

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY RHODAMIN B CỦA VẬT LIỆU NANO $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Đến toà soạn 09-05-2022

Nguyễn Thị Tô Loan^{1*}, Nguyễn Thị Thúy Hằng², Lê Hữu Thiêng¹, Nguyễn Quang Hải¹,
Vũ Thị Hậu¹

¹Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

²Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp - Đại học Thái Nguyên

* Email: Loanntt@tnue.edu.vn

SUMMARY

PREPARATION, STUDY ON STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF RHODAMINE B ON SPINEL $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ NANOPARTICLES

The present work deals with the study of Nd-doped CoFe_2O_4 samples, which were prepared by a solution combustion method. The obtained samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electronic microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive X-ray analysis, UV-Visible diffuse reflectance spectra (DRS). The effect of Nd^{3+} ions substitution on the structural, optical and photo-Fenton activity of $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ has been investigated. The addition of Nd^{3+} ions caused a decrease in the grain size of ferrites, the reduction of the optical bandgap energies and thus could be well exploited for the catalytic study. The photocatalytic activity of the synthesized $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoparticles is investigated by using Rhodamine B dye under visible light and presence of H_2O_2 . The efficiency of photocatalytic activity of cobalt ferrite increases with increase in Nd-doping. Due to effective separation and inhibition of e^-/h^+ pair recombination, relatively higher photocatalytic of RhB was achieved for $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.01 \div 0.05$) when compared to CoFe_2O_4 . The first order rate constant for $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.01 \div 0.05$) is faster than CoFe_2O_4 .

Keywords: Nd doped CoFe_2O_4 , solution combustion method, nanoparticles, photocatalytic, Rhodamine B.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, với sự phát triển mạnh mẽ của nhiều ngành công nghiệp dệt đã và đang làm cho môi trường nước ngày càng bị ô nhiễm bởi các hợp chất hữu cơ. Một trong những phương pháp hiệu quả để giải quyết vấn đề trên là phương pháp quang xúc tác. Phương pháp này dựa trên việc sử dụng chất bán dẫn và nguồn sáng để thực hiện sự phân hủy các chất hữu cơ. Đặc biệt nổi trội của phương pháp quang xúc tác là thân thiện với môi trường, có khả năng phân hủy hoàn toàn các chất hữu cơ ô nhiễm thành các chất vô cơ không độc hại như CO_2 và H_2O . Các spinel ferit, với công

thức chung là MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}...$) là một trong những vật liệu quang xúc tác nhiều triển vọng do có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến và dễ dàng được tách ra khỏi hệ nhờ từ tính [1]. Hoạt tính quang xúc tác của các hệ ferit tinh khiết đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Hiệu suất của phản ứng quang xúc tác khi có mặt ferit phụ thuộc vào một số yếu tố như: hình thái học, kích thước hạt, ion kim loại thay thế trong mạng ferit...[2]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, khi pha tạp ion kim loại hóa trị II hoặc III, cấu trúc, hình thái học và hiệu suất quang xúc tác của các ferit thay đổi [4,8,11,12,13]. Trong bài báo này chúng tôi

nghiên cứu ảnh hưởng của ion Nd^{3+} đến cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác phân hủy rhodamin B của vật liệu coban ferit.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính được sử dụng để tổng hợp ferit là $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) và ure $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Merck).

2.2. Tổng hợp vật liệu nano $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) bằng phương pháp đốt chảy dung dịch

Cân chính xác một lượng ure, hòa tan vào nước, thêm vào đó các lượng $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thích hợp [6,8]. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ ở 70°C trong 4 giờ. Sấy khô các mẫu và nung ở 500°C trong 3 giờ, thu được các vật liệu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03$ và $0,05$).

2.3. Xác định các đặc trưng của vật liệu

Để xác định thành phần pha của các mẫu chúng tôi sử dụng phương pháp nhiễu xạ bột. Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được đo trên máy D8 ADVANCE Brucker của Đức ở nhiệt độ phòng với góc quét $2\theta = 20 \div 80^\circ$, bước nhảy $0,03^\circ/\text{s}$ với bức xạ CuK_α ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$). Kích thước tinh thể trung bình (r , nm) của các mẫu được tính theo phương trình Scherrer: $r = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$,

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

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu được đo trên máy JEOL 6490 JED 2300 (Nhật Bản). Phổ tán xạ năng lượng tia X của các mẫu được đo trên máy EMAX (Anh). Phổ hồng ngoại của các mẫu được đo bằng cách ép viên với KBr, trên máy FTIR Affinity - 1S (Nhật Bản). Phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến được đo trên máy U4100 (Hitachi). Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu được xác định bằng phương trình Wood-Tauc [7]: $\alpha \cdot h\nu = A(h\nu - E_g)^n$; trong đó: α là độ hấp thụ quang; $h\nu$ là năng lượng của photon; A là hằng số; E_g là năng lượng vùng cấm; n là hằng số và $n = 2$ đối với chất bán dẫn thẳng.

2.4. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy rhodamin B của các vật liệu

Chuẩn bị 6 bình tam giác 250 mL, thêm vào đó 100 mL dung dịch rhodamin B (RhB) 10,0 mg/L.

Đối với bình 1, thêm 1,5 mL H_2O_2 30% rồi chiếu sáng bằng đèn Led ($P = 30\text{W}$) trong 150 phút.

Thêm 100 mg vật liệu CoFe_2O_4 vào bình 2 và khuấy mẫu 30 phút ở nhiệt độ phòng trong bóng tối cho đạt cân bằng hấp phụ. Lấy 5mL mẫu đem ly tâm rồi đo độ hấp thụ quang. Dung dịch còn lại trong bình được chiếu sáng bằng đèn Led trong 150 phút.

Trong các bình 3-6, thêm 100 mg lần lượt các vật liệu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$). Khuấy các mẫu ở nhiệt độ phòng trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Lấy 5mL mẫu, đem ly tâm lọc bỏ chất rắn, rồi đo độ hấp thụ quang của dung dịch. Lượng mẫu còn lại trong bình được thêm 1,5 mL H_2O_2 30%, rồi chiếu sáng bằng đèn Led ($P = 30\text{W}$) và khuấy tiếp trong khoảng thời gian 150 phút.

Trong quá trình phản ứng, cứ sau 30 phút, lấy 5mL mẫu, ly tâm lọc bỏ chất rắn rồi đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng khoảng 553 nm. Dựa vào đường chuẩn tính được nồng độ của RhB tương ứng là C_0 và C_t . Hiệu suất phân hủy RhB được xác định bằng công thức: $\text{H\%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$;

trong đó: C_0 là nồng độ của dung dịch RhB sau khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L); C_t là nồng độ của dung dịch RhB tại thời điểm t phút (mg/L).

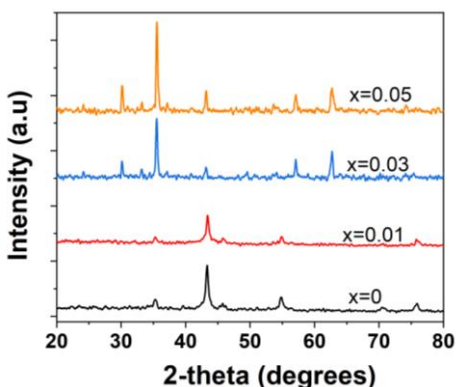
Để đánh khả năng tái sử dụng sau quá trình thực hiện phản ứng quang xúc tác, chúng tôi tiến hành thu hồi các mẫu xúc tác $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) sau phản ứng bằng cách dùng từ trường của nam châm. Các mẫu được rửa sạch bằng nước và ethanol, sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 70°C , trong 24 giờ. Tiến hành đánh giá khả năng quang xúc tác phân hủy RhB của các mẫu vật liệu trong điều kiện tương tự như đối với các bình 3-6.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Một số đặc trưng của các mẫu vật liệu

Giản đồ XRD của các mẫu khi nung ở 500°C được chỉ ra ở Hình 1. Hình 1 cho thấy, trong các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) đều thu

được đơn pha spinel với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng là (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), ứng với thanh chuẩn số 022-1086 [6]. Kích thước tinh thể của các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,01 \div 0,05$) đều nhỏ hơn so với của mẫu CoFe_2O_4 tinh khiết (Bảng 1). Các ion Nd^{3+} có xu hướng xâm nhập vào các vị trí hốc bát diện. Tuy nhiên,



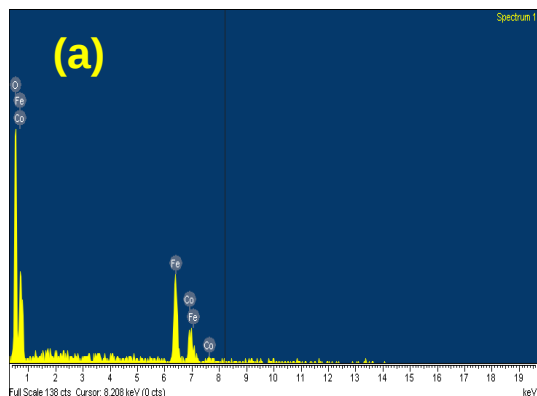
Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)

Kết quả đo phổ hồng ngoại (IR) (Hình 2) cho thấy, trong các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) đều xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho các liên kết M-O ở lỗ trống tứ diện (ν_1) và bát diện (ν_2). Giá trị ν_1 và ν_2 của các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x =$

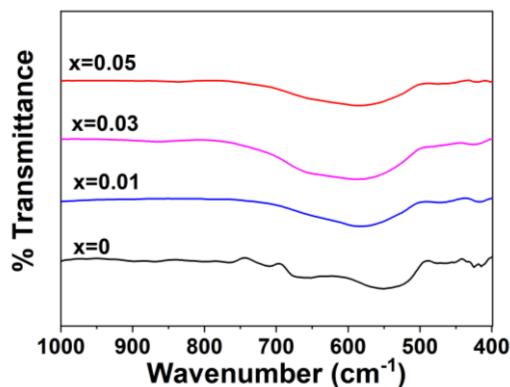
Bảng 1. Kích thước tinh thể (r), dải hấp thụ đặc trưng trong phổ FT-IR của liên kết M-O ở hốc tứ diện (ν_1) và hốc bát diện (ν_2) của các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$)

Stt	Mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	r (nm)	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})
1	$x=0$	29,4	551,6	424,3
2	$x=0,01$	26,9	582,5	474,5
3	$x=0,03$	25,5	590,2	482,2
4	$x=0,05$	24,7	584,4	474,4

Phổ EDX của vật liệu CoFe_2O_4 và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (Hình 3) cho thấy, đều xuất hiện các pic đặc trưng của Co, Fe, O và Nd đối với



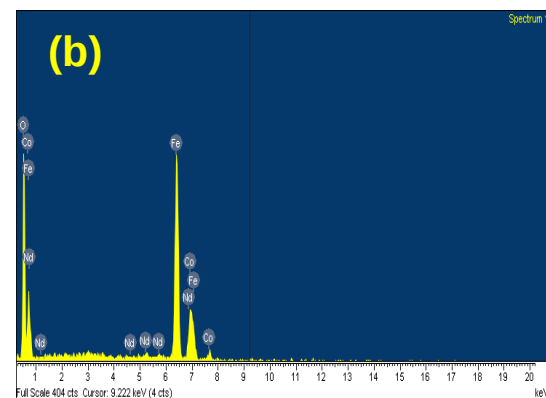
do bán kính của ion Nd^{3+} (0,98 Å) lớn hơn nhiều so với của ion Fe^{3+} (0,65Å) và Co^{2+} (0,78Å) làm cho sự xâm nhập vào mạng không thuận lợi. Điều này đã hạn chế sự phát triển của hạt ferit nên kích thước tinh thể giảm [9,10]. Hiện tượng này cũng được quan sát trong trường hợp pha tạp ion La^{3+} vào CoFe_2O_4 [2,7].



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

0,01 ÷ 0,05) đều cao hơn so với mẫu CoFe_2O_4 tinh khiết (Bảng 1). Theo tác giả [7,10], do bán kính ion của Nd^{3+} lớn hơn của Fe^{3+} nên có sự chuyển dịch của ion Fe^{3+} về phía O^{2-} làm giảm độ dài liên kết, do đó gây ra sự tăng số sóng.

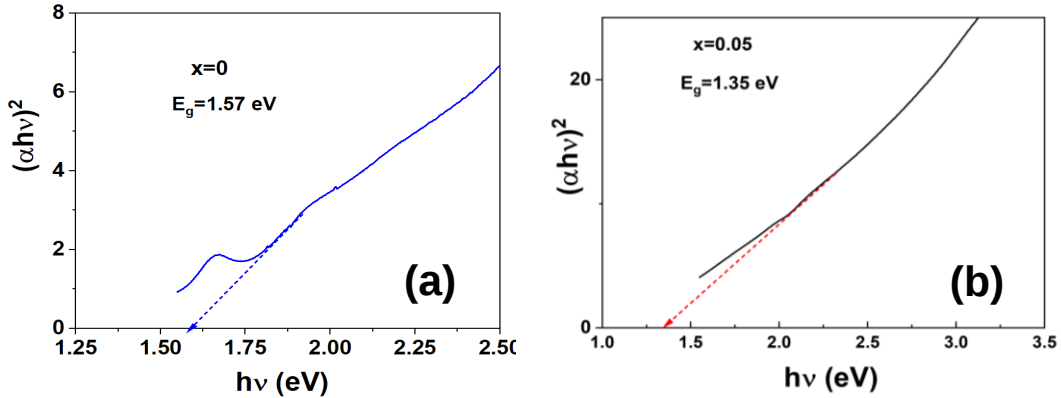
mẫu $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$. Ngoài ra, không xuất hiện các pic đặc trưng của các nguyên tố khác, chứng tỏ các mẫu thu được là tinh khiết.



Hình 3. Phổ EDX của vật liệu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ với $x = 0$ (a) và $x = 0,05$ (b)

Giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu được xác định bằng phương trình Wood-Tauc, được đưa ra ở Hình 4. Kết quả cho thấy, giá trị năng lượng vùng cấm của mẫu $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ là 1,35 eV, nhỏ hơn so với của mẫu CoFe_2O_4 tinh khiết (1,57 eV). Điều này chứng tỏ rằng, sự pha tạp ion Nd^{3+} đã ảnh hưởng đến năng lượng vùng cấm của CoFe_2O_4 . Tác giả [2,6,8] cho rằng, khi pha tạp các ion đất hiếm (Re^{3+}) có bán kính ion lớn hơn bán kính của ion Fe^{3+} làm xuất hiện

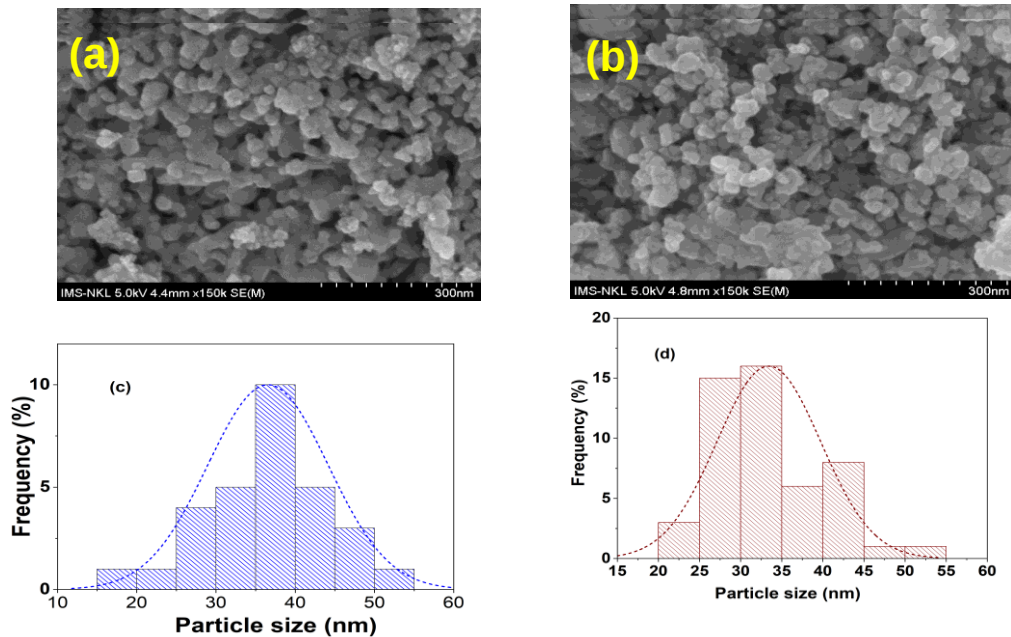
tương tác giữa ion Fe^{3+} và ion Re^{3+} , gây ra sự biến dạng mạng tinh thể ferit. Do tương tác của ion Re^{3+} với các ion Co^{2+} , Fe^{3+} tạo ra các trạng thái năng lượng 4f-3d có năng lượng thấp hơn. Vì vậy giá trị năng lượng vùng cấm của mẫu CoFe_2O_4 giảm khi hàm lượng của ion Nd^{3+} tăng. Nhận định này cũng được tác giả [7] đưa ra khi nghiên cứu ảnh hưởng của ion La^{3+} đến tính chất của CoFe_2O_4 .



Hình 4. Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha hv)^2$ vào năng lượng photon ánh sáng hấp thụ hv của các mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ với $x = 0$ và $x = 0,05$

Ảnh hiển vi điện tử quét SEM (Hình 5) của mẫu CoFe_2O_4 và $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ khi nung ở 500°C cho thấy, các hạt nano thu được đều có dạng hình đa giác, kích thước khá đồng đều. Kích thước hạt

trung bình của mẫu $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ khoảng 25-35 nm, nhỏ hơn so với mẫu CoFe_2O_4 tinh khiết (35-40 nm). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả tính toán từ giản đồ XRD.

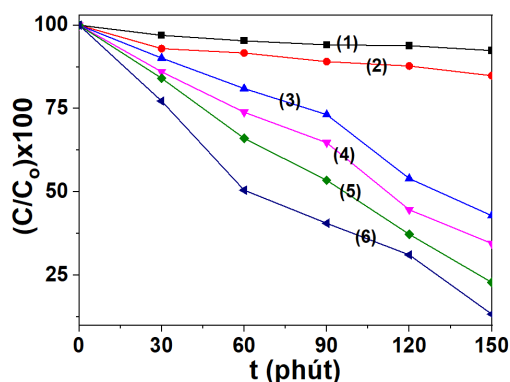
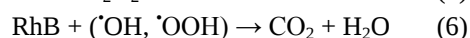
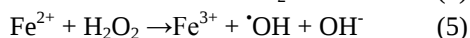
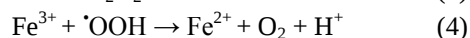
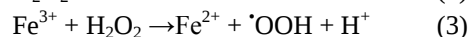
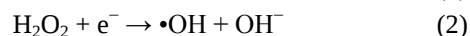


Hình 5. Ảnh SEM và sự phân bố kích thước hạt của vật liệu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ với $x = 0$ (a,c) và $x = 0,05$ (b,d)

3.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy Rhodamin B của các mẫu

Đồ thị $(C/C_0) \times 100$ theo thời gian t (phút) của dung dịch RhB trong các điều kiện khác nhau được đưa ra ở Hình 6. Kết quả cho thấy, H_2O_2 cũng có khả năng phân hủy RhB, sau 150 phút, hiệu suất phân hủy RhB đạt 6,33 %. Khi chỉ có mặt vật liệu $CoFe_2O_4$ và được chiếu sáng thì hiệu suất phân hủy RhB đạt 22,69 % sau 150 phút. Với sự có mặt đồng thời của H_2O_2 và $CoFe_2O_4$ thì 57,11% RhB bị phân hủy khi được chiếu sáng. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, khi trong hệ có mặt đồng thời ferit, H_2O_2 và chiếu sáng, ngoài phản ứng quang xúc tác

thông thường còn có phản ứng Fenton dị thể [1]. Các ion Fe(III) trên bề mặt của ferit phản ứng với H_2O_2 tạo ra các gốc peroxide và hydroxyl có tính oxi hóa mạnh. Các gốc này oxi hóa phân hủy các hợp chất hữu cơ như rhodamine B, methylene blue,...tạo thành sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O . Cơ chế phản ứng được mô tả ở các phương trình (1) ÷ (6).



Hình 6. Đồ thị $(C/C_0) \times 100$ theo thời gian chiếu sáng khi có mặt: H_2O_2 (1), $CoFe_2O_4$ (2), $H_2O_2 + CoNd_xFe_{2-x}O_4$ với $x=0$ (3), $x=0,01$ (4), $x=0,03$ (5), $x=0,05$ (6)

Khi lượng ion Nd^{3+} trong các mẫu $CoFe_2O_4$ tăng, hiệu suất phân hủy RhB của các vật liệu tăng từ 57,11% đến 86,66% sau 150 phút chiếu sáng. Như vậy, hoạt tính quang xúc tác của các mẫu $CoFe_2O_4$ pha tạp Nd^{3+} được tăng cường. Theo tác giả [10], mặc dù các ion Nd^{3+} không tham gia vào quá trình Photon-Fenton nhưng sự có mặt của chúng trong mạng tinh thể ferit đã làm giảm khả năng tái tổ hợp của electron và lỗ trống. Ngoài ra, sự giảm năng lượng vùng cấm và kích thước hạt của các mẫu coban ferit khi pha tạp Nd^{3+} cũng góp phần tăng hoạt tính quang xúc tác.

Từ kết quả thu được, chúng tôi xây dựng đồ thị biểu diễn đại lượng $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian. Kết quả cho thấy, sự phụ thuộc $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian khi có mặt vật liệu mẫu $CoNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0 \div 0,05$) tuân theo phương trình đường thẳng với hệ số hồi qui khá cao. Điều này chứng tỏ phản ứng phân hủy RhB trên xúc tác mẫu

$CoNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0 \div 0,05$) tuân theo phương trình động học bậc 1. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của một số tác giả [4,6,8]. Hằng số tốc độ phản ứng bậc 1 với sự có mặt của H_2O_2 và các mẫu $CoNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0 \div 0,05$) tăng từ $6,2 \cdot 10^{-3}$ đến $13,4 \cdot 10^{-3}$ phút⁻¹ sau 150 phút chiếu sáng.

Tính ổn định và khả năng tái sử dụng là một trong những yếu tố quan trọng nhất đối với bất kỳ hệ chất xúc tác nào. Ưu điểm của hệ xúc tác ferit là nhờ có từ tính nên có thể dễ dàng tách ra khỏi hỗn hợp sau phản ứng bằng cách sử dụng nam châm bên ngoài. Khả năng tái sử dụng của các mẫu vật liệu $CoNd_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0 \div 0,05$) được thử nghiệm trong 4 chu kì. Kết quả cho thấy, hiệu suất phân hủy RhB giảm không nhiều sau 4 chu kì (5-8%). Điều này cho thấy, các hệ xúc tác ferit có độ ổn định cao và có thể ứng dụng xử lý các mẫu nước thải dệt nhuộm trong thực tế.

4. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp thành công nano spinel $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) bằng phương pháp đốt cháy dung dịch với chất nền ure. Khi nung ở 500°C , các mẫu đều thu được đơn pha spinel, có dạng hình đa giác, kích thước khá đồng đều. Đã xác định được sự có mặt của các nguyên tố Co, Fe, Nd, O trong mẫu $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0,05$). Đã xác định được năng lượng vùng cấm của mẫu $\text{CoNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ nhỏ hơn so với của mẫu CoFe_2O_4 .

- Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi được chiếu sáng với sự có mặt H_2O_2 và $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$), hiệu suất phân hủy RhB tăng dần khi lượng ion Nd^{3+} pha tạp trong mẫu tăng. Phản ứng phân hủy RhB trên các mẫu xúc tác $\text{CoNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,05$) tuân theo phương trình động học bậc 1.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Erik Casbeer, Virender K. Sharma, Xiang-Zhong Li, (2012). Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Separation and Purification Technology*, **87**(18), 1-14.
- [2] Fabricio Ravanallo Mariosi, Janio Venturini, Alexandre da Cas Viegas, Carlos Perez Bergmann, (2020). Lanthanum-doped spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles for environmental applications. *Ceramics International*, **46**(3), 2772-2779.
- [3] Kebede Keterew Kefeni, Bhekile B. Mamba, (2020). Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. *Sustainable Materials and Technologies*, **23**(4), e00140.
- [4] M. Sundararajana, V. Sailajab, L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, (2017). Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: Kinetics and mechanism. *Ceramics International*, **43**(1), 540-548.
- [5] M.A. Almessiere, Y. Slimani, A.D. Korkmaz, N. Taskhandi, M. Sertkol, A. Baykal, Sagar E. Shirsath, İ. Ercan, B. Özçelik, (2019). Sonochemical synthesis of Eu^{3+} substituted CoFe_2O_4 nanoparticles and their structural, optical and magnetic properties, *Ultrasonics Sonochemistry*, **58**, 104621.
- [6] Loan T. T. Nguyen, Hang T. T. Nguyen, Thieng H. Le, Lan T. H. Nguyen, Hai Q. Nguyen, Thanh T. H. Pham, Nguyen D. Bui, Ngan T. K. Tran, Duyen Thi Cam Nguyen, Tan Van Lam, and Thuan Van Tran, (2021). Enhanced Photocatalytic Activity of Spherical Nd^{3+} Substituted ZnFe_2O_4 Nanoparticles. *Materials*, **14**(8), 2054.
- [7] Nguyễn Thị Tổ Loan, Đào Thị Thu Hoài, Nguyễn Quang Hải, Nguyễn Thị Thúy Hằng, (2020). Tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác phân hủy metylen xanh của nano spinel CoFe_2O_4 pha tạp La^{3+} . *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **25**(2), 7-13.
- [8] Nguyen Thi To Loan, Nguyen Thi Hien Lan, Nguyen Thi Thuy Hang, Nguyen Quang Hai, Duong Thi Tu Anh, Vu Thi Hau, Lam Van Tan and Thuan Van Tran, (2019). CoFe_2O_4 Nanomaterials: Effect of Annealing Temperature on Characterization, Magnetic, Photocatalytic, and Photo-Fenton Properties. *Processes*, **7**(12), 885.
- [9] Patil, S.B, Naik, H.B, Nagaraju, G, Viswanath, R. and Rashmi, S.K, (2017). Synthesis of visible light active Gd^{3+} -substituted ZnFe_2O_4 nanoparticles for photocatalytic and antibacterial activities. *The European Physical Journal Plus*, **132**(8), 328.
- [10] Rimi Sharma, S. Bansal and Sonal Singhal, (2016). Augmenting the catalytic activity of CoFe_2O_4 by substituting rare earth cations into the spinel structure. *RSC Advances*, **6**(75), 71676-71691.
- [11] Sharareh Mirzaee, Yashar Azizian-Kalandaragh, Parisa Rahimzadeh, (2020). Modified co-precipitation process effects on the structural and magnetic properties of Mn-doped nickel ferrite nanoparticles. *Solid State Sciences*, **99**, 106052.
- [12] S.M. Masoudpanah, S.A. Seyyed Ebrahimi, M. Derakhshani, S.M. Mirkazemi, (2014). Structure and magnetic properties of La substituted ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **370**, 122-126.
- [13] Yuanyuan Zhang, Yue Chen, Qiangwei Kou, Zhe Wang, Donglai Han, Yantao Sun, Jinghai Yang, Yang Liu, Lili Yang, (2018). Effects of Nd concentration on structural and magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, **29**(5), 3665-3671.