhiệt độ nung của mẫu).

Phân tích vật liệu xúc tác

Các mẫu tiền chất trước khi nung đều được khảo sát giản đồ phân tích nhiệt TG-DSC trên thiết bị SE-TARAM Labsys Evo với tốc độ nâng nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$

và nhiệt độ nung cực đại 1000°C . Thành phần pha của các mẫu xúc tác được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy BRUKER XRD-D8 ADVANCE (sử dụng thể gia tốc và cường độ dòng lần lượt là 40 kV và 40 mA với nguồn bức xạ đơn sắc $\text{Cu K}\alpha$ có $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Quá trình định tính pha trong mẫu được thực hiện thông qua các giản đồ tham chiếu JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) trong khi quá trình định lượng được thực hiện theo phương pháp hiệu chỉnh Rietveld trên phần mềm Fullprof Suite 2009. Kích thước hạt và hình thái bề mặt được đánh giá thông qua ảnh kính hiển vi điện tử quét chụp trên máy HITACHI S-4800 (thể gia tốc 10 kV). Phổ hồng ngoại của các mẫu xúc tác được ghi trên máy BRUKER VERTEX 70 hoạt động ở nhiệt độ phòng nhằm khảo sát các nhóm chức và liên kết trên bề mặt. Đồng thời, diện tích bề mặt riêng của các mẫu theo mô hình Brunauer-Emmet-Teller (BET) cũng được đo lường thông qua quá trình xử lý nhiệt ở 150°C trong 2 giờ theo sau bởi quá trình hấp phụ đẳng nhiệt khí N_2 ở 77K trên máy NOVA 1000e (Quantachrome Instruments).

Khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính quang-Fenton của các mẫu xúc tác $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-X}$ được lần lượt khảo sát và so sánh với mẫu CuFe_2O_4 thông qua phản ứng giảm cấp phẩm nhuộm methylene xanh ($2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) dưới nguồn sáng UVA hoặc khả kiến. Trong khảo sát này, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) luôn được sử dụng với vai trò là tác nhân tạo gốc tự do cho phản ứng. Đầu tiên, 0,125 g bột xúc tác được phân tán vào hỗn hợp dung dịch chứa MB và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ rồi được khuấy đều trong bóng tối suốt 60 phút để đảm bảo quá trình hấp phụ phẩm nhuộm lên bề mặt xúc tác đạt trạng thái cân bằng (thời gian cân bằng hấp phụ 60 phút được xác định thông qua các khảo sát sơ bộ trước đó, khi theo dõi nồng độ MB ban đầu giảm rồi ổn định sau 60 phút trong hệ xúc tác dưới điều kiện không chiếu sáng). Sau đó, hệ phản ứng bắt đầu được chiếu sáng bằng bóng đèn UVA (9 W Radium 78) hoặc khả kiến (9 W Osram Dulux S). Toàn bộ hệ phản ứng được ổn định nhiệt độ bằng hệ hoàn lưu nước. Sau mỗi 5 phút, 10 mL dung dịch được rút ra khỏi hệ, 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 – khả kiến ở 664 nm trên thiết bị Helios Omega UV – VIS (Thermo Fisher Scientific, USA).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích nhiệt

Giản đồ TG-DSC của mẫu đồng kết tủa sử dụng trong quá trình tổng hợp lõi từ CuFe_2O_4 được thể hiện trong Hình 1a, cho thấy quá trình mất khối lượng của mẫu có thể được chia thành 2 giai đoạn chính. Ở giai đoạn 1 (từ 55– 160°C), mẫu trải qua sự mất khối lượng khoảng 7,5%, đi kèm mũi thu nhiệt cường độ cao ở 108,9°C, ứng với quá trình mất nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Ở giai đoạn thứ 2 (từ 161– 472°C), khối lượng của mẫu tiếp tục giảm khoảng 8,3%, tương ứng với quá trình phân hủy các hydroxid trong hỗn hợp thành oxid. Đồng thời, một mũi tỏa nhiệt nhỏ cũng được quan sát thấy ở 363,15°C, nhiều khả năng thuộc về quá trình hình thành pha hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹¹. Từ sau 473°C, khối lượng của mẫu chỉ giảm khoảng 1,74% rồi dần trở nên ổn định. Tại đây, hai mũi thu nhiệt lần lượt được quan sát thấy ở 588,9°C và 727,4°C, rất có thể thuộc về các phản ứng pha rắn giữa những oxid hiện diện, tạo thành pha spinel. Chính vì vậy, trong bước tiếp theo của nghiên cứu, chúng tôi chọn nhiệt độ nung 800°C để đảm bảo hình thành pha spinel CuFe_2O_4 có từ tính với hàm lượng đủ lớn.

Hình 1b trình bày giản đồ TG-DSC của mẫu composite, nơi các ion Fe^{3+} được phủ lên bề mặt lõi từ dưới dạng hydroxid. Tương tự như ở Hình 1a, từ 55– 224,2°C, mẫu trải qua quá trình mất 12,0% khối lượng, tương ứng với quá trình mất nước hút ẩm và nước cấu trúc trong hỗn hợp. Từ trên 224,2°C, mẫu tiếp tục mất thêm 3,22% khối lượng do quá trình mất nước để chuyển hoàn toàn hydroxid thành oxid rồi dần trở nên ổn định. Trong giai đoạn này, hai mũi tỏa nhiệt được quan sát lần lượt ở 382,1°C và 427,4°C. Các mũi tín hiệu này nhiều khả năng tương ứng với quá trình hình thành pha tinh thể hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và quá trình tạo liên kết giữa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và lõi từ CuFe_2O_4 . Như vậy, nhiệt độ khoảng 400°C có vẻ phù hợp cho mục đích điều chế hệ vật liệu composite $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Tuy nhiên, do quá trình phân tích nhiệt sử dụng tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút trong khi quá trình nung mẫu trong thực tế của chúng tôi được thực hiện trong 2 giờ, nhiều khả năng hệ $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ có thể được tạo thành ở nhiệt độ thấp hơn. Do đó, để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến tính chất của xúc tác $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, chúng tôi quyết định chọn các nhiệt độ 200, 300, 400 và 500°C.

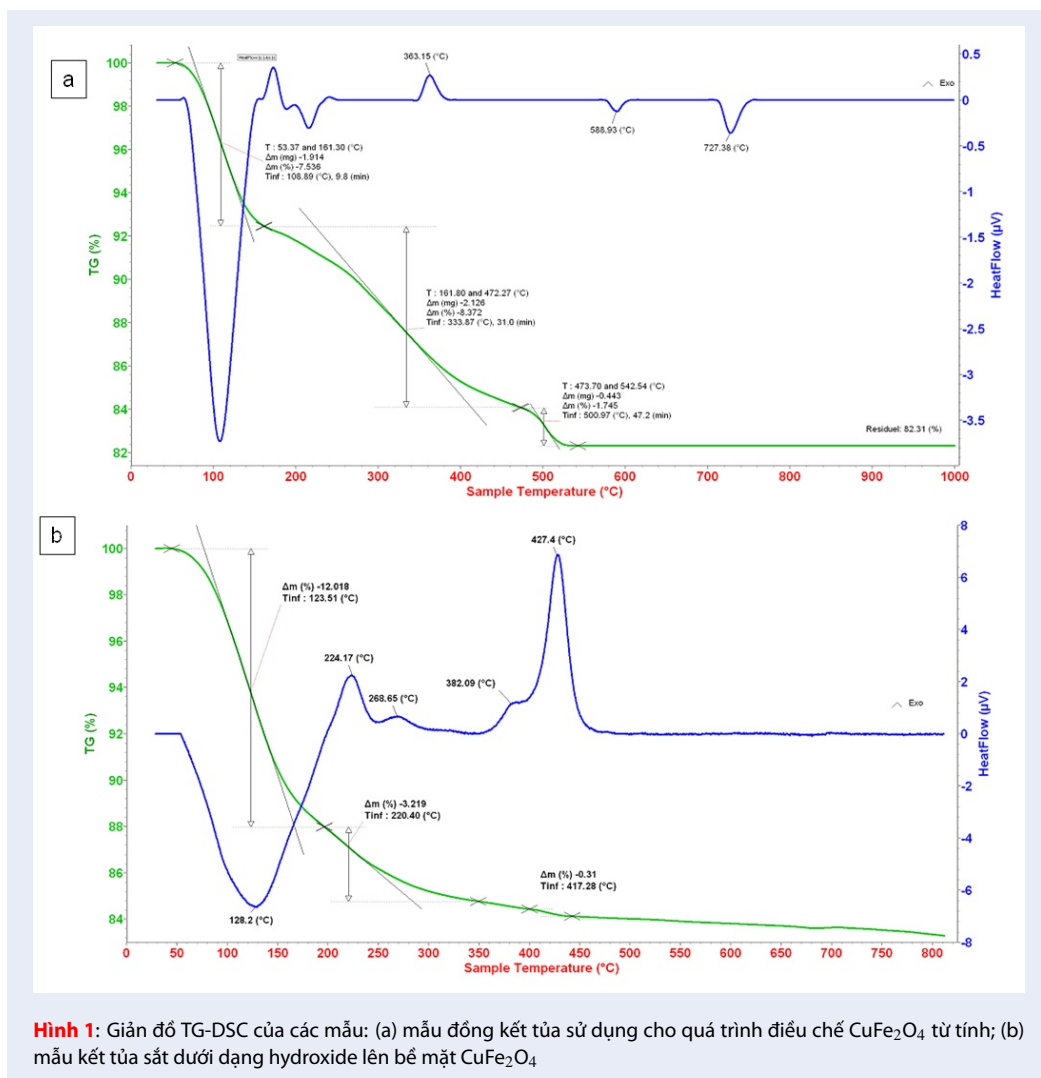
Thành phần pha tinh thể của xúc tác

Hình 2 và Bảng 1 lần lượt trình bày giản đồ XRD và hàm lượng pha tinh thể của các mẫu CuFe_2O_4 và $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-X}$. Đối với mẫu CuFe_2O_4 , phần lớn

các mũi nhiễu xạ định vị ở 18,2; 30,0; 35,3; 36,9; 42,9; 56,8 và 62,4°, đặc trưng cho pha spinel lập phương CuFe_2O_4 (nhóm không gian Fd3m, JCPDS No.34-0425). Đồng thời, một mũi nhiễu xạ nhỏ cũng được phát hiện ở 36,8°, được cho là thuộc về pha tenorite CuO (nhóm không gian C2/c, JCPDS No. 05-0661). Kết quả này cho thấy phương pháp đồng kết tủa – phân hủy nhiệt đơn giản của chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu spinel từ tính với hàm lượng pha CuFe_2O_4 đạt đến 92,0%, chỉ còn lại 8,0% tạp CuO . Khi tiến hành phủ Fe_2O_3 lên bề mặt các hạt từ tính ở các nhiệt độ nung khác nhau, thành phần pha tinh thể được nhận thấy chịu ảnh hưởng mạnh bởi nhiệt độ nung mẫu. Cụ thể, ở 200°C, rất ít mũi tín hiệu đặc trưng của pha tinh thể $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite (nhóm không gian R-3c, JCPDS No. 86-0550) xuất hiện trong giản đồ XRD của mẫu xúc tác. Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung tăng lên 300 và 500°C, các mũi tín hiệu đặc trưng của pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bắt đầu xuất hiện nhiều hơn, định vị ở 24,1; 33,1; 40,8; 49,4; 54,1 và 64,1°. Điều này đồng nghĩa với việc hàm lượng pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trên bề mặt CuFe_2O_4 cũng tăng theo nhiệt độ nung, lần lượt đạt giá trị 21,0% ở 300°C và 49,7% ở 500°C. Nhiều khả năng nhiệt độ nung từ 300°C trở lên không chỉ thúc đẩy quá trình chuyển hóa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ thành Fe_2O_3 mà còn góp phần gia cố liên kết giữa Fe_2O_3 với bề mặt CuFe_2O_4 , giúp các hạt Fe_2O_3 khó bị trôi đi trong quá trình rửa xúc tác.

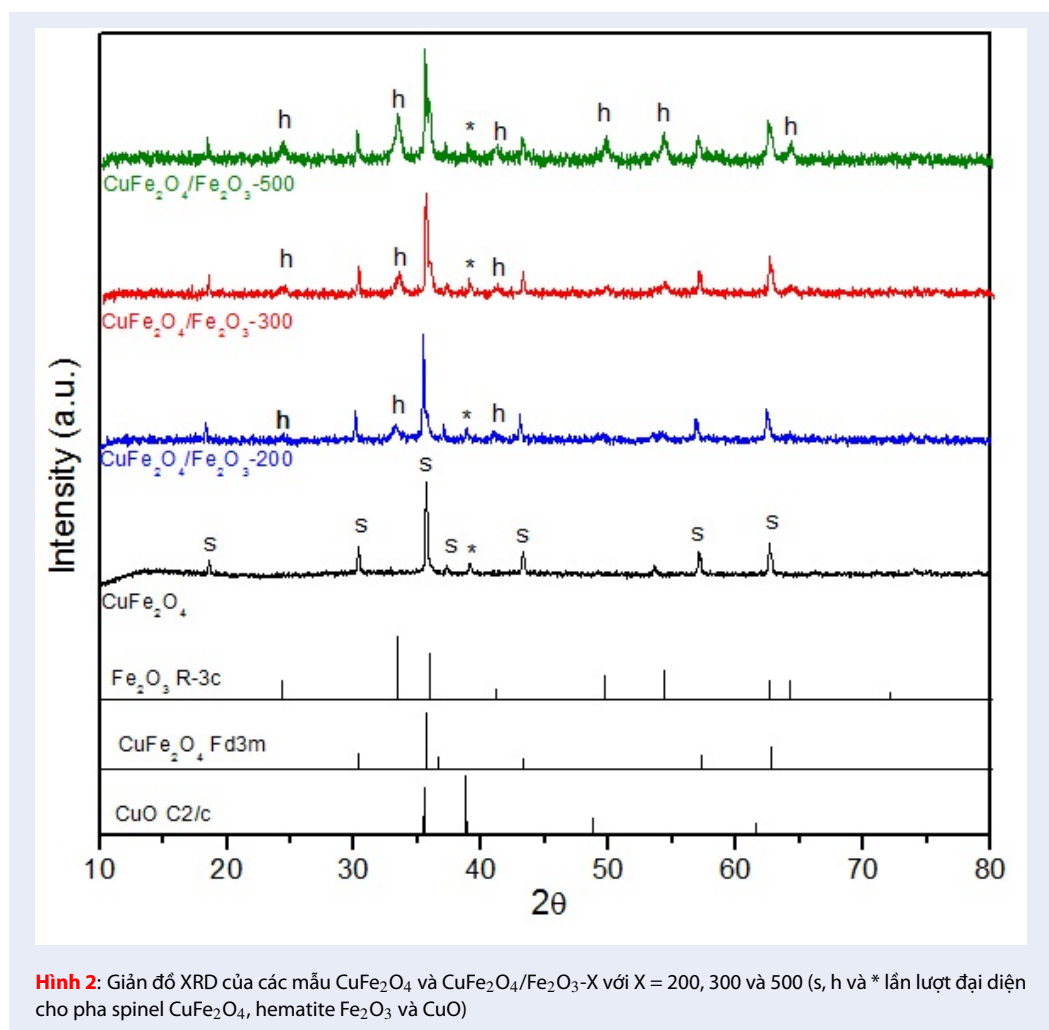
Hình thái và liên kết trên bề mặt hạt xúc tác

Hình thái và kích thước hạt của CuFe_2O_4 và các mẫu xúc tác $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-X}$ lần lượt được khảo sát thông qua kỹ thuật FE-SEM (Hình 3). Hình 3a cho thấy mẫu CuFe_2O_4 được cấu tạo bởi các hạt hình lập phương có kích thước khoảng 100–200 nm tụ hợp vào nhau. Khi Fe_2O_3 được tạo mầm trên các hạt CuFe_2O_4 rồi nung ở 200°C, một lượng nhỏ các hạt nano, nhiều khả năng là Fe_2O_3 (10–30 nm), đã bắt đầu xuất hiện trên bề mặt hạt từ tính (Hình 3b). Đặc biệt, đối với các mẫu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-300}$ (Hình 3c) và $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-500}$ (Hình 3d), gần như toàn bộ bề mặt CuFe_2O_4 đã được bao phủ bởi một lượng lớn hạt nano với kích thước từ 20–50 nm. Sự xuất hiện của các hạt nano này khiến cho bề mặt CuFe_2O_4 trở nên gồ ghề hơn, qua đó làm tăng mạnh diện tích bề mặt riêng của mẫu, từ 1,159 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (CuFe_2O_4) đến 12,748 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-300}$). Ngoài ra, kích thước các hạt nano này còn có khuynh hướng tăng theo nhiệt độ nung. Như vậy, nhiều khả năng các mẫu xúc tác kết hợp Fe_2O_3 và CuFe_2O_4 của chúng tôi có cấu trúc lõi vỏ và việc thay đổi nhiệt độ nung không chỉ ảnh hưởng đến lượng hạt Fe_2O_3 bám trên bề mặt



Bảng 1: Thành phần pha tinh thể của các mẫu CuFe_2O_4 và $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-X}$ (X = 200, 300 và 500)

Mẫu	% khối lượng		
	CuFe_2O_4 Fd3m	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ R-3c	CuO C2/c
CuFe_2O_4	92,0		8,0
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-200}$	87,2	5,1	7,7
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-300}$	69,6	21,0	9,4
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-500}$	43,2	49,7	7,1



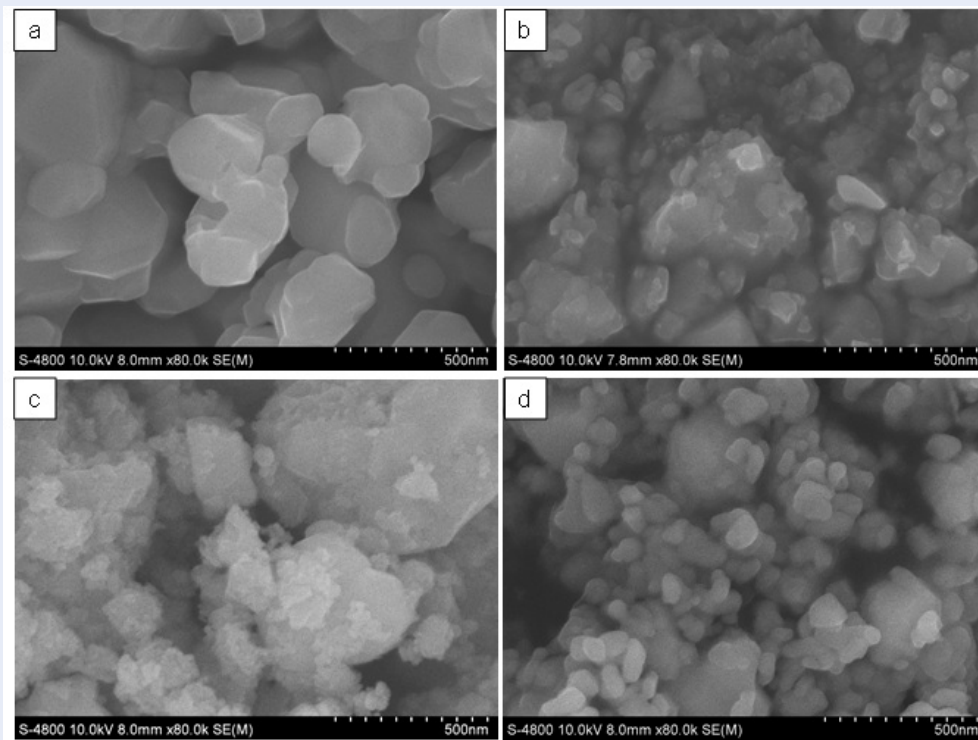
lõi từ mà còn tác động đến kích thước các hạt oxide sắt này.

Các nhóm chức và liên kết trên bề mặt của xúc tác cũng được nghiên cứu thông qua phổ FTIR (Hình 4). Theo đó, phổ FTIR của mẫu CuFe_2O_4 thể hiện một mũi hấp thụ cường độ lớn ở 578 cm^{-1} và một mũi hấp thụ cường độ rất thấp ở 419 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết M–O với M là ion kim loại lần lượt nằm trong lỗ trống tứ diện ($M_{Td}\text{-O}$) và bát diện ($M_{Bd}\text{-O}$) trên bề mặt vật liệu^{12,13}. Những mũi hấp thụ này cũng được quan sát thấy trong phổ FTIR của các mẫu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-X}$, nhưng có sự thay đổi rõ về vị trí và cường độ. Cụ thể, ở các mẫu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-300}$ và $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-500}$, mũi dao động đặc trưng $M_{Td}\text{-O}$ dịch chuyển về số sóng thấp hơn (lần lượt 552 và 549 cm^{-1}) trong khi mũi dao động đặc trưng $M_{Bd}\text{-O}$ vừa có sự gia tăng mạnh cường độ, vừa có khuynh hướng dịch về số sóng lớn hơn (lần lượt 462 và 470 cm^{-1}). Sự gia tăng cường

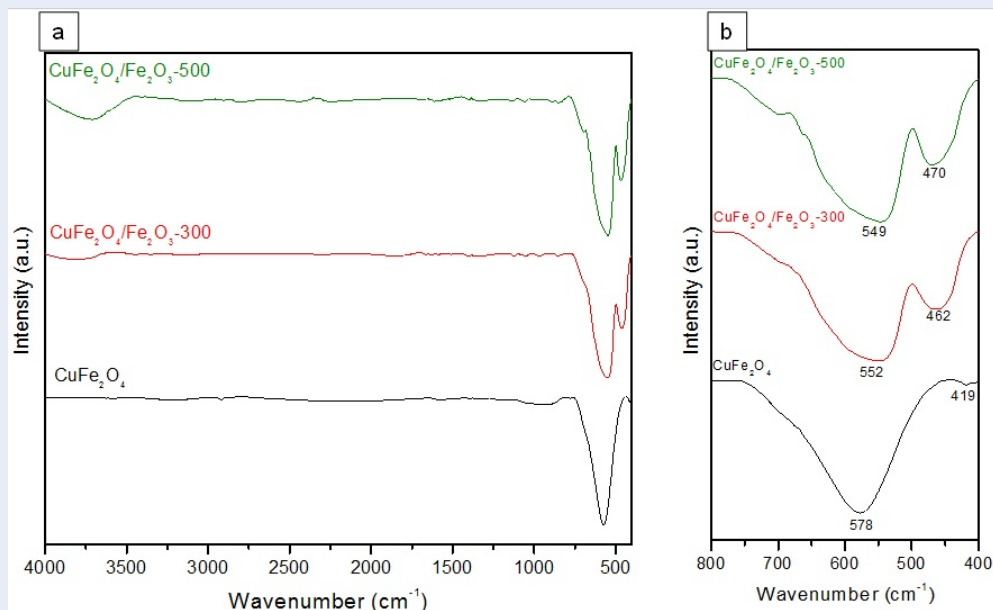
độ mũi dao động đặc trưng $M_{Bd}\text{-O}$ đã chứng minh Fe_2O_3 được cố định thành công trên bề mặt lõi từ (vì trong cấu trúc hematite Fe_2O_3 , các ion Fe^{3+} nằm trong lỗ trống bát diện), từ đó giúp tăng mạnh lượng tâm Fe. Mặt khác, sự thay đổi vị trí các mũi dao động này cũng cho thấy quá trình phủ Fe_2O_3 nhiều khả năng đã tạo ra các biến đổi đến các liên kết kim loại – oxygen trên bề mặt vật liệu xúc tác.

Hoạt tính xúc tác quang-Fenton

Hoạt tính xúc tác quang-Fenton của các mẫu xúc tác $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-X}$ được khảo sát và so sánh với CuFe_2O_4 thông qua phản ứng giảm cấp phẩm nhuộm MB. Các kết quả động học phân hủy MB trên các hệ xúc tác dưới ánh sáng UVA và khả kiến được thể hiện trên Hình 5. Theo đó, các đường biến thiên $\ln(C_0/C)$ theo thời gian (với C_0 và C lần lượt là nồng độ MB ở thời điểm ban đầu và ở thời gian t giờ) đều là các đường thẳng tịnh tiến, chứng tỏ quá trình phân hủy



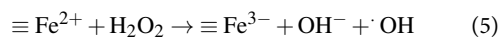
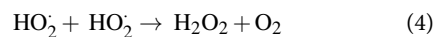
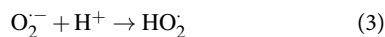
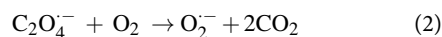
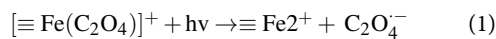
Hình 3: Ảnh FE-SEM của các mẫu: a) CuFe_2O_4 và b, c, d) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-X}$ ($X = 200, 300$ và 500)



Hình 4: (a) Phổ FTIR ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) và (b) Phổ FTIR vùng dấu vân tay của các mẫu CuFe_2O_4 và $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-X}$ ($X = 300$ và 500)

MB trên các hệ xúc tác này đều tuân theo động học giả bậc 1. Vì vậy hoạt tính của các mẫu xúc tác vừa có thể được đánh giá thông qua %MB bị phân hủy, vừa có thể được so sánh thông qua hằng số tốc độ biểu kiến (Bảng 2).

Hình 5 và Bảng 2 cho thấy tất cả các mẫu xúc tác kết hợp hai thành phần đều cho hoạt tính cao hơn mẫu CuFe₂O₄ dưới cả hai nguồn ánh sáng UVA và khả kiến. Dưới bức xạ UVA, chỉ khoảng 39% MB bị phân hủy trên CuFe₂O₄ nhưng với các mẫu xúc tác kết hợp, hơn 74% MB bị phân hủy chỉ sau 0,5 giờ. Tương tự, dưới bức xạ khả kiến, mẫu CuFe₂O₄ cũng cho giá trị %MB bị phân hủy là thấp nhất (khoảng 49% sau 2 giờ), còn các mẫu kết hợp đều cho %MB bị phân hủy cao hơn (từ 53% trở lên). Đặc biệt, tất cả các mẫu xúc tác đều cho phép tách ra khỏi dung dịch phản ứng dễ dàng bằng nam châm. Kết quả này chứng tỏ sự hiện diện của các hạt Fe₂O₃ trên bề mặt lõi từ vừa không ảnh hưởng đáng kể đến từ tính của vật liệu, vừa tăng cường hiệu quả hoạt tính xúc tác giảm cấp phẩm nhuộm MB. Thật vậy, việc phủ Fe₂O₃ lên CuFe₂O₄ nhiều khả năng đã làm tăng hàm lượng tâm Fe hoạt tính trên bề mặt, qua đó thúc đẩy khả năng tương tác của các tâm Fe này với H₂C₂O₄ để tạo ra nhiều phức chất trung gian [≡Fe(C₂O₄)]³⁻. Dưới điều kiện chiếu sáng phù hợp, các phức chất [≡Fe(C₂O₄)]³⁻ có thể bị kích thích và sản sinh ra gốc tự do hydroxyl (phương trình 1 – 5^{14,15}), giúp phân hủy hiệu quả phẩm nhuộm MB.



Đặc biệt, nhiệt độ xử lý mẫu cũng được nhận thấy có ảnh hưởng mạnh đến mức độ hiệu quả của xúc tác. Cụ thể, khi nhiệt độ nung xúc tác tăng từ 200 °C đến 300 °C, hằng số tốc độ của phản ứng giảm cấp MB tăng nhanh từ 2,744 đến 6,566 h⁻¹ dưới bức xạ UVA và từ 0,378 đến 0,730 h⁻¹ dưới bức xạ khả kiến. Sự biến thiên về hoạt tính xúc tác này tỏ ra phù hợp với sự gia tăng hàm lượng tâm Fe đến từ các hạt nano α-Fe₂O₃ trên bề mặt xúc tác, được chứng tỏ thông qua

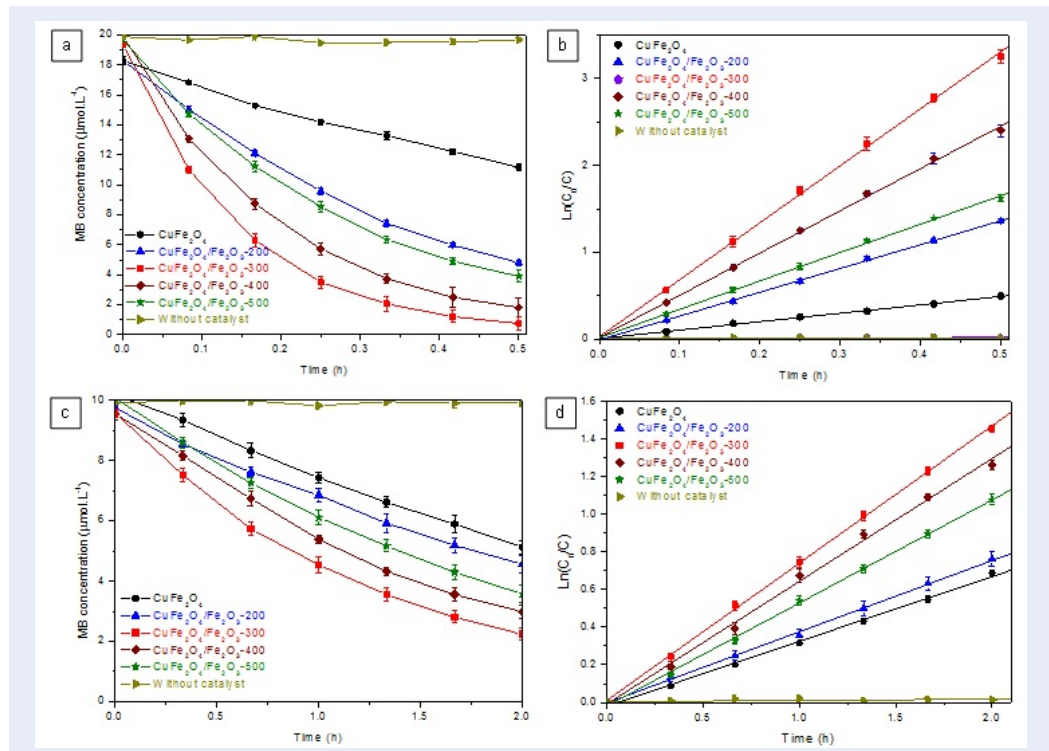
các kết quả XRD, FE-SEM và FTIR. Nhờ vậy, mẫu xúc tác CuFe₂O₄/Fe₂O₃-300 của chúng tôi thể hiện hoạt tính vượt trội khi so với nhiều nghiên cứu trước đó, thí dụ so với mẫu xúc tác CoFe₂O₄ được điều chế bằng phương pháp sol-gel có sự hỗ trợ của polyethylene glycol (k = 2,570 h⁻¹ và k = 0,496 h⁻¹ lần lượt dưới bức xạ UVA và khả kiến)¹⁶ hay mẫu CuFe₂O₄ được điều chế bằng phương pháp sol-gel có sự hỗ trợ của hồ tinh bột (k = k = 1,788 h⁻¹ và k = 0,294 h⁻¹ lần lượt dưới bức xạ UVA và khả kiến)¹⁷. Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung vượt quá 300 °C, hoạt tính xúc tác giảm dần. Điều này có thể được giải thích thông qua sự tăng trưởng về kích thước của các hạt nano Fe₂O₃ theo nhiệt độ nung cùng với sự gia tăng số sóng của mũi dao động đặc trưng Fe_{bd}-O. Ảnh FE-SEM cho thấy kích thước các hạt nano đã tăng từ 20–50 nm ở 300 °C đến 50–100 nm ở 500°C. Khi kích thước hạt tăng, diện tích bề mặt riêng giảm, từ đó làm suy giảm hoạt tính xúc tác quang-Fenton. Đồng thời, sự tăng cường số sóng của mũi Fe_{bd}-O khi mẫu được điều chế ở 500 °C thể hiện sự gia tăng độ bền của liên kết Fe-O, khiến Fe khó tham gia tạo phức với H₂C₂O₄, cũng góp phần làm giảm hoạt tính xúc tác. Như vậy, trong các nhiệt độ nung được khảo sát, nhiệt độ 300°C được chọn là nhiệt độ phù hợp nhất để gắn kết Fe₂O₃ lên bề mặt lõi từ CuFe₂O₄.

KẾT LUẬN

Hệ xúc tác quang-Fenton dị thể CuFe₂O₄/Fe₂O₃ có từ tính đã được điều chế thành công bằng quá trình ngâm tẩm – nung đơn giản nhằm làm xúc tác cho phản ứng phân hủy phẩm nhuộm methylene xanh. Kết quả thực nghiệm cho thấy việc cố định Fe₂O₃ lên bề mặt CuFe₂O₄ đã tạo ra một hệ xúc tác không chỉ có hoạt tính cao khi kết hợp với tác nhân H₂C₂O₄ trong cả hai vùng bức xạ UVA và khả kiến, mà còn thể hiện từ tính tốt, cho phép dễ dàng thu hồi xúc tác bằng nam châm sau quá trình xử lý. Trong số các mẫu xúc tác được nung ở các nhiệt độ khác nhau, mẫu CuFe₂O₄/Fe₂O₃-300 thể hiện hoạt tính xúc tác cao nhất nhờ có hàm lượng tâm Fe trên bề mặt cao và kích thước các hạt nano Fe₂O₃ chưa quá lớn. Khi nhiệt độ nung tăng, kích thước hạt nano Fe₂O₃ và độ bền liên kết Fe-O trên bề mặt có khuynh hướng tăng, làm suy giảm hoạt tính xúc tác.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số C2020-18-08.



Hình 5: Biến thiên C (a) và $\ln(C_0/C)$ (b) theo thời gian xử lý trong các hệ xúc tác dưới ánh sáng UVA; biến thiên C (c) và $\ln(C_0/C)$ (d) theo thời gian xử lý trong các hệ xúc tác dưới ánh sáng khả kiến. C_0 và C lần lượt là nồng độ MB ở thời điểm ban đầu và ở thời gian t giờ

Bảng 2: Hằng số tốc độ biểu kiến (k, h^{-1}) của phản ứng phân hủy MB trên các mẫu xúc tác dưới ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến

	Sample	CuFe ₂ O ₄	CuFe ₂ O ₄ /Fe ₂ O ₃ -200	CuFe ₂ O ₄ /Fe ₂ O ₃ -300	CuFe ₂ O ₄ /Fe ₂ O ₃ -400	CuFe ₂ O ₄ /Fe ₂ O ₃ -500
k (h^{-1}) dưới ánh sáng UVA		0,968	2,744	6,566	4,868	3,272
k (h^{-1}) dưới ánh sáng khả kiến		0,346	0,378	0,730	0,653	0,548

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

TG-DSC: Phân tích nhiệt trọng lượng – Phân tích nhiệt quét vi sai
 XRD: Nhiễu xạ tia X
 FE-SEM: Kính hiển vi điện tử quét trường điện từ
 FTIR: Quang phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier
 MB: Phẩm nhuộm methylene xanh

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả tuyên bố rằng họ không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Phan Văn Hùng thực hiện quá trình tổng hợp các mẫu xúc tác, phân tích mẫu dưới sự hướng dẫn, thiết kế thực nghiệm của Lê Tiến Khoa. Trần Thị Thu Uyên thực hiện quá trình khảo sát hoạt tính xúc tác của các mẫu. Ngoài ra, các tác giả còn chung sức trong việc đăng báo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tunç S, Gürkan T, Duman O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. Chem Eng J. 2012;181:431-442; Available from: [10.1016/j.cej.2011.11.109](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.109).

2. He X, Male KB, Nesterenko PN, Brabazon D, Paull B, Luong JHT. Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2013;5:8796-8804;PMID: 23931698. Available from: <https://doi.org/10.1021/am403222u>.
3. Zepp RG, Faust BC, Hoigne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *J Environ Sci Technol*. 1992;26:313-319; Available from: <https://doi.org/10.1021/es00026a011>.
4. Catrinescu C, Teodosiu M, Macoveanu M, Miehe-Brendlé J, Dred RL. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Res*. 2003;37:1154-1160; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00449-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00449-9).
5. Hanna K, Kone T, Medjahdi G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catal Commun*. 2008;9:955-959; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.09.035>.
6. Guo T, Wang K, Zhang G, Wu X. A novel α -Fe₂O₃@g-C₃N₄ catalyst: Synthesis derived from Fe-based MOF and its superior photo-Fenton performance. *Appl Surf Sci*. 2019;469:331-339; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.183>.
7. Pham VV, Duong VC, Nguyen QH, Nguyen ND, Cao MT. Visible-light-induced photo-Fenton degradation of rhodamine B over Fe₂O₃-diatomite materials. *J Sci Adv Mater Dev*. 2020;5:308-315; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.07.007>.
8. Guo S, Zhang G, Wang J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. *J Colloid Interface Sci*. 2014;433:1-8; PMID: 25093942. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.017>.
9. He Z, You X, Di J, Wang X, Zhai B. Hollow cage-like α -Fe₂O₃ nanostructures: facile synthesis and excellent photo-Fenton catalytic performance. *Funct Mater Lett*. 2019;12:1950036; Available from: <https://doi.org/10.1142/S179360471950036X>.
10. Domacena AMG, Aquino CLE, Balela MDL. Photo-Fenton degradation of methyl orange using hematite (α -Fe₂O₃) of various morphologies. *Mater Today Proc*. 2020;22:248-254; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.095>.
11. Gómez-Villacieros R, Hernán L, Morales J, Tirado JL. Textural evolution of synthetic γ -FeOOH during thermal treatment by differential scanning calorimetry. *J Colloid Interface Sci*. 1984;101:392-400; Available from: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90050-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90050-X).
12. Zaki HM, Dawoud HA. Far-infrared spectra for copper-zinc mixed ferrites. *Phys B: Condens Matter*. 2010;405:4476-4479; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.08.018>.
13. Laokul P, Amornkitbamrung V, Seraphin S, Maensiri S. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ powders prepared by the Aloe vera extract solution. *Curr Appl Phys*. 2011;11:101-108; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.06.027>.
14. Mulazzani QG, D'Angelantonio M, Venturi M, Hoffman MZ, Rodgers MAJ. Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe. *J Phys Chem*. 1986;90:5347-5352; Available from: <https://doi.org/10.1021/j100412a090>.
15. Liu SQ, Feng LR, Xu N, Chen ZG, Wang XM. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. *Chem Eng J*. 2012;203:432-439; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.071>.
16. Ngo TPH, Le TK. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of magnetic CoFe₂O₄ powder as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. *J Sol-gel Sci Technol*. 2018;88:211-219; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4783-y>.
17. Dinh TT, Nguyen TQ, Quan GC, Nguyen VDN, Tran HQ, Le TK. Starch-assisted sol-gel synthesis of magnetic CuFe₂O₄ powder as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. *Int J Environ Sci Technol*. 2017;14:2613-2622; Available from: <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1343-x>.

Synthesis, characterization and photo-Fenton catalytic activity of magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ materials

Van Hung Phan^{1,2}, Thu Uyen Tran Thi^{1,2}, Tien Khoa Le^{1,2,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

In this work, we proposed to immobilize Fe_2O_3 nanoparticles on the surface of magnetic CuFe_2O_4 particles by a facile impregnation – annealing method at different annealing temperatures (200, 300, 400 and 500°C) in order to create new heterogeneous photo-Fenton catalysts with enhanced catalytic performance for the oxidation of organic dyes. The influences of annealing temperatures used in the synthesis procedure on the phase composition, the morphology, the particle size and the surface functional groups of our catalysts were investigated by XRD, FE-SEM and FTIR techniques, respectively. The photo-Fenton catalytic performance was evaluated by the degradation of methylene blue under both UVA and visible light illumination in the presence of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ as radical-producing source. According to the experimental results, Fe_2O_3 nanoparticles were successfully coated on CuFe_2O_4 surface, which successfully formed the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase in the phase composition and also increased the Fe^{3+} content on the surface. As a consequence, the rate constant of photo-Fenton catalytic degradation of methylene blue over these samples were clearly improved. More especially, owing to the good magnetic property of CuFe_2O_4 component, our $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ samples were easy to be separated from the solution by a magnet, making them more feasible in practical applications of environmental treatment. Among our catalytic samples, the $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sample annealed at 300°C showed the best performance with the highest rate constants under both UVA light and visible light. Its catalytic activities was found to be 6.8 times higher than CuFe_2O_4 under UVA light and 2.1 times higher than CuFe_2O_4 under visible light. However, when the annealing temperature was up to 500°C, the catalytic activity was reduced, which can be explained by the growth of particles and the stabilization of surface Fe-O bonds.

Key words: Photo-Fenton catalyst, magnetic particles, Fe_2O_3 , CuFe_2O_4 , methylene blue

¹University of Science, Ho Chi Minh city, Vietnam

²Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Tien Khoa Le, University of Science, Ho Chi Minh city, Vietnam

Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: ltkhoa@hcmus.edu.vn

History

- Received: 09-3-2021
- Accepted: 31-5-2021
- Published: 04-6-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i3.1037



Copyright

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



Cite this article : Phan V H, Thi T U T, Le T K. Synthesis, characterization and photo-Fenton catalytic activity of magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ materials. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1316-1325.