

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

Vũ Năng An<sup>1,2,\*</sup>, Lê Thị Ngọc Hoa<sup>1,2</sup>, Phạm Thị Thu Giang<sup>1,2</sup>, Võ Huỳnh Trà My<sup>1,2</sup>, Lê Tiến Khoa<sup>1,2</sup>



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

## TÓM TẮT

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

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

<sup>1</sup>Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG-HCM,

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

## Liên hệ

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

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: vnana@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

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

## DOI:



## 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.



## 1 MỞ ĐẦU

2 Một trong những vấn đề lớn mà thế giới đang phải  
3 đối mặt là sự ô nhiễm môi trường từ các nguồn nước  
4 thải dột nhuộm. Các phân tử thuốc nhuộm hữu cơ  
5 độc hại tồn tại trong nước không chỉ gây ra nhiều tác  
6 động tiêu cực đến sức khỏe con người mà còn cả đối  
7 với đời sống thủy sinh<sup>1-4</sup>. Vì vậy, việc xử lý các hợp  
8 chất này đang trở thành một nhu cầu cấp thiết. Hiện  
9 nay, có khá nhiều các công bố cho kết quả hứa hẹn  
10 trong việc loại bỏ hay phân hủy các loại phẩm nhuộm  
11 nguy hiểm này bằng các phương pháp như sinh học,  
12 vật lý và hóa học<sup>5-8</sup>. Từ các hệ sinh thái ven biển,  
13 Zhuang và các cộng sự<sup>5</sup> đã phân lập được 13 chủng vi  
14 khuẩn, có khả năng phân hủy 8 loại thuốc nhuộm loại  
15 azo trong điều kiện môi trường tương tự như trong  
16 nước thải dệt may (độ mặn cao, pH thay đổi trong  
17 một khoảng lớn và có các kim loại có khả năng gây  
18 độc cho vi khuẩn). Tuy nhiên, khả năng phân hủy  
19 sinh học của thuốc nhuộm bị ảnh hưởng bởi cấu trúc

hóa học và vị trí của các nhóm chức, cũng như loại  
vi khuẩn được phân lập. Xie cùng các cộng sự<sup>6</sup> đã sử  
dụng polyphenol, chiết xuất từ lá trà xanh (TPP), và  
ion Fe(III) để loại bỏ thuốc nhuộm malachite green  
bằng phương pháp hóa lý. Kết quả đã loại bỏ được  
96% thuốc nhuộm trong 10 phút, với nồng độ ban đầu  
của dung dịch thuốc nhuộm là 50 mg. L<sup>-1</sup> cùng hàm  
lượng TPP và ion Fe(III) sử dụng tối ưu lần lượt là 0,50  
mmol. L<sup>-1</sup> và 0,10 mmol. L<sup>-1</sup>. Phương pháp này tuy  
có ưu điểm là chi phí thấp, dễ vận hành nhưng quá  
trình xử lý chỉ loại bỏ màu nhưng không làm phân  
hủy thuốc nhuộm. Ngoài ra, hàm lượng Fe(III) trong  
quá trình phải được kiểm soát cẩn thận vì ion Fe(III)  
nếu không được thu hồi, sẽ tạo ra bùn dư sau quá trình  
xử lý.

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

**Trích dẫn bài báo này:** An VN, Hoa LT N, Giang P TT, My V H T, Khoa L T. Tổng hợp vật liệu composite từ tính  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  làm xúc tác quang fenton cho phản ứng phân hủy methylene blue dưới bức xạ khả kiến. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; (1):1-15.

khác<sup>9-11</sup>. Sự phân hủy của các hợp chất trên bằng AOP tạo ra các hợp chất không độc hại, như CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và các loại muối vô cơ. Một trong những AOP được áp dụng phổ biến nhất hiện nay là xúc tác quang dị thể, là quá trình các chất xúc tác quang, thường là chất bán dẫn, được kích hoạt bằng năng lượng ánh sáng. Khi các chất bán dẫn này hấp thụ các photon ánh sáng tới, có năng lượng lớn hơn hoặc bằng năng lượng vùng cấm, sẽ tạo ra sự chuyển dời của các electron. Các electron từ vùng hóa trị (VB) nhận năng lượng để nhảy lên vùng dẫn (CB), e<sup>-</sup><sub>CB</sub>, và để lại lỗ trống ở VB, h<sup>+</sup><sub>VB</sub>. Sau đó, các e<sup>-</sup><sub>CB</sub> và h<sup>+</sup><sub>VB</sub> này lần lượt tham gia vào quá trình khử và oxy hóa<sup>12</sup>. Các h<sup>+</sup><sub>VB</sub> lấy electron từ các chất ô nhiễm bị hấp phụ trên bề mặt chất bán dẫn hoặc phản ứng với H<sub>2</sub>O để tạo thành các gốc hydroxyl (•OH) hoạt tính. Mặt khác, các e<sup>-</sup><sub>CB</sub> khử O<sub>2</sub> để tạo thành •O<sub>2</sub><sup>-</sup>, tiểu phân này có thể tiếp tục bị dị ly để tạo thành •OH thông qua các phản ứng dây chuyền<sup>13</sup>.

Quá trình Fenton là một loại AOP trong đó các phân tử hữu cơ bị phân hủy bởi các gốc •OH, là sản phẩm của phản ứng giữa Fe<sup>2+</sup> với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>14</sup>. Các quá trình này được gọi là phản ứng Fenton hoặc phản ứng giống Fenton, dựa trên việc sử dụng các kim loại chuyển tiếp có nhiều trạng thái oxy hóa khác nhau, để tạo ra các gốc •OH khi phản ứng với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> trong chu trình oxy hóa khử<sup>15</sup>. Các hệ xúc tác quang Cu/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cho thấy cả hai trạng thái oxy hóa của đồng (Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>) đều dễ dàng phản ứng với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> để tạo thành các gốc •OH, giúp thúc đẩy quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ<sup>15,16</sup>. Ngoài ra, một số chất xúc tác khác cũng đã cho thấy được tính hiệu quả trong AOP, đặc biệt là trong quang xúc tác và các phản ứng giống Fenton như các cấu trúc dị thể của FeTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO và BiOBr/CeO<sub>2</sub><sup>10,17,18</sup> và các hợp chất spinel ferrite MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Zn, Ni, Co, Cu)<sup>19-21</sup>. Spinel ferrite là loại vật liệu nano lưỡng kim loại do cấu trúc hóa học có tồn tại cả hai loại cation của hai kim loại khác nhau. Đây là loại vật liệu không những có khả năng điều chỉnh được thành phần và cấu trúc mà còn có hoạt tính xúc tác quang-Fenton đầy hứa hẹn. Ngoài ra, spinel ferrite còn có đặc tính sắt từ cao, nên có thể dễ dàng tách ra khỏi dung dịch sau khi xử lý<sup>22</sup>. Tuy nhiên, hoạt tính của xúc tác ferrite vẫn còn nhiều hạn chế cần được cải thiện để có thể đưa vào ứng dụng trong thực tế. Gần đây, Guo cùng các cộng sự<sup>23</sup> đã chứng minh sự có mặt của tartaric acid trong hệ quang Fenton của ferrite và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> giúp cải thiện khả năng loại bỏ methylene blue (MB) từ 52% lên 92% trong vòng 80 phút. Theo những nghiên cứu trước đây, trong phản ứng quang Fenton, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> là một hợp chất oxy hóa được sử dụng phổ biến, do hợp chất này dễ dàng bị phân hủy thành các gốc tự do •OH và

•O<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>15,24,25</sup>. Tuy nhiên, nhược điểm của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> là không bền, dễ dàng bị phân hủy để tạo thành O<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O. Điều này làm hạn chế việc sử dụng hợp chất này trong quá trình quang Fenton<sup>26</sup>. Những công bố gần đây cho thấy việc thay thế H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bằng oxalic acid (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) không những có thể kéo dài thời gian bảo quản mà còn cải thiện đáng kể hiệu suất quang-Fenton của các hợp chất spinel ferrite<sup>27-29</sup>. Khi được hòa tan trong dung dịch, oxalic acid phản ứng với các ion Fe<sup>3+</sup> để tạo thành các phức chất ferrioxalate. Đây là các phức chất có khả năng hấp thụ ánh sáng tốt và dễ dàng sản sinh ra các gốc tự do như C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>•<sup>-</sup>, •OH, và O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, là những tác nhân chính để phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ thành CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O<sup>30-32</sup>. Ngoài ra, theo công bố gần đây nhất của nhóm chúng tôi<sup>33</sup> về vật liệu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CFO) cho thấy hoạt tính xúc tác quang Fenton có xu hướng tăng lên khi hàm lượng Fe bề mặt chất xúc tác CFO tăng. Trên cơ sở đó, bài báo trình bày việc chế tạo CFO, tiếp đến là gắn kết α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trên bề mặt CFO để tăng cường hoạt tính xúc tác quang Fenton của vật liệu CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Trước nghiên cứu này, nhóm của Oliveira cùng các cộng sự<sup>34</sup> đã chế tạo vật liệu CFO@γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cấu trúc lõi-vỏ làm vật liệu hấp phụ As(V) trong nước, hay gần đây nhất nhóm chúng tôi cũng đã chế tạo vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> để làm xúc tác quang Fenton phân hủy MB<sup>35</sup>. Vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được chế tạo bằng một quy trình ngâm tẩm-nung nhiệt qua hai giai đoạn. Đầu tiên, pha nền CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa, tiếp đến là nung ở 800°C. Giai đoạn thứ hai là gắn kết Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng cách tẩm dung dịch Fe<sup>3+</sup> lên CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trong môi trường NaOH. Kỹ thuật này giúp gắn kết Fe(OH)<sub>3</sub> lên bề mặt CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tiếp đến là vật liệu được nung ở 500°C để hình thành CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Phương pháp chế tạo trên mặc dù đơn giản, nhưng cũng có một số nhược điểm như tiêu tốn năng lượng cho hai quá trình nung ở nhiệt độ cao, xuất hiện thêm pha CuO trong cấu trúc vật liệu và độ từ hóa bão hòa của vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> còn khá thấp. Điều này có thể hạn chế cho quá trình thu hồi và tái sử dụng xúc tác. Ngoài ra, hoạt tính phân hủy MB của CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> khi có mặt H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dưới ánh sáng khả kiến còn thấp. Chính vì lý do đó, bài báo trình bày quá trình chế tạo composite CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trải qua ba giai đoạn là nhiệt dung môi tạo CFO, tiếp đến là gắn kết Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên CFO bằng phương pháp sol-gel và cuối cùng là nung ở 500°C để hình thành CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu

Hai tiền chất của cobalt và sắt là cobalt (II) chloride hexahydrate (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 99,0%) và iron (III)

chloride hexahydrate ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,0%) cùng polyethylene glycol (PEG-6.000, 99,0%), ammonium acetate ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\geq 98,0\%$ ), dung dịch ammoniac ( $\text{NH}_3$ , 25-28%), dung môi ethylene glycol (EG, 99%) được mua từ hãng XiLong, Trung Quốc. Polyvinylpyrrolidone (PVP, 1.300.000 Da, 99%) và phẩm nhuộm MB ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ ,  $\geq 97\%$ ) đều được mua từ hãng Sigma-Aldrich, Mỹ. Dung môi ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99,5%) được mua từ hãng Chemsol, Việt Nam. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần phải tinh chế lại.

### 156 Phương pháp nghiên cứu

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

### 193 Tổng hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ bằng phương pháp nhiệt 194 dung môi

Quy trình tổng hợp vật liệu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bằng phương pháp nhiệt dung môi được tiến hành theo các bước

dựa trên công bố trước đây<sup>36</sup>. Đầu tiên, dung dịch tiền chất kim loại được điều chế bằng cách hòa tan 1,60 mmol  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và 3,20 mmol  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  trong 20 mL ethylene glycol. Tiếp đến, 0,75 gam polyethylene glycol (PEG-6.000) và 0,20 gam polyvinylpyrrolidone (PVP-1.300.000) được lần lượt thêm vào và hỗn hợp được khuấy liên tục trong 1 giờ, để thu được dung dịch có màu đỏ nâu. Sau đó,  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (90 mmol) tiếp tục được thêm vào và hỗn hợp lại được khuấy cho đến khi thu được dung dịch màu đen đồng nhất. Cuối cùng, dung dịch được chuyển vào bình thủy nhiệt bằng Teflon - thép không gỉ (dung tích 80 mL) và ủ nhiệt ở  $200^\circ\text{C}$  trong 11 giờ. Bình thủy nhiệt sau đó được làm lạnh đến nhiệt độ phòng và sản phẩm rắn được cô lập nhờ nam châm đất hiếm. Sản phẩm rắn này được rửa lại nhiều lần bằng nước DI cho đến khi pH trung hòa, sau đó lại được rửa ba lần bằng ethanol. Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô ở  $90^\circ\text{C}$  cho đến khi khối lượng không đổi, và được ký hiệu là CFO.

### 217 Tổng hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bằng phương 218 pháp sol-gel

Đầu tiên, 0,234 gam  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  và 0,270 gam  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  được cho vào 25 mL nước DI. Hỗn hợp được khuấy liên tục bằng máy khuấy trực IKA RW 20 digital ở  $40^\circ\text{C}$  trong 10 phút. Tiếp đến, dung dịch  $\text{NH}_3$  được nhỏ giọt từ từ vào cho đến khi pH của hỗn hợp đạt đến 10 và hỗn hợp chuyển hoàn toàn sang màu đen. Tiếp tục khuấy bằng máy khuấy trực ở  $40^\circ\text{C}$  trong 2 giờ để hỗn hợp chuyển sang dạng gel. Sau đó, hệ gel được ủ nhiệt ở  $90^\circ\text{C}$  trong 3 giờ. Hết thời gian ủ nhiệt, hệ được làm lạnh xuống nhiệt độ phòng. Sản phẩm rắn được cô lập, lấy ra bằng cách sử dụng nam châm đất hiếm và được rửa 3 lần với nước DI, tiếp đến là 3 lần với ethanol. Sản phẩm sau đó được sấy khô ở  $90^\circ\text{C}$  cho đến khi khối lượng không đổi và được ký hiệu là CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Cuối cùng vật liệu CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  được nung thiêu kết trong không khí ở  $500^\circ\text{C}$  trong 2 giờ, với tốc độ gia nhiệt từ nhiệt độ phòng lên  $500^\circ\text{C}$  là  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ . Sản phẩm của giai đoạn này được ký hiệu là CFO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Để so sánh, vật liệu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  thuần cũng được chế tạo trong điều kiện tương tự.

### 239 Khảo sát hoạt tính xúc tác quang Fenton

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

mol. L<sup>-1</sup>). Hỗn hợp phản ứng có giá trị pH ở khoảng 7 và được khuấy liên tục bằng máy khuấy trực RW 20 digital trong bóng tối 1 giờ để quá trình hấp phụ – giải hấp phụ đạt cân bằng. Sau đó, hệ phản ứng được chiếu xạ dưới nguồn sáng khả kiến (9 W Osram Dulux S, cường độ sáng 12,5 W.m<sup>-2</sup>) được đặt cách bề mặt hỗn hợp phản ứng 10 cm. Sau mỗi 30 phút, 10 mL dung dịch được lấy ra khỏi hệ phản ứng và xúc tác được tách ra khỏi dung dịch này bằng nam châm đất hiếm. Nồng độ MB còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis ở bước sóng 664 nm trên thiết bị Helios Omega UV-VIS (Thermo Fisher Scientific, USA). Với mỗi chất xúc tác, phản ứng phân hủy MB được khảo sát ba lần trong cùng điều kiện để lấy giá trị trung bình. Sau khi kết thúc phản ứng, xúc tác CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm đất hiếm và được rửa lại bằng nước và ethanol ba lần. Sau đó, xúc tác được sấy khô ở 90°C cho đến khi khối lượng không đổi và tiếp đến là thực hiện lại phản ứng trong điều kiện tương tự như ban đầu. Khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong phản ứng phân hủy MB được đánh giá qua năm chu kỳ sử dụng.

## 271 KẾT QUẢ THẢO LUẬN

### 272 Giảm độ XRD

Hình 1 là giản đồ XRD của vật liệu CFO được chế tạo bằng phương pháp nhiệt dung môi và vật liệu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được chế tạo bằng phương pháp sol-gel, khi ủ nhiệt ở 90°C và nung ở 500°C. Kết quả cho thấy giản đồ XRD của vật liệu CFO có sự hiện diện của một số đỉnh nhiễu xạ đặc trưng có cường độ cao tại các giá trị 2 $\theta$  lần lượt là 30,6°; 35,4°; 43,0°; 53,6°; 57,0° và 62,5°, tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (422), (511) và (440) trong cấu trúc tinh thể lập phương của vật liệu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS No. 22-1086)<sup>37</sup>. Đặc tính tinh thể của vật liệu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau khi ủ nhiệt ở 90°C rất yếu. Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện không rõ ràng, cường độ yếu và độ nhiễu đường nền của giản đồ XRD rất lớn. Sau khi nung ở 500°C trong không khí, cấu trúc tinh thể của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có sự cải thiện đáng kể. Giản đồ XRD lúc này xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao tại các giá trị 2 $\theta$  là 24,2°; 33,2°; 35,7°; 40,9°; 49,5°; 54,1°; 62,5° và 64,0°, tương ứng các mặt mạng (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) và (300) trong cấu trúc tinh thể trực thoi của  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS No. 84-0331)<sup>38</sup>. Như vậy, có thể thấy, sau khi ủ nhiệt ở 90°C oxide sắt vẫn chủ yếu ở trạng thái vô định hình<sup>39,40</sup>. Khi được thiêu kết ở 500°C, các phân tử được cung cấp năng lượng nhiệt để tái sắp xếp và hình thành cấu trúc tinh thể chặt chẽ và bền vững hơn so với ban đầu.

Hình 2 là giản đồ XRD của vật liệu CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sau khi thực hiện quá trình sol-gel gắn kết Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên giá mang CFO và ủ nhiệt ở 90°C thì kết quả XRD cho thấy vật liệu CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chỉ có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 2 $\theta$  tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (511) và (440); đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của CFO. Sau khi được nung ở 500°C, giản đồ XRD của vật liệu CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ngoài những đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha nền CFO, xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 2 $\theta$  là 24,2°; 33,2°; 40,9°; 49,5°; 54,1° và 64,0°, tương ứng với các mặt mạng (012), (104), (113), (240), (116), (300) trong cấu trúc tinh thể của  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS No. 84-0331)<sup>38</sup>. Sự xuất hiện rõ ràng của cả pha CFO và pha  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong cấu trúc vật liệu CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã cho thấy rằng  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã được gắn kết lên pha nền CFO bằng phương pháp sol-gel, kết hợp với quá trình thiêu kết vật liệu tại 500°C trong không khí. Kích thước tinh thể của từng pha thành phần được tính bằng công thức Debye – Scherrer<sup>41</sup>:  $D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$ . Trong đó D là kích thước tinh thể,  $\lambda$  là bước sóng của bức xạ tia X (1,5406 Å),  $\beta$  là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (FWHM) và  $\theta$  là góc nhiễu xạ Bragg đo bằng radian. Kích thước tinh thể được tính toán từ đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh nhất trên giản đồ XRD, đỉnh nhiễu xạ (311) đối với CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và đỉnh nhiễu xạ (104) đối với  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bảng 1).

Bảng 1 cho thấy kích thước tinh thể của vật liệu CFO và  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thuần có giá trị lần lượt là 26,76 và 23,94 nm. Sau quá trình sol-gel gắn kết Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên CFO thì kích thước tinh thể của CFO trong vật liệu CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có giá trị 27,52 nm, lớn hơn so với vật liệu CFO thuần. Như vậy có thể thấy quá trình hình thành Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cũng đã ảnh hưởng đến mặt mạng (311) trong cấu trúc tinh thể của CFO. Khi nung CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tại 500°C để hình thành CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thì kích thước tinh thể của pha CFO giảm xuống còn 21,66 nm, cùng với đó là sự hình thành pha  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có kích thước tinh thể là 23,38 nm. Giá trị này xấp xỉ với kích thước tinh thể của  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thuần (23,28 nm). Kích thước tinh thể của CFO giảm có thể do sự hình thành và phát triển của  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong quá trình thiêu kết đã sinh ra các khuyết tật trong cấu trúc làm cho CFO bị phân mảnh nhỏ ra và đóng vai trò là mầm kết tinh cho các tinh thể  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phát triển.

### Giản đồ TGA-D TA

Tính chất cùng sự thay đổi trạng thái của vật liệu CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> theo nhiệt độ được khảo sát bằng giản đồ TGA, DTG và DTA (Hình 3). Trong phương pháp này vật liệu CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng lên đến 800°C trong môi trường không khí.



Đường cong TGA cho thấy vật liệu CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong vùng nhiệt độ khảo sát có ba giai đoạn hao hụt nhỏ về khối lượng, tương ứng với ba mũi tín hiệu có cường độ thấp trên đường cong DTG. Giai đoạn mất khối lượng đầu tiên diễn ra với tốc độ khá nhanh trong vùng nhiệt độ từ 50°C đến 200°C, tương ứng với mũi thu nhiệt ở 90,9°C trên giản đồ DTA. Đây là giai đoạn CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thu nhiệt để làm bay hơi dư lượng ẩm có trong vật liệu và lượng hơi ẩm mất đi là khoảng 2,95%. Sau giai đoạn này, đường cong TGA không ghi nhận sự thay đổi khối lượng nào trong vùng nhiệt độ 200-275°C. Vật liệu bị mất khối lượng lần thứ hai khoảng 1,03% trong vùng nhiệt độ 275-437°C, và sau đó bền nhiệt tới 550°C. Kết quả DTA cho thấy sau giai đoạn thu nhiệt để loại bỏ hơi ẩm, CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xuất hiện một mũi tỏa nhiệt có cường độ tương đối ở 250,3°C, theo ngay sau đó là mũi thu nhiệt nhỏ ở 389,9°C. Hiện tượng này có thể là do sau khi loại ẩm thì thành phần Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã bắt đầu tạo liên kết với pha CFO. Quá trình tạo liên kết này tỏa nhiệt và không làm vật liệu mất khối lượng (theo kết quả TGA). Quá trình thu nhiệt tiếp theo là vật liệu nhận nhiệt để cắt đứt liên kết ở các vùng vô định hình trong Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và từng bước hình thành cấu trúc tinh thể α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>42</sup>. Kết quả TGA cho thấy giai đoạn phân hủy nhiệt cuối bắt đầu ở 547°C và kết thúc ở 742°C, có tốc độ phân hủy cực đại ở 625°C cùng độ mất khối lượng là 2,1%, ứng với mũi tỏa nhiệt ở 624,81°C trên giản đồ DTA. Tại đây có thể xảy ra quá trình biến đổi một phần của CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thành α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nhận định này dựa trên công bố của nhóm chúng tôi khi nung thiêu kết vật liệu CFO tại 600°C trong môi trường không khí<sup>33</sup>. Như vậy, kết hợp kết quả TGA-DTA cùng giản đồ XRD, nhiệt độ nung phù hợp cho sự hình thành CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là 500°C.

### 384 Phổ FT-IR

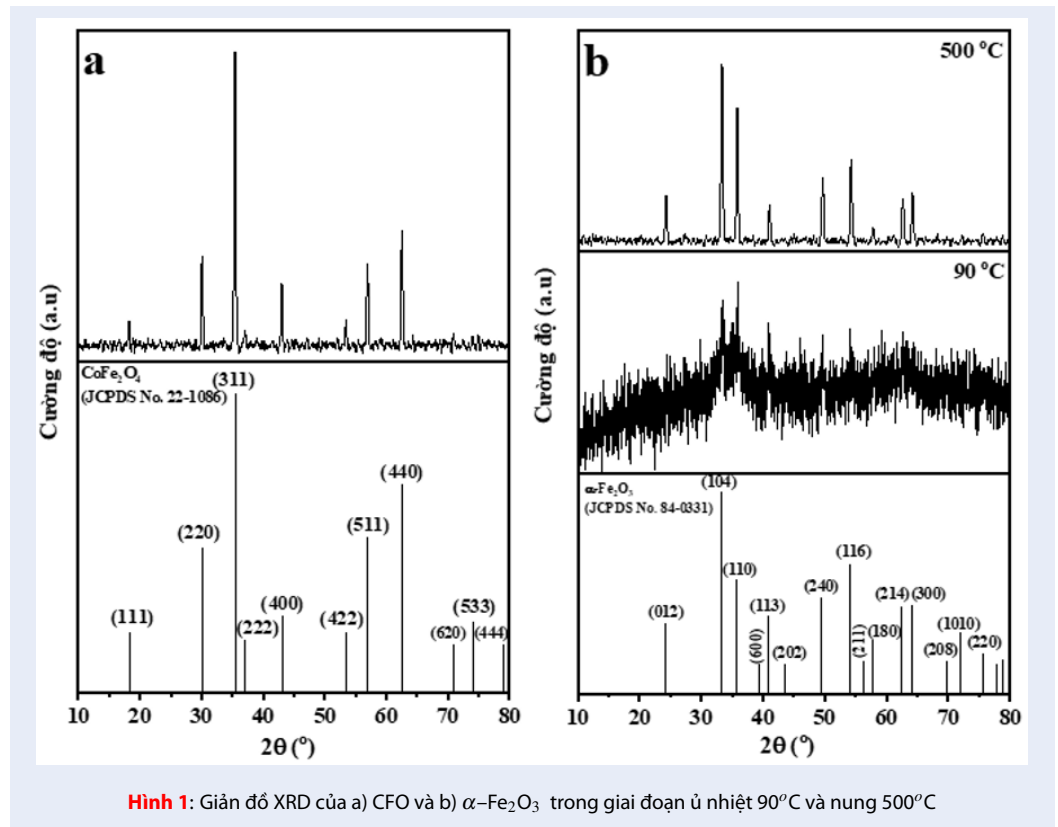
Kết quả phân tích phổ FT-IR của CFO, CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được trình bày trên Hình 4. Mũi hấp thụ bầu rộng ở số sóng 3600-3200 cm<sup>-1</sup> và mũi hấp thụ ở số sóng 1640 cm<sup>-1</sup> trong phổ FT-IR của CFO, lần lượt đặc trưng cho dao động kéo dài và dao động biến dạng uốn của liên kết O-H trong phân tử H<sub>2</sub>O hấp phụ trong vật liệu. Do CFO là vật liệu spinel ferrite nghịch nên trong cấu trúc, các ion Co<sup>2+</sup> chỉ chiếm các vị trí bát diện, trong khi đó các ion Fe<sup>3+</sup> tồn tại cả trong vị trí bát diện và tứ diện. Trên phổ FT-IR của CFO, hai mũi hấp thụ xuất hiện rõ trong vùng vãn tay đều là dao động kéo dài của liên kết kim loại-oxygen trong cấu trúc tứ diện (M<sub>t</sub> din-oxygen, ở 579 cm<sup>-1</sup>) và cấu trúc bát diện (M<sub>bt</sub> din-oxygen, ở 415 cm<sup>-1</sup>)<sup>43</sup>. Liên kết M<sub>t</sub> din-oxygen dao động ở số sóng cao hơn so với liên

kết M<sub>bt</sub> din-oxygen, do liên kết M<sub>t</sub> din-oxygen có độ dài ngắn hơn liên kết M<sub>bt</sub> din-oxygen. Mũi hấp thụ có cường độ thấp ở số sóng 1420 cm<sup>-1</sup>, được cho là của dao động biến dạng C-H thuộc nhóm methylene (CH<sub>2</sub>) có trong thành phần hữu cơ PVP hoặc PEG, còn sót lại sau quá trình tổng hợp vật liệu<sup>44</sup>. Phổ FT-IR của vật liệu α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có hai mũi hấp thụ ở số sóng 555 và 471 cm<sup>-1</sup>, đặc trưng cho dao động của liên kết Fe-O trong cấu trúc hematite<sup>45</sup>. Mũi hấp thụ tại số sóng 555 cm<sup>-1</sup> là dao động kéo dài của liên kết Fe-O; trong khi đó tại số sóng thấp hơn, 471 cm<sup>-1</sup>, là mũi hấp thụ đặc trưng cho dao động uốn của liên kết O-Fe-O<sup>46</sup>. Mũi hấp thụ có cường độ yếu tại 1450 cm<sup>-1</sup> là dao động biến dạng của liên kết N-H trong ion <sup>+</sup>NH<sub>4</sub>, được tạo thành giữa dung dịch FeCl<sub>3</sub> và dung dịch NH<sub>3</sub> trong quá trình chế tạo α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Phổ FT-IR của α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> còn có sự xuất hiện các mũi hấp thụ tại số sóng 1400 và 1115 cm<sup>-1</sup>. Đây là dao động kéo dài của nhóm CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Nguyên nhân có sự xuất hiện của mũi hấp thụ trên là do các oxide sắt (III) hoặc sắt (III) hydroxide dễ bị carbonate hóa bởi CO<sub>2</sub> trong khí quyển<sup>47</sup>.

Phổ FT-IR của CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cũng xuất hiện hai mũi hấp thụ đặc trưng cho lượng ẩm hấp phụ trong vật liệu tại số sóng 3400 cm<sup>-1</sup> và 1640 cm<sup>-1</sup>. Tương tự CFO, CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cũng có hai mũi hấp thụ tại vùng số sóng 600-500 cm<sup>-1</sup>, đặc trưng dao động của liên kết kim loại-oxygen. Tuy nhiên, cường độ tương đối của hai mũi hấp thụ này đã có sự thay đổi so với CFO ban đầu. Khi vật liệu CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được nung tại 500°C thì trên phổ FT-IR của sản phẩm CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cường độ các mũi hấp thụ tại 3400 cm<sup>-1</sup> và 1640 cm<sup>-1</sup> đã yếu đi rất nhiều. Điều này là do lượng H<sub>2</sub>O hấp phụ trong vật liệu đã gần như bay hơi hết, khi vật liệu được xử lý ở nhiệt độ cao. Mũi hấp thụ tại 2400 cm<sup>-1</sup> xuất hiện là do dao động kéo dài của liên kết C=O trong CO<sub>2</sub> được hấp phụ trong vật liệu<sup>48</sup>. Đồng thời, phổ FT-IR của CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quan sát thấy sự dịch chuyển số sóng của hai mũi hấp thụ trong vùng 600-500 cm<sup>-1</sup>. Mũi hấp thụ đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết M<sub>tu</sub> dien-O của CFO đã dịch chuyển về số sóng thấp hơn 561 cm<sup>-1</sup>, trong khi đó mũi của liên kết M<sub>bat</sub> dien-O đã dịch chuyển về số sóng lớn hơn 463 cm<sup>-1</sup>. Như vậy, có thể thấy sự gắn kết pha α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên pha nền CFO đã có ảnh hưởng đến các nhóm chức trên bề mặt vật liệu CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Ảnh FE-SEM và phổ EDX

Ảnh FE-SEM của các vật liệu CFO, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được hiển thị trên Hình 5. Vật liệu CFO có dạng hạt cầu với kích thước hạt trung bình là 72 ± 16 nm. Vật liệu α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

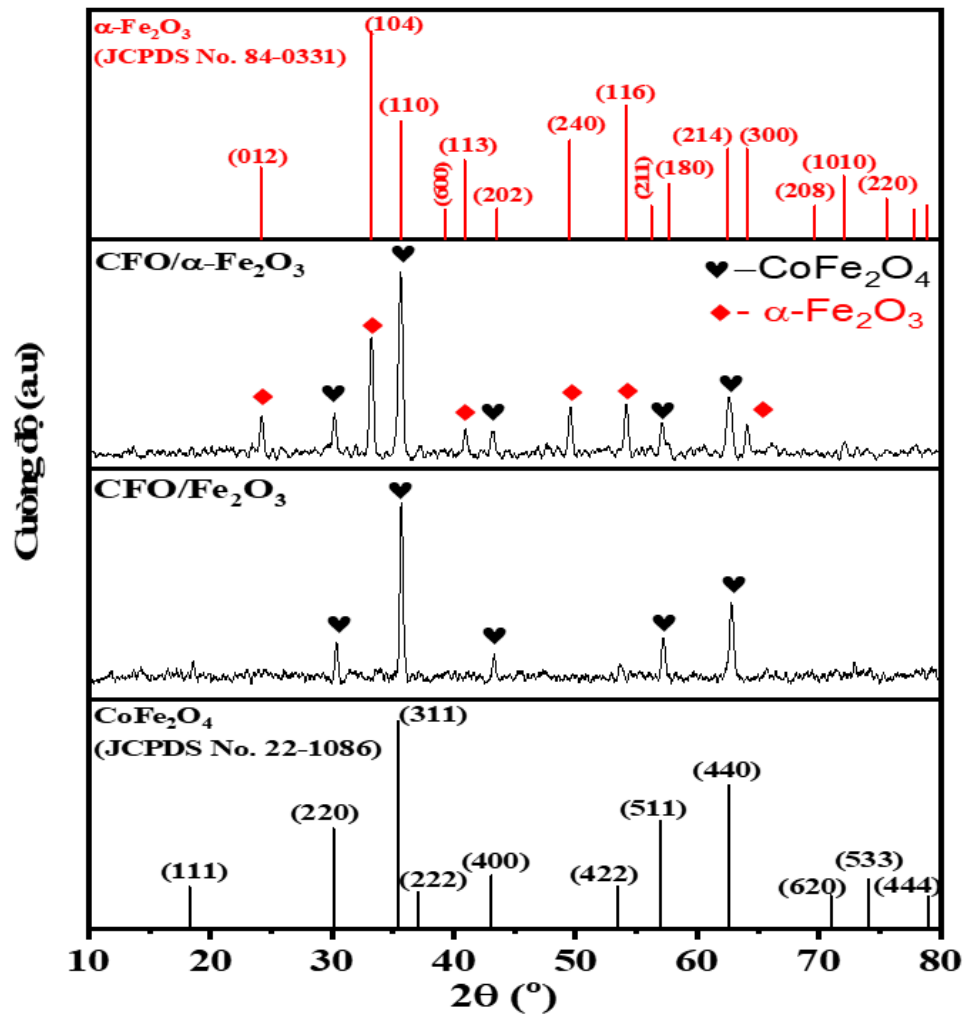


**Bảng 1:** Kích thước tinh thể của CFO và  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong các loại vật liệu khảo sát

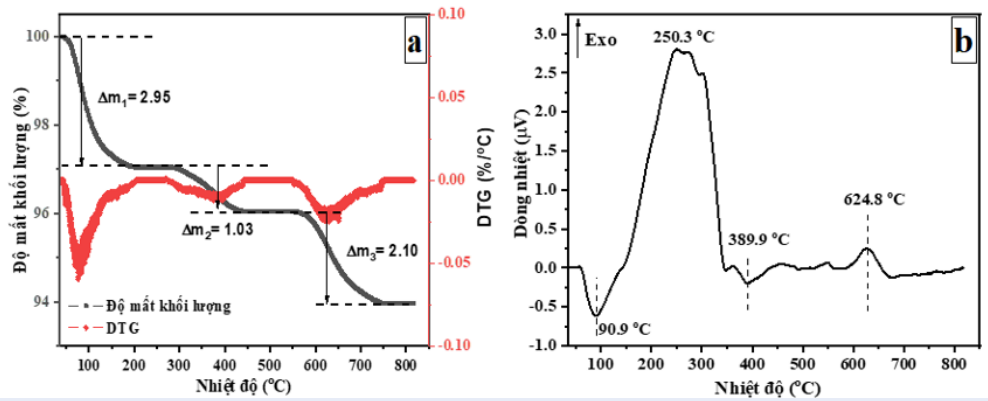
Vật liệu	D (nm) CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	D (nm) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CFO	26,76	–
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	23,94
CFO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,52	–
CFO/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,66	23,38

452 sau khi chế tạo bằng phương pháp sol-gel và nung ở  
 453 500°C trong không khí cũng có dạng hạt cầu nhưng  
 454 kích thước nhỏ hơn CFO. Kích thước hạt trung bình  
 455 của  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là 48 ± 5 nm. Sau quá trình sol-gel gắn  
 456 kết Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên pha nền CFO và ủ nhiệt ở 90°C thì  
 457 CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vẫn có dạng hạt cầu, tuy nhiên bề mặt  
 458 các hạt cầu CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lúc này trở nên gồ ghề hơn  
 459 so với CFO, do có sự xuất hiện thêm các hạt có kích  
 460 thước nhỏ trên bề mặt. Kích thước hạt trung bình  
 461 của vật liệu CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lúc này đạt 90 ± 26 nm, cao  
 462 hơn so với CFO. Cuối cùng, sau khi nung ở 500°C,  
 463 sản phẩm CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vẫn giữ được dạng hình cầu  
 464 với kích thước trung bình là 98 ± 23 nm. Tuy nhiên  
 465 bề mặt của CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trở nên nhẵn mịn hơn và  
 466 ranh giới giữa các hạt lúc này không rõ ràng. Các hạt  
 467 có sự kết khối lại với nhau, nguyên nhân là quá trình  
 468 nung ở 500°C không chỉ giúp cho cấu trúc tinh thể

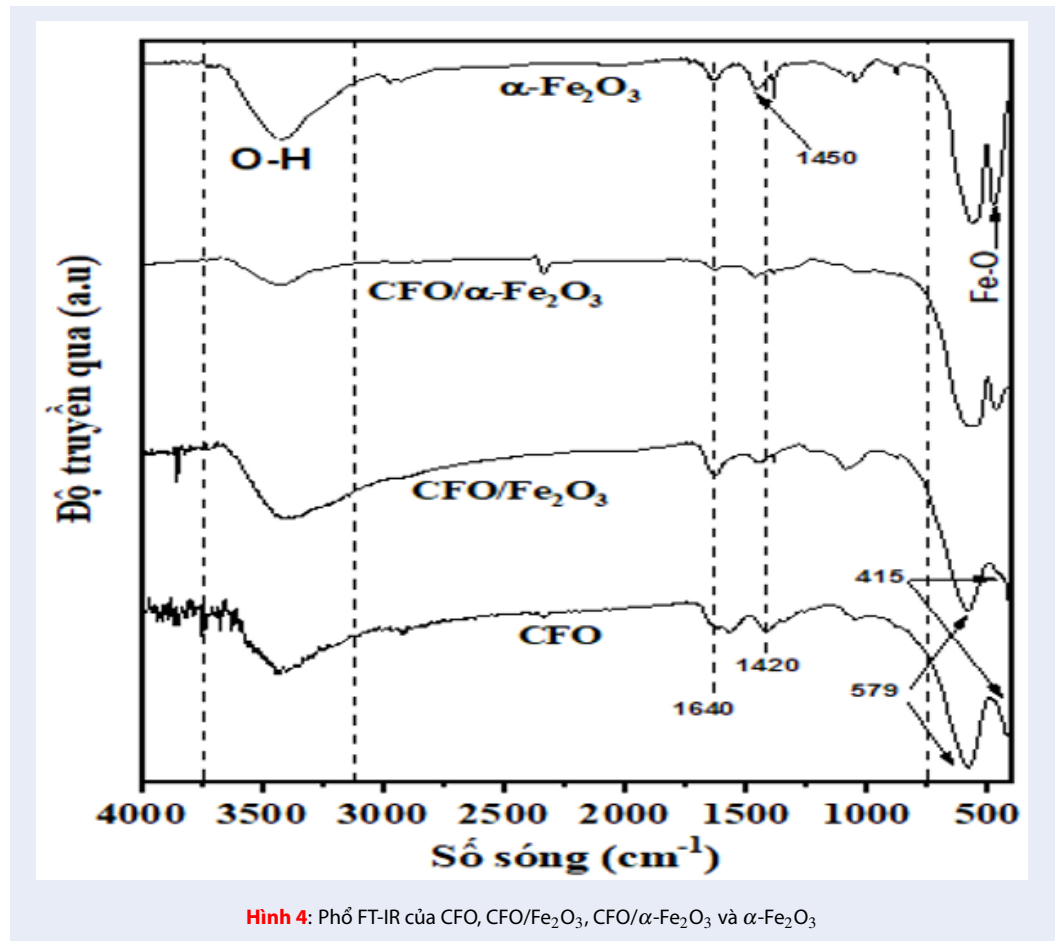
469 của  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được hoàn thiện (đã được chứng minh  
 470 bằng giản đồ XRD) mà tại nhiệt độ cao cũng đã xảy  
 471 ra quá trình thiêu kết hạt. Các hạt nhận năng lượng  
 472 nhiệt để gắn kết lại với nhau thành cấu trúc khối có  
 473 kích thước lớn hơn.  
 474 Hình 6 là phổ EDX cùng hàm lượng khối lượng (%)  
 475 và nguyên tử (%) của các nguyên tố bề mặt trong vật  
 476 liệu CFO và CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kết quả cho thấy trong  
 477 suốt quá trình chế tạo CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bắt đầu từ chế  
 478 tạo pha nền CFO bằng phương pháp nhiệt dung môi,  
 479 tiếp đến là gắn kết Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng phương pháp sol-gel,  
 480 và cuối cùng là xử lý nhiệt ở 500°C thì cả CFO và  
 481 CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chỉ có sự hiện diện của ba nguyên tố  
 482 Co, Fe và O mà không có thêm bất kỳ nguyên tố lạ  
 483 nào khác. Như vậy, quy trình chế tạo lựa chọn này đã  
 484 giúp chế tạo vật liệu tổ hợp CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có độ tinh  
 485 khiết cao. Ngoài ra, hàm lượng của Fe trong vật liệu



Hình 2: Giải đồ XRD của CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Hình 3: a) Giải đồ TGA - DTG và b) giải đồ DTA của CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Hình 4: Phổ FT-IR của CFO, CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

486 CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cũng nhiều hơn so với CFO, do có sự  
487 gắn kết thêm của pha α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trên pha nền CFO ban  
488 đầu.

#### 489 Tính chất từ

490 Kết quả đường cong từ trễ cùng các giá trị độ từ hóa  
491 bão hòa ( $M_S$ ), độ từ dư ( $M_R$ ) và lực kháng từ ( $H_C$ )  
492 của CFO, CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được hiển thị  
493 trên Hình 7. Hình dạng của đường cong từ trễ cho  
494 thấy cả ba vật liệu đều thể hiện tính chất của vật liệu  
495 sắt từ. Vật liệu CFO thuần có giá trị  $M_S$  cao nhất (73  
496 emu.  $\text{g}^{-1}$ ) và có giá trị  $H_C$  thấp nhất (744 Oe). Khi  
497 gắn kết Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên CFO thì giá trị  $M_S$  của CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
498 giảm xuống 56 emu.  $\text{g}^{-1}$  và giá trị  $H_C$  tăng lên 750  
499 Oe. Khi CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được nung ở 500°C thì có sự  
500 thay đổi đáng kể từ tính của vật liệu. Giá trị  $M_S$  của  
501 CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> giảm xuống còn 32 emu.  $\text{g}^{-1}$  và giá  
502 trị  $H_C$  tăng lên 1694 Oe. Như vậy, sau quá trình nung  
503 vật liệu từ mềm CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã chuyển sang vật liệu  
504 từ cứng CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, do có giá trị  $H_C$  lớn<sup>49</sup>. Giá  
505 trị  $M_S$  của CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> giảm, do quá trình nung  
506 đã hình thành nên cấu trúc pha α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vốn là vật

507 liệu phản sắt từ và có từ tính thấp. Chính vì vậy, việc  
508 gắn kết α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên CFO đã làm giảm đi tính chất  
509 từ của CFO. Tuy nhiên, giá trị  $M_S$  của vật liệu này  
510 vẫn cao hơn so với vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã được  
511 công bố trước đây của nhóm<sup>35</sup>. Sự thay đổi các giá  
512 trị  $M_S$ ,  $M_R$  và  $H_C$  của CFO khi gắn kết với α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
513 khá tương đồng với kết quả của Verma cùng các cộng  
514 sự<sup>50</sup>. Tuy giá trị  $M_S$  của CFO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> giảm gần 50%  
515 so với pha nền CFO, nhưng giá trị này vẫn phù hợp  
516 cho việc sử dụng từ trường để tách vật liệu này ra khỏi  
517 dung dịch.

#### 518 Hoạt tính xúc tác quang Fenton

519 Hình 8 là đường cong hấp phụ - phân hủy MB theo  
520 thời gian khi xử lý bằng các xúc tác khác nhau. Kết  
521 quả cho thấy khi được khuấy 1 giờ trong tối, vật liệu  
522 CFO và α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thuần có khả năng hấp phụ khoảng  
523 10% MB. Tuy nhiên, khác với CFO, sau khi cân bằng  
524 hấp phụ - giải hấp phụ được thiết lập, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có  
525 thể thực hiện quá trình xúc tác quang Fenton khi  
526 có mặt H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.  
527 Tuy nhiên, hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB của

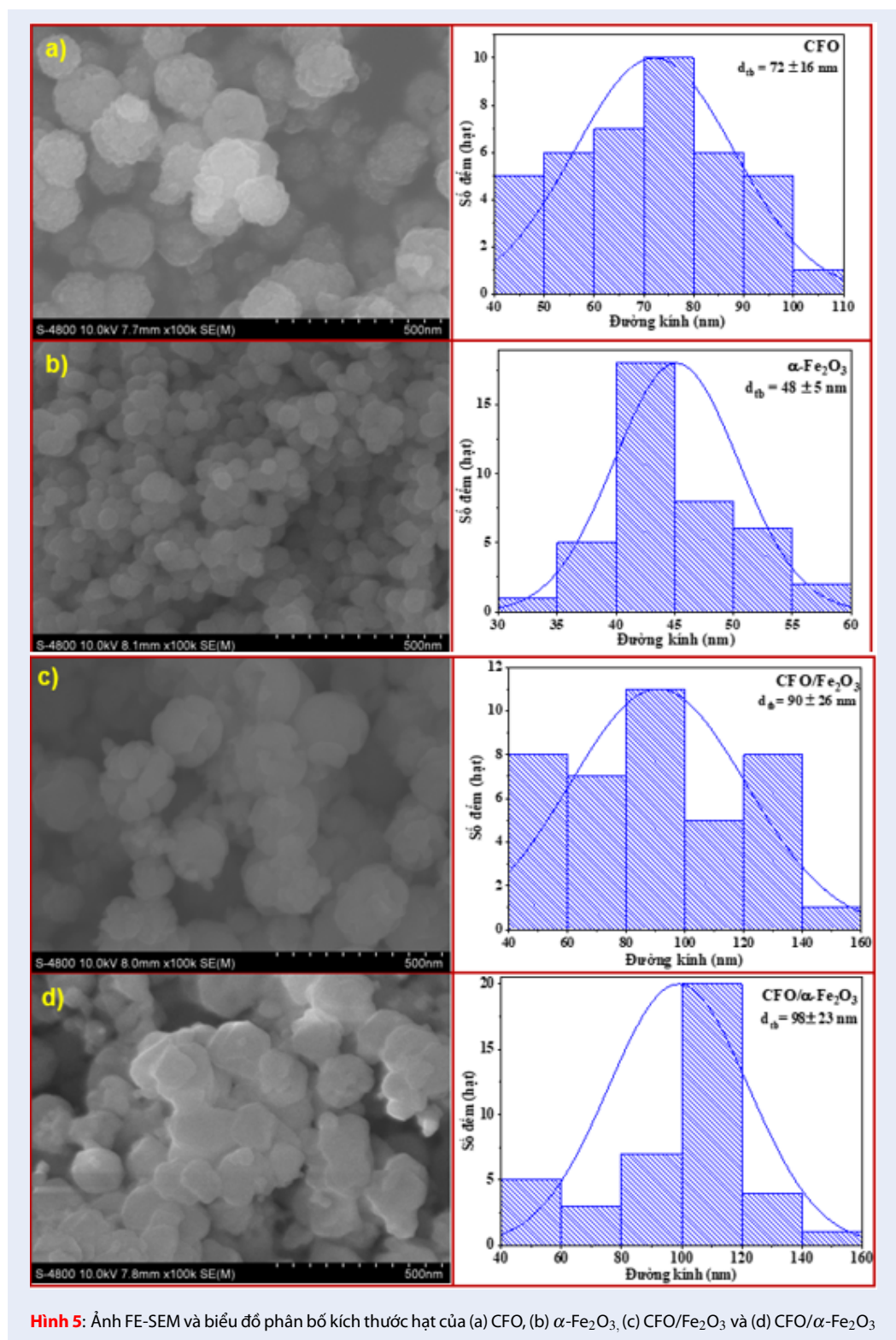


528 vật liệu không cao. Sau thời gian 180 phút, vật liệu  
 529  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chỉ phân hủy được thêm khoảng 30% lượng  
 530 MB còn lại trong dung dịch sau quá trình hấp phụ.  
 531 Hoạt tính quang Fenton của vật liệu CFO và  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 532 thấp có thể là do hiệu suất lượng tử tạo các gốc tự do  
 533 hoạt tính của phức chất ferrioxalate thấp dưới bức xạ  
 534 khả kiến. Trong hỗn hợp phản ứng, các ion Fe<sup>3+</sup> trên  
 535 bề mặt xúc tác sẽ phản ứng với H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> để tạo thành  
 536 các phức chất ferrioxalate. Sau đó, phức chất này sẽ  
 537 hấp thụ ánh sáng, tạo ra các gốc tự do như C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>•<sup>-</sup>,  
 538 •OH, và O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> (phương trình 1-5) để phân hủy phẩm  
 539 nhuộm hữu cơ thành CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O<sup>30-32</sup>.  
 540  $[\equiv\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} +$   
 541  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  (1)  
 542  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{CO}_2$  (2)  
 543  $\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet}$  (3)  
 544  $\text{HO}_2^{\bullet} + \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  (4)  
 545  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow [\equiv\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} +$   
 546  $\text{OH}^- + \bullet\text{OH}$  (5)  
 547 Theo nghiên cứu trước đây thì phức chất ferriox-  
 548 alate rất khó tạo ra gốc tự do khi sử dụng bức xạ  
 549 khả kiến<sup>36,51</sup>. Ngoài ra, do kích thước của CFO và  
 550  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nhỏ nên trong dung dịch vật liệu có xu  
 551 hướng kết tụ lại với nhau thành cấu trúc khối để  
 552 làm giảm năng lượng tự do bề mặt. Điều này cũng  
 553 sẽ làm giảm hoạt tính xúc tác quang Fenton của vật  
 554 liệu. Sau quá trình sol-gel và ủ nhiệt ở 90°C thì  
 555 CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có khả năng hấp phụ MB tốt hơn so với  
 556 CFO và  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sau thời gian khuấy 1 giờ trong  
 557 tối, CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hấp phụ khoảng 25% lượng MB có  
 558 trong dung dịch. Tuy nhiên, tương tự như  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
 559 hoạt tính Fenton quang hóa dưới bức xạ khả kiến của  
 560 CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> khá thấp. Như đã đề cập đến ở kết quả  
 561 XRD và FT-IR, sau giai đoạn này, trên bề mặt CFO  
 562 mới chỉ hình thành các hợp chất hydroxide hoặc oxide  
 563 của sắt ở trạng thái vô định hình. Có thể chính lớp hy-  
 564 droxide hoặc oxide của sắt gắn kết trên bề mặt này đã  
 565 làm cho mật độ điện tích âm trên bề mặt CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 566 nhiều hơn nên vật liệu có khả năng hấp phụ phẩm  
 567 nhuộm cation là MB tốt hơn. Sau khi nung ở 500°C,  
 568 khả năng hấp phụ MB trong tối của CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 569 giảm, nhưng hoạt tính quang Fenton dưới bức xạ khả  
 570 kiến của vật liệu này hơn hẳn CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sau 180  
 571 phút phản ứng, hàm lượng MB chỉ còn lại khoảng  
 572 10%. Như đã biết, quá trình Fenton quang xúc tác  
 573 tuân theo phương trình động học giả bậc 1 theo mô  
 574 hình Langmuir-Hinshelwood, với hằng số tốc độ biểu  
 575 kiến ( $k_{app}$ ) tuân theo phương trình:  $\ln(C_o/C_t) = k_{app}t$ .  
 576 Trong đó  $C_t$  và  $C_o$  lần lượt là nồng độ tại thời điểm  $t$   
 577 và thời gian bắt đầu phản ứng. Khi sử dụng xúc tác là  
 578 CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, giá trị  $k_{app}$  tính được là 0,696 giờ<sup>-1</sup>,  
 579 cao hơn so với vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, đã được chế  
 580 tạo bằng quá trình ngâm tẩm-nung nhiệt<sup>35</sup>. Bảng 2

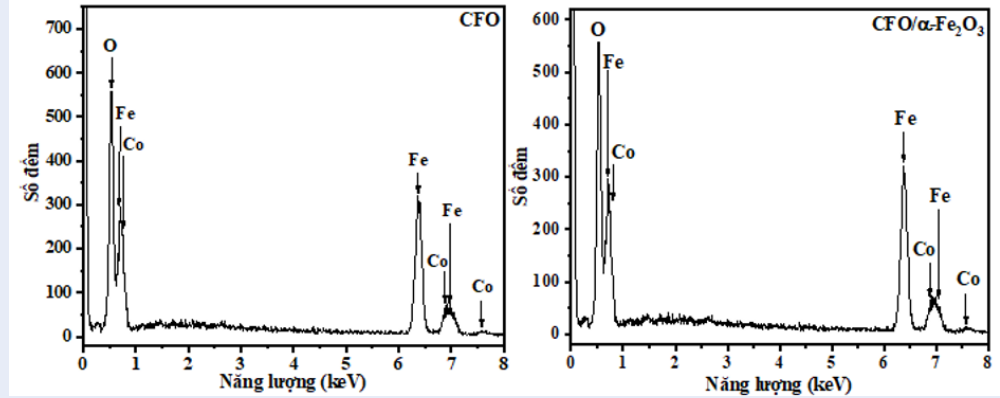
là kết quả so sánh hoạt tính xúc tác phân hủy MB của  
 CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với các loại vật liệu khác đã được công  
 bố trước đây. Như vậy, việc gắn kết  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên pha  
 nền CFO đã giúp cải thiện đáng kể hoạt tính Fenton  
 quang xúc tác của vật liệu CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dưới bức xạ  
 khả kiến. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể là  
 do sự gắn kết của  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> không chỉ làm thay đổi  
 thành phần pha trong cấu trúc vật liệu mà còn gây ra  
 sự phân bố lại của các ion kim loại trên bề mặt của  
 CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Theo kết quả FT-IR (Hình 4), mũi  
 hấp thụ của liên kết  $M_{bt\ dim}-O$  trong CFO khá yếu.  
 Điều này cho thấy khả năng hiện diện của các ion kim  
 loại bất diện trên bề mặt (Co<sup>2+</sup> và Fe<sup>3+</sup>) bị hạn chế.  
 Ngược lại, khi bề mặt của CFO được gắn kết bởi  $\alpha$ -  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thì mũi hấp thụ này xuất hiện rõ ràng và có  
 cường độ tăng đáng kể. Điều này có thể là các hạt  $\alpha$ -  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kết tinh trong cấu trúc corundum và chứa tất  
 cả các ion Fe<sup>3+</sup> trong các vị trí bát diện<sup>52,53</sup>. Ngoài ra,  
 mũi hấp thụ của  $M_{t\ dim}-O$  trong CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cũng  
 có cường độ cao. Những kết quả này cho thấy rằng  
 chất xúc tác CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có chứa một lượng lớn các  
 ion Fe<sup>3+</sup> cả ở vị trí tứ diện và bát diện trên bề mặt.  
 Sự gia tăng của Fe trên bề mặt CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cũng  
 được xác minh qua phổ EDX (Hình 6). Hàm lượng  
 nguyên tử Fe trong CFO là 36,94%, trong khi trong  
 CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là 45,39%. Hàm lượng cao của các ion  
 Fe<sup>3+</sup> trên bề mặt xúc tác CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã thúc đẩy  
 sự hình thành các phức ferrioxalate bề mặt thông qua  
 phản ứng giữa ion Fe<sup>3+</sup> trên bề mặt và H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Sau  
 đó, dưới bức xạ khả kiến, các phức chất ferrioxalate  
 này đã bị kích thích và sản sinh ra các gốc tự do như  
 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>•<sup>-</sup>, •OH, và O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, giúp phân hủy hiệu quả  
 phân tử MB trong dung dịch<sup>30-32</sup>.  
 Để đánh giá độ ổn định và hiệu năng xúc tác của vật  
 liệu, CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau lần sử dụng đầu tiên đã được  
 cô lập khỏi dung dịch bằng nam châm đất hiếm, được  
 rửa bằng nước DI và ethanol, sau đó sấy khô cho đến  
 khi khối lượng không đổi. Tiếp đến, chất xúc tác được  
 tái sử dụng trong bốn thí nghiệm liên tiếp trong cùng  
 một điều kiện. Kết quả cho thấy hiệu năng xúc tác  
 của CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có sự giảm nhẹ sau bốn lần tái sử  
 dụng (Hình 9a) và vật liệu vẫn giữ được hình thái ban  
 đầu (Hình 9b). Ngoài ra, nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> bị rửa trôi  
 trong dung dịch của lần thử nghiệm đầu tiên, đo bằng  
 phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên máy quang phổ  
 Shimadzu AA-6300, là rất thấp (1,62 mg. L<sup>-1</sup>). Kết  
 quả trên cho thấy rằng chất xúc tác dị thể CFO/ $\alpha$ -  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có độ ổn định cao trong điều kiện thí nghiệm  
 và hứa hẹn hướng đến ứng dụng trong thực tế.

## KẾT LUẬN

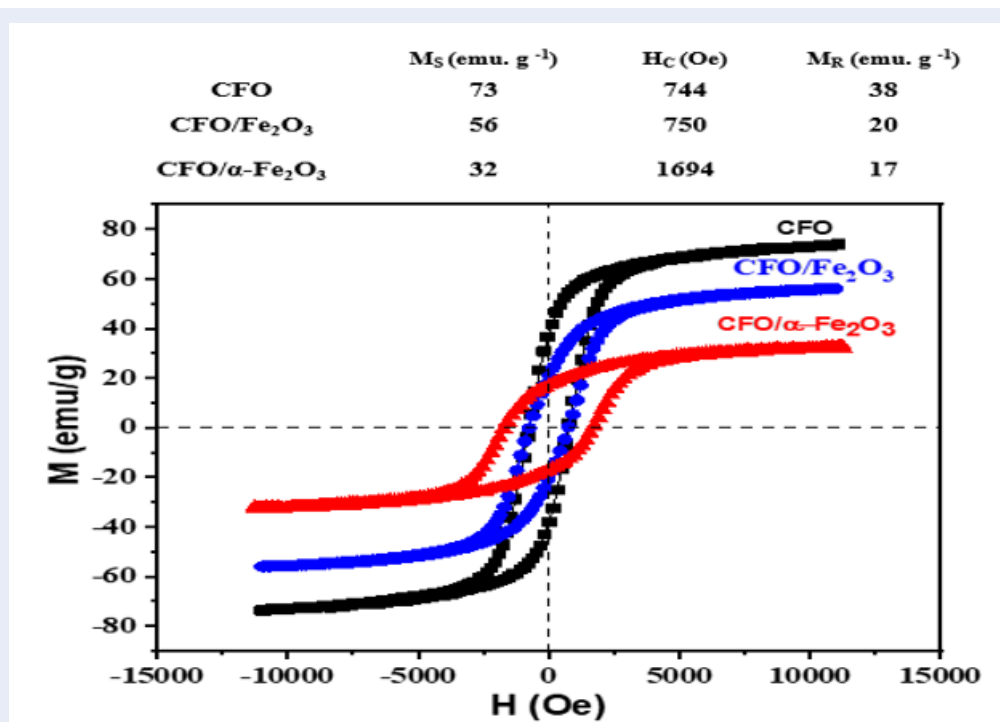
Vật liệu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) từ tính  
 đã được chế tạo để hướng đến ứng dụng làm xúc



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



Hình 6: Phổ EDX của CFO và CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Hình 7: Đường cong từ trễ của CFO, CFO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

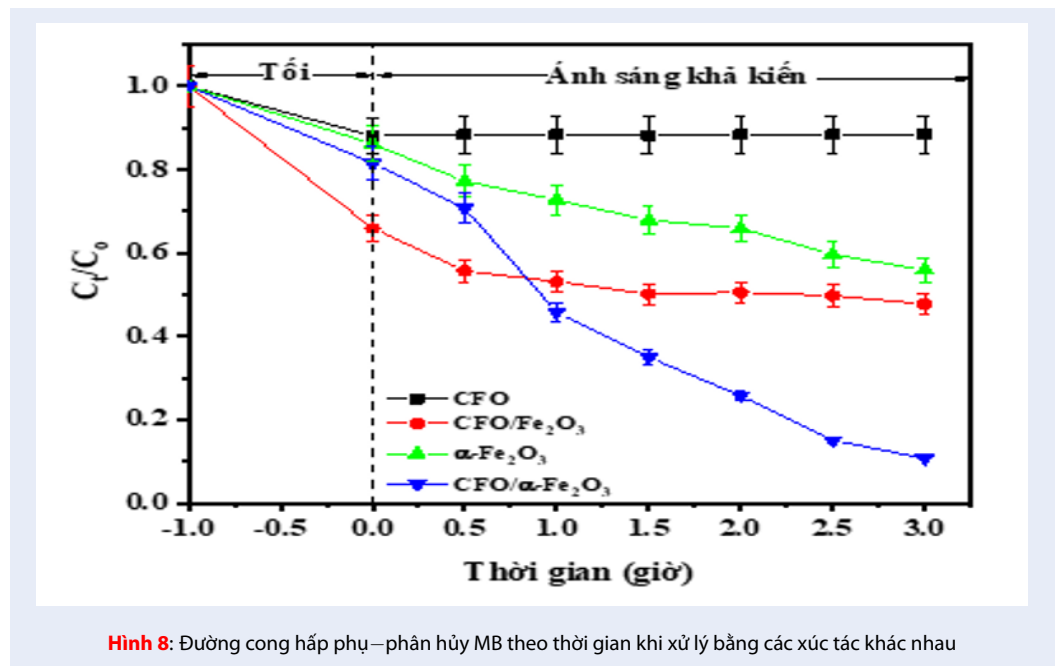
633 tác Fenton quang hóa phân hủy MB dưới ánh sáng  
 634 khả kiến. Quá trình chế tạo CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được  
 635 tiến hành qua hai giai đoạn. Đầu tiên, vật liệu CFO  
 636 dạng hạt cầu với kích thước hạt trung bình là  $72 \pm$   
 637  $16$  nm được chế tạo bằng phương pháp nhiệt dung  
 638 môi. Tiếp đến,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được gắn kết lên CFO bằng  
 639 phương pháp sol-gel và nung thiêu kết ở  $500^\circ\text{C}$ . Vật  
 640 liệu CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tạo thành vẫn giữ được dạng hạt  
 641 cầu với kích thước trung bình là  $98 \pm 23$  nm. Sự có  
 642 mặt của pha  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phân sắt từ đã làm cho độ từ

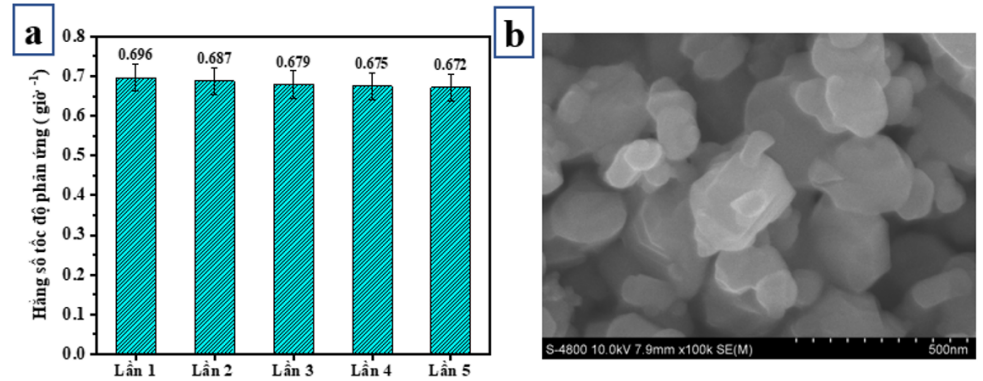
643 hóa bão hòa ( $M_S$ ) của CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> giảm so với pha  
 644 nền CFO, nhưng giá trị này vẫn phù hợp cho việc sử  
 645 dụng từ trường để tách vật liệu này ra khỏi dung dịch.  
 646 Hoạt tính xúc tác quang Fenton của CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 647 cao hơn nhiều so với vật liệu CFO và  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thuần.  
 648 Dưới bức xạ khả kiến, giá trị hằng số tốc độ biểu kiến  
 649 của CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tính được là  $0,696$  giờ<sup>-1</sup> khi sử  
 650 dụng chất cho electron là H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ngoài ra, xúc tác  
 651 CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> còn có độ ổn định cao và hiệu năng  
 652 tốt sau năm lần sử dụng liên tiếp. Các kết quả trên

**Bảng 2:** Hoạt tính xúc tác phân hủy MB của CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so với các loại vật liệu khác

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

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





**Hình 9:** (a) Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB của xúc tác CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau năm lần sử dụng liên tiếp và (b) ảnh FE-SEM của CFO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau năm lần sử dụng liên tiếp.

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

### 656 LỜI CẢM ƠN

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

### 660 DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

661 CFOCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
662 EDXPhổ tán sắc năng lượng tia X  
663 FE-SEMKính hiển vi điện tử quét phát xạ trường  
664 FT-IRPhổ hồng ngoại biến đổi Fourier  
665 TGA-DTAGiản đồ nhiệt khối lượng – phân tích nhiệt  
666 vi sai  
667 UV-VisPhổ tử ngoại khả kiến  
668 VSMTừ kế mẫu rung  
669 XRDNhiều xạ tia X

### 670 CAM KẾT XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

### 672 ĐÓNG GÓP TÁC GIẢ

673 Phạm Thị Thu Giang, Võ Huỳnh Trà My, Lê Tiến  
674 Khoa: thực nghiệm.  
675 Vũ Năng An, Lê Thị Ngọc Hoa: chuẩn bị bản thảo và  
676 chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

### 677 TÀI LIỆU THAM KHẢO

678 1. Berradi M, Hsissou R, Khudhair M, Assouag M, Cherkaoui O,  
679 Bachiri E, et al. Textile finishing dyes and their impact on  
680 aquatic environs. *Heliyon*. 2019;5(11):2711–2711. Available  
681 from: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>.  
682 2. Hassan MM, Carr CM. A critical review on recent advance-  
683 ments of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent  
684 by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*. 2018;209:201–  
685 220. Available from: [https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.043)  
686 [2018.06.043](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.043).

3. Ito T, Adachi Y, Yamanashi Y, Shimada Y. Long-term natu- 687  
688 ral remediation process in textile dye-polluted river sediment  
689 driven by bacterial community changes. *Water Research*.  
690 2016;100:458–65. Available from: [https://doi.org/10.1016/j.](https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.050)  
691 [watres.2016.05.050](https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.050).  
4. Lellis B, Fávoro-Polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC. Effects of 692  
693 textile dyes on health and the environment and bioremedi-  
694 ation potential of living organisms. *Biotechnology Research  
695 and Innovation*. 2019;3(2):275–90. Available from: [https://doi.](https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001)  
696 [org/10.1016/j.biori.2019.09.001](https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001).  
5. Zhuang M, Sanganyado E, Zhang X, Xu L, Zhu J, Liu W. 697  
698 Azo dye degrading bacteria tolerant to extreme conditions  
699 inhabit nearshore ecosystems: Optimization and degrada-  
700 tion pathways. *Journal of Environmental Management*.  
701 2020;261:110222–110222. Available from: [https://doi.org/10.](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110222)  
702 [1016/j.jenvman.2020.110222](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110222).  
6. Xie Y, Huang J, Dong H, Wu T, Yu L, Gl L. Insight into per- 703  
704 formance and mechanism of tea polyphenols and ferric ions  
705 on reductive decolorization of malachite green cationic dye  
706 under moderate conditions. *Journal of Environmental Man-  
707 agement*. 2020;261:110226–110226. Available from: [https:](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110226)  
708 [://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110226](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110226).  
7. Bensalah H, Younssi SA, Ouammou M, Gurlo A, Bekheet MF. 709  
710 Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hy-  
711 droxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and  
712 regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical En-  
713 gineering*. 2020;8(3):103807–103807. Available from: [https:](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103807)  
714 [://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103807](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103807).  
8. Riegas-Villalobos A, Martínez-Morales F, Tinoco-Valencia R, 715  
716 Serrano-Carreón L, Bertrand B, Trejo-Hernández MR. Efficient  
717 removal of azo-dye Orange II by fungal biomass absorption  
718 and laccase enzymatic treatment. *Biotech*. 2020;10(3):1–10.  
719 Available from: <https://doi.org/10.1007/s13205-020-2150-5>.  
720 9. Wen J, Xie J, Chen X, Li X. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photo-  
721 catalysis. *Applied Surface Science*. 2017;391:72–123.  
722 10. Xie S, Zhang Q, Liu G, Wang Y. Photocatalytic and photo-  
723 electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous cat-  
724 alysts with controlled nanostructures. *Chemical Communi-  
725 cations*. 2016;52(1):35–59. Available from: [https://doi.org/10.](https://doi.org/10.1039/c5cc07613g)  
726 [1039/c5cc07613g](https://doi.org/10.1039/c5cc07613g).  
11. Reszczyńska J, Grzyb T, Sobczak JW, Lisowski W, Gazda M, 727  
728 Ohtani B. Visible light activity of rare earth metal doped (Er<sup>3+</sup>,  
729 Yb<sup>3+</sup> or Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>) titania photocatalysts. *Applied Cataly-  
730 sis B: Environmental*. 2015;163:40–49. Available from: [https:](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.010)  
731 [://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.010](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.010).  
12. Augugliaro V, Palmisano G, Palmisano L, Soria J. Chapter 1 - 732  
733 Heterogeneous Photocatalysis and catalysis: An overview of  
734 their distinctive features. G M, L P, editors;. Available from:



- 735 <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64015-4.00001-8>.
- 736 13. Zhao K, Lu Y, Lu N, Zhao Y, Yuan X, Zhang H. Design  
737 of H3PW12O40/TiO2 nano-photocatalyst for efficient photo-  
738 catalysis under simulated sunlight irradiation. *Applied Sur-  
739 face Science*. 2013;285:616–640. Available from: [https://doi.  
740 org/10.1016/j.apsusc.2013.08.101](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.101).
- 741 14. Xavier S, Gandhimathi R, Nidheesh PV, St R. Comparison of  
742 homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the  
743 removal of reactive dye Magenta MB from aqueous solution.  
744 *Desalination and Water Treatment*. 2015;53(1):109–127. Avail-  
745 able from: <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.844083>.
- 746 15. Bokare AD, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems  
747 for activating H2O2 in advanced oxidation processes. *Journal  
748 of Hazardous Materials*. 2014;275:121–156. Available from:  
749 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.
- 750 16. Salazar R, Brillas E, Sirés I. Finding the best Fe2+/Cu2+ com-  
751 bination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simu-  
752 lated wastewater containing the industrial textile dye Dis-  
753 perse Blue 3. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;p. 115–  
754 116. Available from: [https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.  
755 026](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.026).
- 756 17. Natarajan TS, Natarajan K, Bajaj HC, Tayade RJ. Enhanced  
757 photocatalytic activity of bismuth-doped TiO2 nanotubes under  
758 direct sunlight irradiation for degradation of rhodamine B  
759 dye. *Journal of Nanoparticle Research*. 2013;15(5):1669–1669.  
760 Available from: <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1669-3>.
- 761 18. Wen XJ, Zhang C, Niu CG, Zhang L, Zeng GM, Zhang XG. Highly  
762 enhanced visible light photocatalytic activity of CeO2 through  
763 fabricating a novel p-n junction BiOBr/CeO2. *Catalysis Commu-  
764 nications*. 2017;90:51–56. Available from: [https://doi.org/  
765 10.1016/j.catcom.2016.11.018](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.018).
- 766 19. Sharma R, Bansal S, Singhal S. Tailoring the photo-Fenton  
767 activity of spinel ferrites (MFe2O4) by incorporating different  
768 cations (M = Cu, Zn, Ni and Co) in the structure. *RSC Advances*.  
769 2015;5(8):6006–6024. Available from: [https://doi.org/10.1039/  
770 c4ra13692f](https://doi.org/10.1039/c4ra13692f).
- 771 20. Dang HT, Nguyen T, Nguyen TT, Thi SQ, Tran HT, Hql T. Mag-  
772 netic CuFe2O4 prepared by polymeric precursor method as a  
773 reusable heterogeneous fenton-like catalyst for the efficient  
774 removal of methylene blue. *Chemical Engineering Commu-  
775 nications*. 2016;203(9):1260–1268. Available from: [https://doi.  
776 org/10.1080/00986445.2016.1174858](https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1174858).
- 777 21. Tehrani-Bagha AR, Gharagozlou M, Emami F. Catalytic wet  
778 peroxide oxidation of a reactive dye by magnetic copper fer-  
779 rite nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engi-  
780 neering*. 2016;4(2):1530–6; Available from: [https://doi.org/10.  
781 1016/j.jece.2016.02.014](https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.014).
- 782 22. Sharma R, Bansal S, Singhal S. Tailoring the photo-Fenton  
783 activity of spinel ferrites (MFe2O4) by incorporating different  
784 cations (M = Cu, Zn, Ni and Co) in the structure. *RSC Advances*.  
785 2015;5(8):6006–6024. Available from: [https://doi.org/10.1039/  
786 c4ra13692f](https://doi.org/10.1039/c4ra13692f).
- 787 23. Guo X, Wang K, Xu Y. Tartaric acid enhanced CuFe2O4-  
788 catalyzed heterogeneous photo-Fenton-like degradation of  
789 methylene blue. *Materials Science and Engineering: B*.  
790 2019;245:75–84. Available from: [https://doi.org/10.1016/j.  
791 mseb.2019.05.015](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.05.015).
- 792 24. A D Kim D-H B, Koo MS, Choi W. Heterogeneous cat-  
793 alytic oxidation of As (III) on nonferrous metal oxides in the  
794 presence of H2O2. *Environmental Science & Technology*.  
795 2015;49(6):3506–3519. Available from: [https://doi.org/10.  
796 1021/es5056897](https://doi.org/10.1021/es5056897).
- 797 25. Garrido-Ramirez EG, Theng BK, Mora ML. Clays and oxide min-  
798 erals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-a  
799 review. *Applied Clay Science*. 2010;47(3-4):182–92. Available  
800 from: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>.
- 801 26. Ngo T, Le TK. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of  
802 magnetic CoFe2O4 powder as photo-Fenton catalysts in the  
803 presence of oxalic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Techno-  
804 logy*. 2018;88(1):211–220. Available from: [https://doi.org/  
805 10.1007/s10971-018-4783-y](https://doi.org/10.1007/s10971-018-4783-y).
- 806 27. Dinh TT, Nguyen TQ, Quan GC, Nguyen V, Tran HQ, Le TK. 806  
807 Starch-assisted sol-gel synthesis of magnetic CuFe2O4 pow- 807  
808 der as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. 808  
809 *International Journal of Environmental Science and Technol- 809*  
810 *ogy*. 2017;14:2613–2635. Available from: [https://doi.org/10.  
811 1007/s13762-017-1343-x](https://doi.org/10.1007/s13762-017-1343-x).
- 812 28. Ngo TPH, Le TK. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthe- 812  
813 sis of magnetic CoFe2O4 powder as photo-Fenton catalysts 813  
814 in the presence of oxalic acid. *Journal of Sol-Gel Science and 814*  
815 *Technology*. 2018;88:211–9;. 815
- 816 29. Guo X, Wang D. Photo-Fenton degradation of methylene blue 816  
817 by synergistic action of oxalic acid and hydrogen peroxide 817  
818 with NiFe2O4 hollow nanospheres catalyst. *Journal of Environ- 818*  
819 *mental Chemical Engineering*. 2019;7(1):102814–102814. 819  
820 Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102814>.
- 821 30. Chauhan R, Dinesh GK, Alawa B, Chakma S. A critical analysis 821  
822 of sono-hybrid advanced oxidation process of ferrioxalate sys- 822  
823 tem for degradation of recalcitrant pollutants. *Chemosphere*. 823  
824 2021;277:130324–130324. Available from: [https://doi.org/10.  
825 1016/j.chemosphere.2021.130324](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130324).
- 826 31. Chakma S, Das L, Moholkar VS. Dye decolorization 826  
827 with hybrid advanced oxidation processes comprising 827  
828 sonolysis/Fenton-like/photo-ferrioxalate systems: 828  
829 a mechanistic investigation. *Separation and Purifica- 829*  
830 *tion Technology*. 2015;156:596–607; Available from: 830  
831 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.055>.
- 832 32. Miller CJ, Wadley S, Waite TD. Fenton, photo-Fenton and 832  
833 Fenton-like processes. *Advanced Oxidation Processes for 833*  
834 *Water Treatment: Fundamentals and Applications*; Stefan, 834  
835 MI, Edition. 2017:297–332; Available from: [https://doi.org/10.  
836 2166/9781780407197\\_0297](https://doi.org/10.2166/9781780407197_0297).
- 837 33. Ngoc LT, Nang HV, A, Tien L, Kornieieva K, Anh KL, et al. Effect 837  
838 of annealing temperature on phase transitions and photo- 838  
839 Fenton catalytic activity of CoFe2O4 nanopowder. *Journal of 839*  
840 *Physics and Chemistry of Solids*. 2023;178:111366–111366. 840
- 841 34. Oliveira HD, Campos A, Gomide G, Zhang Y, Ghoshal 841  
842 S. Elaboration of a core@shell bimagnetic nanoadsorbent 842  
843 (CoFe2O4@γ-Fe2O3) for the removal of As(V) from water. *Col- 843*  
844 *loids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering As- 844*  
845 *pects*. 2020;600:125002–125002. 845
- 846 35. Thi T, Phan TU, H V, Nguyen P, Nguyen HT, Vu TL, et al. Synthe- 846  
847 sis of magnetic CuFe2O4/Fe2O3 core-shell materials and their 847  
848 application in photo-Fenton-like process with oxalic acid as a 848  
849 radical-producing source. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 849  
850 2021;9(3):1091–102. 850
- 851 36. Vu AN, Lê N, Đặng PT, Lê T, Đỗ HN, Lê HV. Magnetic re- 851  
852 coverable Cu/CuFe2O4 nanocomposite as an efficient catalyst 852  
853 for 4-nitrophenol reduction and methylene blue degradation. 853  
854 *VNUHCM Journal of Natural Sciences*. 2022;6(4). 854
- 855 37. Ikram S, Jacob J, Mahmood K, Mehboob K, Maheen M, 855  
856 Ali A. A kinetic study of Tb3+ and Dy3+ co-substituted 856  
857 CoFe2O4 spinel ferrites using temperature dependent XRD, 857  
858 XPS and SQUID measurements. *Ceramics International*. 858  
859 2020;46(10):15943–15951. 859
- 860 38. Liang H, Liu K, Ni Y. Synthesis of mesoporous α-Fe2O3 via 860  
861 sol-gel methods using cellulose nano-crystals (CNC) as tem- 861  
862 plate and its photo-catalytic properties. *Materials Letters*. 862  
863 2015;159:218–238. 863
- 864 39. Chandrababu P, Cheriyan S, Raghavan R. Aloe vera leaf 864  
865 extract-assisted facile green synthesis of amorphous Fe2O3 865  
866 for catalytic thermal decomposition of ammonium per- 866  
867 chlorate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 867  
868 2020;139(1):89–99. 868
- 869 40. Azam M, Akhtar K, Riaz S, Naseem S. Structural and 869  
870 Magnetic Properties of Lower Temperature Calcined 870  
871 Iron Oxide Nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*. 871  
872 2015;2(10):5700–5704. 872
- 873 41. Allen NS, Mahdjoub N, Vishnyakov V, Kelly PJ, Kriek RJ. The 873  
874 effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and 874  
875 size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic ti- 875  
876 tanium dioxide (TiO2). *Polymer Degradation and Stability*. 876

- 877 2018;150:31–37.
- 878 42. Justus JS, Roy SDD, Raj AME. Synthesis and characteri- 948  
879 zation of hematite nanopowders. *Materials Research Ex-* 949  
880 *press*. 2016;3(10):105037;Available from: [https://doi.org/10.](https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/105037) 950  
881 [1088/2053-1591/3/10/105037](https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/105037). 951
- 882 43. Vijayalakshmi S, Elaiyappillai E, Johnson PM, Lydia IS. Multi- 952  
883 functional magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the photo- 953  
884 catalytic discoloration of aqueous methyl violet dye and en- 954  
885 ergy storage applications. *Journal of Materials Science: Ma-* 955  
886 *terials in Electronics*. 2020;31(13):10738–49;Available from: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03624-z>. 956
- 887 44. Goodarz Naseri M, Saion EB, Kamali AJISRN. An overview 957  
888 on nanocrystalline ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthe- 958  
889 sized by a thermal treatment method. *International Scholarly* 959  
890 *Research Notices*. 2012;11; 960  
891 45. Alharbi A, Abdelrahman EA. Efficient photocatalytic degra- 961  
892 dation of malachite green dye using facily synthesized 962  
893 hematite nanoparticles from Egyptian insecticide cans. *Spectro-* 963  
894 *chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spec-* 964  
895 *troscopy*. 2020;226:117612;Available from: [https://doi.org/10.](https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117612) 965  
896 [1016/j.saa.2019.117612](https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117612). 966
- 897 46. Taghavi Fardood S, Ramazani A, Golfar Z, Woo Joo SJoACR. 967  
898 Green synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) nanoparticles us- 968  
899 ing Tragacanth gel. *Journal of Applied Chemical Research*. 969  
900 2017;11(3):19–27;Available from: [https://doi.org/10.1002/aoc.](https://doi.org/10.1002/aoc.3823) 970  
901 [3823](https://doi.org/10.1002/aoc.3823). 971
- 902 47. Oulego P, Villa-García MA, Laca A, Diaz M. The effect of the 972  
903 synthetic route on the structural, textural, morphological and 973  
904 catalytic properties of iron (III) oxides and oxyhydroxides. *Dal-* 974  
905 *ton Transactions*. 2016;45(23):9446–59;Available from: <https://doi.org/10.1039/c6dt00247a>. 975
- 906 48. Darezereshki EJML. One-step synthesis of hematite ( $\alpha$ - 976  
907 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nano-particles by direct thermal-decomposition of 977  
908 maghemite. *Materials Letters*. 2011;65(4):642-5;Available 978  
909 from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.030>. 979
- 910 49. López-Ortega A, Estrader M, Salazar-Alvarez G, Roca AG, 980  
911 Nogués JJPR. Applications of exchange coupled bi-magnetic 981  
912 hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles. 982  
913 *Physics Reports*. 2015;553:1–32;Available from: [https://doi.](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.09.007) 983  
914 [org/10.1016/j.physrep.2014.09.007](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.09.007). 984
- 915 50. Verma KC, Goyal N, Singh M, Singh M, Kotnala RK. 985  
916 Hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induced magnetic and electrical 986  
917 behavior of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparti- 987  
918 cles. *Results in Physics*. 2019;13:102212;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102212>. 988
- 919 51. Vu AN, Le NHT, Tran TT, Nguyen VKN, Le KT, Van Le H. Prepa- 989  
920 ration of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Cellulose nanocrystals com- 990  
921 posite as an catalyst for the methylene blue degradation. 991  
922 *Science and Technology Development Journal-Natural Sci-* 992  
923 *ences*. 2022;6(2):press-press;Available from: [https://doi.org/](https://doi.org/10.32508/stdjns.v6i2.1141) 993  
924 [10.32508/stdjns.v6i2.1141](https://doi.org/10.32508/stdjns.v6i2.1141). 994
- 925 52. Kraushofer F, Jakub Z, Bichler M, Hulva J, Drmota P, 995  
926 Weinold M. Atomic-scale structure of the hematite 996  
927  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02)“R-Cut” Surface. *The Journal of Physic-* 997  
928 *al Chemistry C*. 2018;122(3):1657–69;Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10515>. 998
- 929 53. Li W, Liang X, An P, Feng X, Tan W, Qiu G, Mechanisms on the 999  
930 morphology variation of hematite crystals by Al substitution: 1000  
931 The modification of Fe and O reticular densities. *Scientific Re-* 1001  
932 *ports*. 2016;6(1):1–10;Available from: [https://doi.org/10.1038/](https://doi.org/10.1038/srep35960) 1002  
933 [srep35960](https://doi.org/10.1038/srep35960). 1003
- 934 54. He Z, Xia Y, Tang B, Su J, Jiang X. Optimal co-catalytic 1004  
935 effect of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposites toward enhanced 1005  
936 photodegradation for dye MB. *Zeitschrift für Physikalische* 1006  
937 *Chemie*. 2019;233(3):347–59;Available from: [https://doi.org/](https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1017) 1007  
938 [10.1515/zpch-2017-1017](https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1017). 1008
- 939 55. Choudhary S, Hasina D, Saini M, Ranjan M, Mohapatra S. 1009  
940 Facile synthesis, morphological, structural, photocatalytic and 1010  
941 optical properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO hybrid nanostructures. 1011  
942 *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;895:162723;Available 1012  
943 from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162723>. 1013
- 944 56. Ibrahim I, Belessiotis GV, Elseman AM, Mohamed MM, Ren 948  
949 Y, Salama TM. Magnetic TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts for 950  
951 degradation of organic dyes and pharmaceuticals without 952  
953 oxidants. *Nanomaterials*. 2022;12(19):3290;Available from: <https://doi.org/10.3390/nano12193290>. 954
- 955 57. Ivanets A, Roshchina M, Srivastava V, Prozorovich V, Dontsova 955  
956 T, Nahirniak S. Effect of metal ions adsorption on the efficiency 957  
958 of methylene blue degradation onto MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as Fenton-like 959  
960 catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engi-* 961  
962 *neering Aspects*. 2019;571:17–26;Available from: [https://doi.](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.071) 963  
964 [org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.071](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.071). 965
- 965 58. Oliveira Guidolin T, Possolli NM, Polla MB, Wermuth TB, 966  
967 de Oliveira TF, Eller S, et al. Photocatalytic pathway on 968  
969 the degradation of methylene blue from aqueous solu- 969  
970 tions using magnetite nanoparticles. *Journal of Cleaner Pro-* 970  
971 *duction*. 2021;318:128556;Available from: [https://doi.org/10.](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128556) 972  
973 [1016/j.jclepro.2021.128556](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128556). 974
- 974 59. Silva EdN, Brasileiro ILO, Madeira VS, de Farias BA, Ram- 975  
976 alho MLA, Rodríguez-Aguado E, et al. Reusable CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- 976  
977 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst synthesis and application for the hetero- 977  
978 geneous photo-Fenton degradation of methylene blue in 978  
979 visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineer-* 979  
980 *ing*. 2020;8(5):104132;Available from: [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104132) 981  
982 [j.jece.2020.104132](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104132). 983

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

Vu Nang An<sup>1,2,\*</sup>, Le Thi Ngoc Hoa<sup>1,2</sup>, Pham Thi Thu Giang<sup>1,2</sup>, Vo Huynh Tra My<sup>1,2</sup>, Le Tien Khoa<sup>1,2</sup>



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

## ABSTRACT

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

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

<sup>1</sup>University of Science, VNU-HCM

<sup>2</sup>Vietnam National University Ho Chi Minh City

## Correspondence

**Vu Nang An**, University of Science, VNU-HCM

Vietnam National University Ho Chi Minh City

Email: vnang@hcmus.edu.vn

## History

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

DOI :



## Copyright

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



**Cite this article :** An V N, Hoa L T N, Giang P T T, My V H T, Khoa L T. Preparation of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  magnetic composite as a fenton photocatalyst for methylene blue degradation under visible radiation. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; ( ):1-1.