



## Tổng hợp và tính chất xúc tác quang của vật liệu composite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ graphene oxit biến tính bởi nitơ

### Synthesis and photocatalytic activities of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nitrogen-doped graphene oxide composite

Đỗ Thị Phương Hoàng<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thúy<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Hà<sup>1</sup>, Trần Thị Hồng Điệp<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Minh<sup>1</sup>, Nguyễn Hoàng Anh<sup>2</sup>, Lê Thị Thanh Thúy<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Thắng<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Vương Hoàn<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup>Viện Hóa học, Viện hàn lâm KH&CN Việt Nam

\*Email: [nguyenthivuonghoan@qnu.edu.vn](mailto:nguyenthivuonghoan@qnu.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 02/4/2020

Accepted: 30/6/2020

**Keywords:** Ferrite, Graphene oxide, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-doped GO composites

#### ABSTRACT

In this work, the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-doped GO composites were successfully synthesized by the hydrothermal method. The structure, chemical compositions, the presence of functional groups, surface morphology, and magnetic properties of the obtained composites were investigated by X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The experimental results show that nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles with the size of about 9-20 nm are dispersed evenly on the GO surface denatured by nitrogen. The saturation magnetization of composite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N is 39,32 emu/g. Photocatalytic activities of the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-doped GO composites have been evaluated through the photodegradation of the methyl blue (MB) under the irradiation of a tungsten filament lamp 75 W - 220 V, using a UV filter. MB photodegradation efficiency reaches 98% after 240 minutes of illumination. The NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-doped GO photocatalysts are recovered under the utilization of an external magnetic field and can be reused. After 3 times of reuse, MB photodegradation efficiency reaches over 87%.

#### Giới thiệu chung

Sự ra đời và phát triển không ngừng của khoa học vật liệu nano đã mang lại nhiều thành tựu to lớn trong các lĩnh vực của khoa học công nghệ, nó luôn mở ra những hướng đi mới và các cách tiếp cận khác nhau để giải quyết các vấn đề cấp thiết hiện nay. Một trong các vấn đề mang tính toàn cầu đang phải đối mặt đó là sự thiếu hụt năng lượng, ô nhiễm môi trường và sự biến đổi khí hậu. Việc tìm ra các giải pháp để kiểm soát

và xử lý môi trường được cộng đồng các nhà khoa học quan tâm. Đã có nhiều nghiên cứu chế tạo các hệ vật liệu mới ứng dụng để xử lý các chất ô nhiễm môi trường được công bố. Trong số các phương pháp được áp dụng như hấp phụ, màng lọc, xử lý sinh học và một số phương pháp phổ biến khác, phương pháp quang xúc tác nhận được sự quan tâm đặc biệt do hiệu quả xử lý cao, nhất là trong việc xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ, các hợp chất màu khó phân hủy trong môi trường nước [1-4].

Hướng nghiên cứu dùng chất xúc tác quang để xử lý các hợp chất hữu cơ trong môi trường phát triển mạnh mẽ, các nhà khoa học không chỉ tập trung nghiên cứu cải thiện hoạt tính các hệ quang xúc tác có thể hoạt động tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy mà còn quan tâm đến khả năng thu hồi, tái sử dụng của các hệ vật liệu này.

Từ lâu vật liệu ferrite spinel  $MFe_2O_4$  nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học do có nhiều đặc tính nổi bật như có kích thước nanomet, diện tích bề mặt lớn, siêu thuận từ, có độ bão hòa từ cao và dễ thu hồi bằng cách sử dụng từ trường cho dung dịch sau phản ứng..., mang lại hiệu quả kinh tế và khả năng ứng dụng thực tế cao. Tuy nhiên, để nâng cao hơn nữa hiệu quả ứng dụng của hệ vật liệu này nhằm xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong môi trường nước, vật liệu tổ hợp  $MFe_2O_4$  trên vật liệu nền có diện tích bề mặt lớn được quan tâm. Việc kết hợp giữa  $MFe_2O_4$  và graphen cũng như vật liệu trên cơ sở graphen biến tính tạo ra vật liệu mới với nhiều tính năng đã và đang được nghiên cứu sâu rộng. Đã có nhiều công bố ứng dụng các vật liệu này trong xử lý môi trường, xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ môi trường nước [5-14], xử lý các kim loại nặng độc hại [16,17] hiệu quả và dễ dàng thu hồi, tái sử dụng. Ai.L, và cộng sự [18] đã chỉ ra rằng, các hợp chất hữu cơ có thể được hấp phụ trên các hạt nano hay vật liệu cấu trúc nano thông qua những tương tác xếp chồng  $\pi$ - $\pi$  giữa các gốc thơm của chất hữu cơ và các vùng liên hợp  $\pi$  mở rộng trong cấu trúc graphene; Tương tác cation -  $\pi$ , tương tác này bị chi phối bởi sự phân cực cation, lực tĩnh điện giữa các cation và cấu trúc điện tử aromatic giàu electron  $\pi$ . Nhiều nhóm nghiên cứu đã kết hợp một số phương pháp oxi hóa nâng cao (AOPs) để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ cho kết quả rất khả quan. Fu et al. [19] đã nghiên cứu phản ứng xúc tác quang hóa trên vật liệu nanocomposite  $CoFe_2O_4/rGO$  (với 40 % of GO) nhằm xử lý thuốc nhuộm hoạt tính. Cơ chế của quá trình oxi hóa nâng cao (AOPs) là tạo ra các gốc tự do có hoạt tính cao, các gốc tự do  $\bullet OH$  phản ứng nhanh và không chọn lọc với hầu hết các hợp chất hữu cơ giàu gốc điện tích. Các kỹ thuật này có thể kết hợp với tia UV và các chất xúc tác khác nhau để tạo ra các gốc tự do  $\bullet OH$ . Phổ biến nhất là sử dụng các chất khử Fenton.

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp chất xúc tác  $NiFe_2O_4$ / graphen oxit biến tính bởi N và nghiên cứu cấu trúc của vật liệu tổng hợp được. Bước đầu nghiên cứu hoạt tính xúc tác quang của  $NiFe_2O_4/GO-N$  trong phản ứng phân hủy metylen xanh (MB) trong nước.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Graphit (Merck);  $NaNO_3$  (Merck); HCl (Merck);  $KMnO_4$  (99 %, Sigma-Aldrich);  $H_2SO_4$  (98%, Merck);  $H_2O_2$  (30%, Aldrich); NaOH (China); Axit ascorbic (Merck); Ure (Merck);  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck);  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Merck); Dung dịch  $NH_4OH$  (Merck);  $C_2H_5OH$  (Merck).

### Tổng hợp vật liệu

#### Tổng hợp graphen oxit, graphen oxit biến tính bởi N

Graphen oxit được tổng hợp theo phương pháp Hummers biến tính [20], theo quy trình sau:

Cho 1 gam graphit cacbon, 0,5g  $NaNO_3$  và 23mL  $H_2SO_4$  đậm đặc vào cốc thủy tinh chịu nhiệt, làm lạnh hỗn hợp ở (0-5 $^{\circ}C$ ) và khuấy đều trên máy khuấy từ. Nâng nhiệt độ lên 15 $^{\circ}C$  và cho từ từ từng lượng nhỏ kết hợp với khuấy đều liên tục 3g  $KMnO_4$ , sau đó nâng tiếp nhiệt độ đến 40 $^{\circ}C$ . Tiếp tục thêm 100mL nước cất và nâng nhiệt độ lên đến 98 $^{\circ}C$ , khuấy liên tục trong 1 giờ sau đó cho thêm 10mL  $H_2O_2$  30% vào hỗn hợp khuấy trong 1 giờ. Để nguội tự nhiên, lọc rửa sản phẩm nhiều lần bằng axit HCl 5%, sau đó rửa bằng nước cất.

Để thu được graphen oxit, sản phẩm graphit oxit thu được ở trên được tách lớp bằng kỹ thuật siêu âm với dung môi nước trong 1 giờ trên thiết bị siêu âm Elmasonic S 100 H có tần số siêu âm 37 kHz. Sản phẩm được sấy ở nhiệt độ 60 $^{\circ}C$  trong 12 giờ, thu được graphen oxit (GO) dạng bột khô màu nâu đen.

Graphen oxit biến tính bởi N được tổng hợp theo quy trình như sau:

Tương tự như tổng hợp GO, sau khi cho graphit cacbon,  $NaNO_3$  và  $H_2SO_4$  đậm đặc vào cốc thủy tinh chịu nhiệt, làm lạnh hỗn hợp ở (0-5 $^{\circ}C$ ) và khuấy đều trên máy khuấy từ, nâng nhiệt độ hỗn hợp lên 15 $^{\circ}C$  và cho từ từ từng lượng nhỏ kết hợp với khuấy đều liên tục  $KMnO_4$ . Tiếp đến cho một lượng xác định urea (0,5g) vào hỗn hợp, nâng nhiệt độ lên đến 40 $^{\circ}C$ . Tiếp tục thêm 100mL nước cất và nâng nhiệt độ lên đến 98 $^{\circ}C$ , khuấy liên tục trong 1 giờ sau đó cho thêm 10mL  $H_2O_2$  30% vào hỗn hợp khuấy tiếp trong 1 giờ. Để nguội tự nhiên, lọc rửa sản phẩm nhiều lần bằng axit HCl 5%, sau đó rửa bằng nước cất. Sản phẩm thu được, được tách lớp bằng kỹ thuật siêu âm với dung môi nước trong 1 giờ trên thiết bị siêu âm Elmasonic S 100 H có tần số siêu âm 37 kHz. Lọc, lấy sản phẩm rắn sấy ở nhiệt độ 60 $^{\circ}C$  trong 12 giờ, thu được graphen oxit biến tính, mẫu được kí hiệu là GO-N.

#### Tổng hợp $NiFe_2O_4$

Vật liệu  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình sau: Cho 3,232g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  và 1,164g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vào hỗn hợp chứa 50mL nước cất và 30mL etanol khuấy đều trong 60 phút. Thêm 15mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  vào hỗn hợp trên, khuấy tiếp 120 phút. Sau đó chuyển toàn bộ dung dịch vào bình Teflon, tiến hành thủy nhiệt  $180^\circ\text{C}$  trong 12 giờ. Lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất và etanol cho đến pH=7. Chất rắn thu được, được sấy ở  $60^\circ\text{C}$  trong 24 giờ, sau đó mẫu được nung ở  $450^\circ\text{C}$  trong 4 giờ trong dòng khí nitơ, thu được  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

*Tổng hợp composite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$  và  $\text{GO}$  biến tính bởi N ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO-N}$ )*

Composite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$  và  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO-N}$  tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt [15], quy trình được thực hiện như sau: Cho 0,3g  $\text{GO}/\text{GO-N}$  vào hỗn hợp chứa 50mL nước cất và 30mL etanol khuấy trên máy khuấy từ trong 10 phút. Rung siêu âm trong 1 giờ, được hỗn hợp 1. Cho tiếp hỗn hợp gồm 3,232g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  và 1,164g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  đã được hòa tan trong etanol vào hỗn hợp 1, lắc trên máy lắc trong 60 phút. Tiếp theo thêm 15mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  vào hỗn hợp trên, khuấy tiếp 120 phút. Sau đó chuyển toàn bộ dung dịch vào bình Teflon, tiến hành thủy nhiệt  $180^\circ\text{C}$  trong 12 giờ. Lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất và etanol cho đến pH=7. Sấy chất rắn ở  $60^\circ\text{C}$  trong 24 giờ, tiếp đến nung ở  $450^\circ\text{C}$  trong 4 giờ trong dòng khí nitơ, thu được  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$  và  $\text{GO}$  biến tính bởi N ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO-N}$ ).

### Phương pháp đặc trưng

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu được đo trên nhiễu xạ kế Bruker D8 Advance với ống phát tia X của Cu có bước sóng 8 ( $\text{CuK}\alpha$ ) = 1,5406 Å. Các hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được ghi trên JEOL JEM-2100F. Phổ tia X phân tán năng lượng, EDX được thực hiện trên thiết bị EDAX 9900 gắn với thiết bị SEM. Phổ FTIR đo trên máy JASCO (USA), FT/IR-4100. Tính chất từ của vật liệu được đo trên máy Micro Sense easy VSM 20130321-02, (AIST).

### Khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đánh giá hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu qua khả năng phân hủy MB dưới tác dụng của đèn sợi tóc 75 W – 220 V, có kính lọc tia UV.

Điều kiện thí nghiệm: Nồng độ ban đầu của MB: 20 mg/L, thể tích dung dịch: 100 mL, khối lượng xúc tác là 100mg. Hỗn hợp được khuấy liên tục 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ trước khi thực hiện phản ứng.

Dựa theo phương pháp đường chuẩn xác định nồng độ của MB còn lại sau phản ứng. Hiệu suất phân hủy MB được xác định bởi công thức:

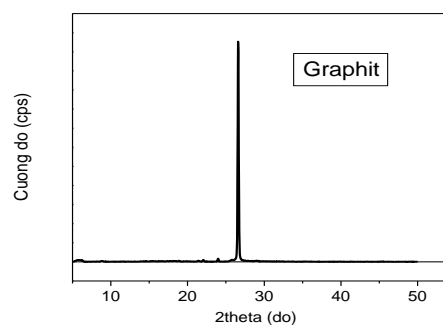
$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

Trong đó,  $C_0$ : nồng độ ban đầu của dung dịch MB (mg/L);  $C_t$ : nồng độ của dung dịch MB sau các khoảng thời gian t (mg/L).

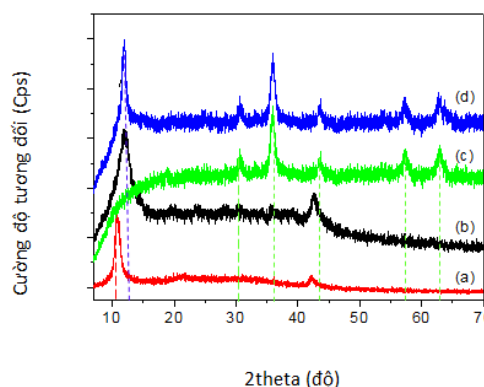
## Kết quả và thảo luận

### Đặc trưng vật liệu

Cấu trúc của vật liệu tổng hợp được xác định theo phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kết quả được trình bày ở Hình 1, 2.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của graphit



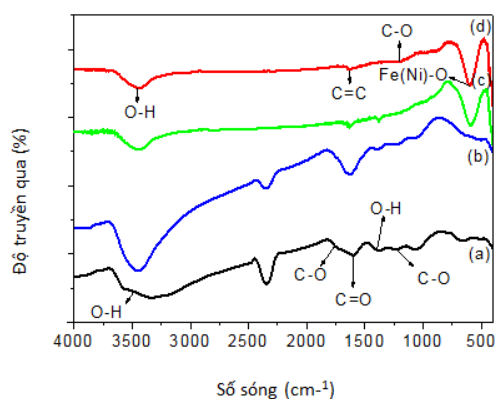
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của GO (a), GO-N (b),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (c) và  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO-N}$  (d)

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X của graphit (Hình 1); GO, GO-N,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO-N}$  (Hình 2, tương ứng với các kí hiệu a-b-c-d) nhận thấy rằng có sự thay đổi rõ rệt về cấu trúc giữa vật liệu ban đầu, graphit và vật liệu thu được graphen oxit sau khi oxy hóa graphit với các tác nhân oxy hóa mạnh. Pic nhiễu xạ (002) đặc trưng của graphit xuất hiện ở góc  $2\theta = 26,3^\circ$  (Hình 1), sau khi oxy hóa với các tác nhân oxy hóa mạnh, pic đặc trưng của graphit ở  $2\theta$  tại  $26,3^\circ$  đã thấp đi và thay vào đó là sự

xuất hiện của pic ở  $2\theta$  bằng  $11^\circ$  (Hình 2a) đặc trưng cho vật liệu GO. Sự dịch chuyển này là do có sự chen các nhóm chức chứa oxi hoạt động  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-C=O$ ... vào khoảng không gian giữa các lớp của graphit, dẫn đến cấu trúc của của vật liệu graphit ban đầu bị biến đổi [21, 22]. Đối với GO-N (Hình 2b) vẫn giữ được cấu trúc của vật liệu GO.

Vật liệu ferrite,  $NiFe_2O_4$  (Hình 2c) xuất hiện các pic đặc trưng với các nhiễu xạ (220); (311); (400); (511) và (440) tương ứng với các góc  $2\theta = 30,6; 35,58; 43,51; 57,5$  và  $63,13$  (theo thẻ chuẩn JCPDS 86-2267) [7, 23]. Đối với composite  $NiFe_2O_4/GO-N$ , pic đặc trưng của GO cũng vẫn xuất hiện nhưng bị chuyển dịch về phía góc lớn hơn, góc  $2\theta \approx 13^\circ$  với cường độ cao sắc nhọn đồng thời cũng xuất hiện các pic ứng với các mặt nhiễu xạ (220); (311); (400); (511) và (440) đặc trưng của vật liệu ferrite  $NiFe_2O_4$ . Bên cạnh những nội dung thảo luận trên, quan sát hình 2b và 2d có thể thấy, độ rộng chân pic ở góc nhiễu xạ  $2\theta \approx 13^\circ$  của  $NiFe_2O_4/GO-N$  hẹp hơn GO-N, điều này cho thấy, vật liệu composite  $NiFe_2O_4/GO-N$  vẫn giữ được cấu trúc của GO-N nhưng khoảng cách giữa các lớp được cho là sẽ giảm do một phần  $NiFe_2O_4$  phân tán trên bề mặt GO-N [24].

Để có thông tin về sự có mặt của các nhóm chức trong các mẫu vật liệu tổng hợp, phổ FT-IR được sử dụng, hình 3.

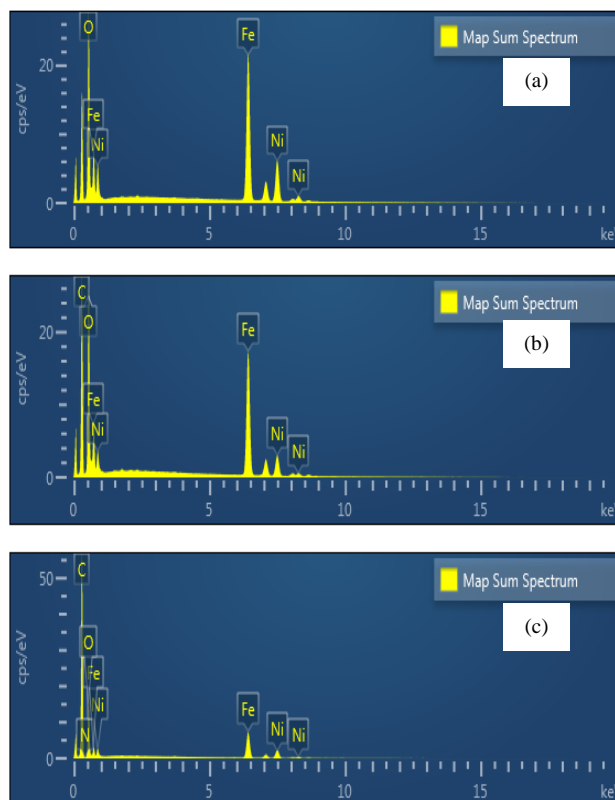


Hình 3: Phổ FT-IR của GO (a), GO-N (b),  $NiFe_2O_4$  (c) và  $NiFe_2O_4/GO-N$  (d)

Quan sát phổ FT-IR của các mẫu vật liệu cho thấy có sự xuất hiện các pic đặc trưng các nhóm chức chứa oxi trong GO như nhóm hydroxyl ( $-OH$ ) trong khoảng  $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ , nhóm  $C=O$  ( $-COOH$ ) ở  $1607\text{ cm}^{-1}$ , nhóm  $C-O$  có 2 pic ở  $1636\text{ cm}^{-1}$  và  $1700\text{ cm}^{-1}$ , nhóm chức epoxy ( $C-O-C$ ) ở  $1104\text{ cm}^{-1}$  xuất hiện trên phổ đồ [7, 25]. Đối với  $NiFe_2O_4$  (c) và  $NiFe_2O_4/GO-N$  (d) có sự xuất hiện pic ở vùng bước sóng  $500-1000\text{ cm}^{-1}$  đặc

trung cho sự tồn tại của các liên kết  $Ni-O$  [26]. Liên kết  $Fe(Ni)-O$  được hình thành do lực hút tĩnh điện giữa các nhóm chức ( $COOH$ ,  $COH$ ,  $C-O-C$ ) trên bề mặt GO-N với ion  $Ni^{2+}$  và ion  $Fe^{3+}$  [27].

Sự có mặt của các nguyên tố và thành phần của chúng có trong các mẫu nghiên cứu xác định dựa vào kết quả đo phổ tia X tán xạ năng lượng (EDX), được trình bày ở hình 4 và bảng 1.



Hình 4: Phổ EDX của các vật liệu  $NiFe_2O_4$  (a),  $NiFe_2O_4/GO$  (b) và  $NiFe_2O_4/GO-N$  (c)

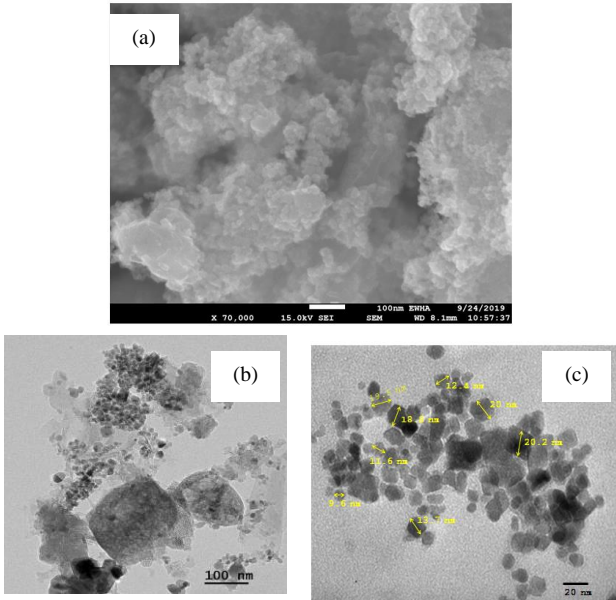
Bảng 1: Thành phần nguyên tố của các vật liệu  $NiFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4/GO$  và  $NiFe_2O_4/GO-N$

Nguyên tố	$NiFe_2O_4$	$NiFe_2O_4/GO$	$NiFe_2O_4/GO-N$
	% nguyên tử		
C	0,00	59,47	61,02
O	54,45	31,54	32,21
Fe	30,57	5,96	3,98
Ni	14,98	3,03	2,05
N	0,00	0,00	0,74
<b>Tổng</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Nhìn chung trong các mẫu nghiên cứu, thành phần nguyên tử của các nguyên tố có khác nhau, khi phân tán  $NiFe_2O_4$  trên GO hay GO-N phần trăm nguyên tử của Fe và Ni trong hai mẫu này đều giảm nhưng tỉ lệ mol của  $Fe^{3+}: Ni^{2+}$  vẫn luôn đúng tỉ lệ hợp thức, xấp xỉ là 2:1. Phần trăm nguyên tử C và O trong mẫu

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N cao hơn so với mẫu NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO và có xuất hiện N với 0,74% nguyên tử. Tất cả các mẫu đều không có mặt tạp chất.

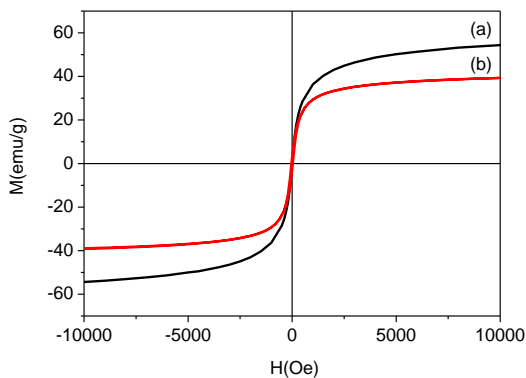
Hình thái học bề mặt và cấu trúc của vật liệu NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N được xác định dựa vào ảnh chụp hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được đưa ra ở hình 5.



Hình 5: Ảnh SEM (a) và TEM (b và c) của vật liệu NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N

Quan sát ảnh hiển vi điện tử quét (SEM, hình 5a) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM, hình 5b và 5c) của NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N nhận thấy các hạt nano NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dạng cubic phân tán khá đồng đều trên bề mặt GO-N với kích thước dao động trong khoảng 9-20nm.

Như đã trình bày, một trong các tính chất quan trọng của vật liệu NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N đó là từ tính của chúng. Để khẳng định rằng vật liệu tổng hợp được có từ tính, chúng tôi tiến hành đo mẫu vật liệu trên từ kế mẫu rung (VSM), kết quả thể hiện trên hình 6.



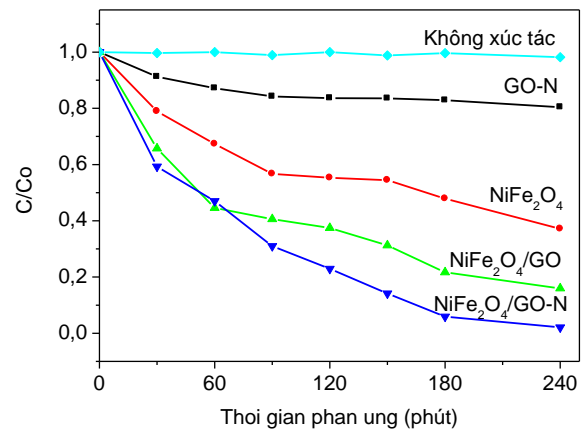
Hình 6: Đường cong từ trễ của NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a),

### NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N (b)

Kết quả khảo sát cho thấy, đường cong từ trễ của NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và composite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N có dạng chữ S, vật liệu có tính chất siêu thuận từ với lực kháng từ nhỏ (bằng 0). Độ từ bão hòa của vật liệu NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là 54,38 emu/g, với composite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N độ từ hóa bão hòa là 39,32 emu/g. Kết quả này phù hợp với các tài liệu đã công bố [28, 29]. Giá trị độ từ hóa bão hòa cao, do vậy các vật liệu này có thể dễ dàng tách ra khỏi dung dịch nước dưới tác dụng của từ trường ngoài [30].

### Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu trong phản ứng phân hủy MB

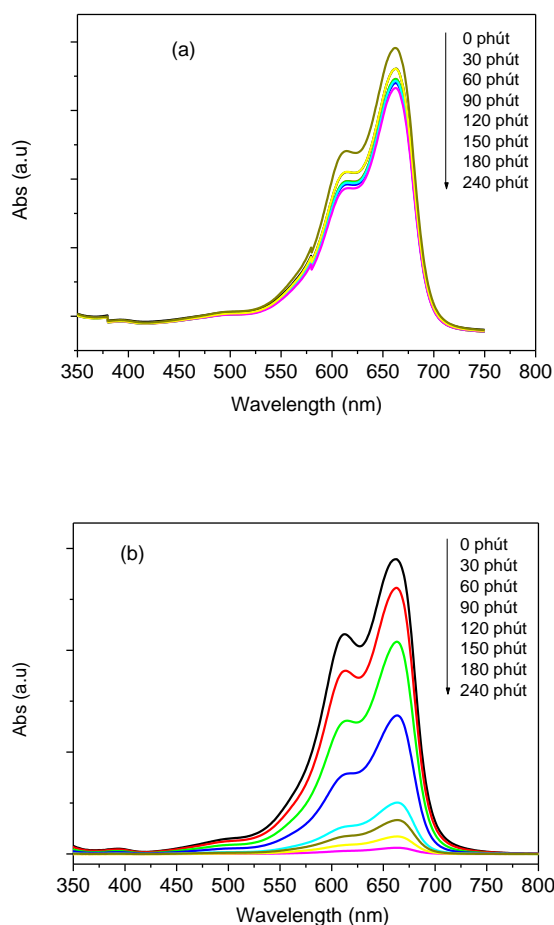
Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác quang của các mẫu nghiên cứu trong phản ứng phân hủy MB được thể hiện ở hình 7.



Hình 7: Sự giảm nồng độ MB theo thời gian của phản ứng

Có thể nhận thấy, khi không có xúc tác sự giảm nồng độ dung dịch MB theo thời gian phản ứng là không đáng kể, sản phẩm của quá trình phân hủy MB được thể hiện ở hình 8a. Còn đối với các composite, sự giảm nồng độ dung dịch MB theo thời gian phản ứng khá rõ mà đặc biệt là NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N. So với từng vật liệu thành phần, GO-N cũng như NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sự giảm nồng độ MB đối với xúc tác NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N khá mạnh. Hiệu suất phân hủy MB của xúc tác NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N sau 240 phút đạt trên 98%, trong khi đó với GO-N chỉ đạt khoảng 20% và NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đạt 63% (tính từ hình 7). Kết quả này cho thấy rõ sự tăng cường khả năng hiệp trợ giữa vật liệu NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và GO-N mang lại hiệu quả xử lý MB cao hơn so với từng vật liệu riêng rẽ. Cũng từ hình 7 cho thấy, đối với composite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO khả năng phân hủy MB cũng khá cao, đạt 84% sau 240 phút chiếu sáng. Như vậy có thể thấy rằng, vật liệu NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> khi phân tán lên bề mặt GO cũng như GO biến tính bởi N

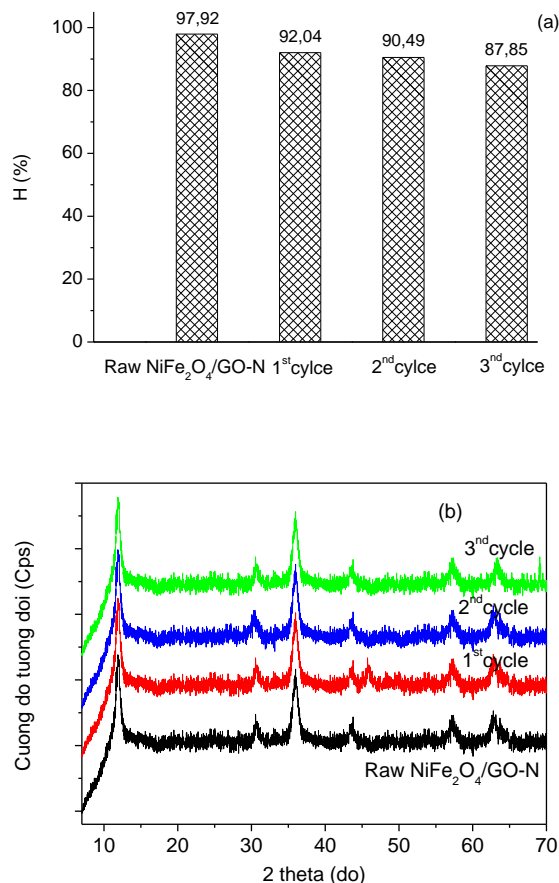
(GO-N) đều có hoạt tính xúc tác quang cao, tuy nhiên hiệu suất phân hủy MB trên xúc tác NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N cao hơn so với xúc tác NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO. Kết quả này có thể được cho là do việc biến tính GO bởi một số phi kim trong vật liệu bán dẫn, ở đây là N có thể xem là chất định hướng cấu trúc, tăng cường các nhóm chức phân cực trong cấu trúc do đó có thể ảnh hưởng đáng kể năng lượng vùng cấm, tác động đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu trong quá trình xử lý các hợp chất màu hữu cơ [31, 32]. MB bị phân hủy gần như hoàn toàn, pic mang màu của MB hầu như không quan sát thấy trên phổ đồ, hình 8b.



Hình 8: Phổ UV-Vis của sản phẩm quá trình phân hủy MB khi không có xúc tác (a) và khi có xúc tác NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N (b) ở các thời điểm khác nhau

Một trong những vấn đề quan tâm của vật liệu xúc tác đó là khả năng thu hồi và tái sử dụng vật liệu. Thật vậy, xúc tác NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N sau khi thực hiện quá trình phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến được thu hồi dưới tác dụng của từ trường ngoài. Sau đó tách, ly tâm và giữ lại phần rắn. Rửa chất rắn tách được nhiều lần bằng ethanol, sau đó rửa lại bằng nước cất. Mẫu được sấy khô ở 80°C trong 12 giờ, sau đó lại tiếp tục sử

dụng. Lặp lại quy trình trên 3 lần, điều kiện tiến hành phản ứng như lần đầu. Kết quả sau 3 lần tái sử dụng, hoạt tính xúc tác quang của composite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N vẫn khá cao, hiệu suất chuyển hóa MB đều trên 87%, thể hiện rõ khi quan sát hình 9a. Sau 3 lần tái sử dụng cấu trúc và thành phần pha của xúc tác vẫn được duy trì, kết quả này được chỉ ra trên giản đồ nhiễu xạ tia X, hình 9b.



Hình 9: Hiệu suất phân hủy MB của xúc tác NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N (a); Giản đồ XRD của xúc tác NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N sau 3 lần tái sử dụng (b) sau 240 phút chiếu sáng

### Kết luận

Nghiên cứu này đã tổng hợp được xúc tác nano-composite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N bằng phương pháp thủy nhiệt. Các kết quả đặc trưng vật liệu cho thấy các hạt nano ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phân tán khá đều trên bề mặt GO-N với kích thước trong khoảng từ 9-20nm. Composite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N có độ từ bão hòa là 39,32 emu/g.

Hoạt tính xúc tác quang của composite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-N đã được nghiên cứu qua phản ứng phân hủy MB trong nước. Hiệu suất phân hủy MB đạt 98% sau 240 phút



phản ứng. Xúc tác không những có hoạt tính cao mà còn bền trong điều kiện nghiên cứu. Dưới tác dụng của từ trường ngoài xúc tác có khả năng thu hồi và tái sử dụng. Sau 3 lần tái sử dụng, hiệu suất phân hủy MB đạt trên 87%, cấu trúc và thành phần pha của xúc tác vẫn được duy trì như ban đầu. Vật liệu nghiên cứu đáp ứng tốt yêu cầu của chất xúc tác quang từ tính, một phần từ tính với chức năng tách, thu hồi nhờ sử dụng một từ trường ngoài và phần thứ hai là chất hoạt động với chức năng xúc tác quang.

### Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài Cấp bộ, mã số: B2019-DQN.562-03. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Bộ giáo dục và đào tạo.

### Tài liệu tham khảo

1. Bahadur Shah Zafar Marg, Nano Materials. Edited by D. Chakavorty Indian National Science Academy, 47, (2001) 47-68.
2. O. M. Alfano, D. Bahnemann, A. E. Cassano, R. Dillert, and R. Goslich, "Photocatalysis in water environments using artificial and solar light," *Catalysis Today*, vol. 58, no. 2-3, (2000) 199–230. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00252-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00252-2)
3. Zhang Y., Tang Z.-R., Fu X., Xu Y.J., *ACS Nano*, 4, (2010) 7303. <https://doi.org/10.1021/nn1024219>
4. Hongwei M., Jianfeng S., Shi. M., Lu X., Zhiqiang L., Long Y., Li N., Mingxin Y., *Appl. Catal. B: Environl.* 121-122, (2012) 198–205.
5. Bai S, Shen X, Zhong X, Liu Y, Zhu G, Xu X, Chen K, *Carbon*, 50, (2012) 2337–2346. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.057>
6. Lixia W., Jiangchen L. et al. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline  $MFe_2O_4$  (M=Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites, *Chemical Engineering Journal* 181 -182, (2012) 72-79. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.088>
7. Suresh, A. Prakash, D. Bahadur, The role of reduced graphene oxide on the electrochemical activity of  $MFe_2O_4$  (M = Fe, Co, Ni and Zn) nanohybrids, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.034>
8. Wu X, Wang W, Li F, Khaimanov S, Tsidieva N, Lahoubi M, *Appl. Surf. Sci.* 389, (2016) 1003–1011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.053>
9. Y. Fu and X. Wang, Magnetically Separable  $ZnFe_2O_4$ -Graphene Catalyst and its High Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, (2011) 7210–7218. <https://doi.org/10.1021/ie200162a>
10. Y. Fu, Q. Chen, M. He, Y. Wan, X. Sun, H. Xia and X. Wang, Copper Ferrite-Graphene Hybrid: A Multifunctional Heteroarchitecture for Photocatalysis and Energy Storage, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, (2012) 11700–11709. <https://doi.org/10.1021/ie301347j>
11. Y. Fang, R. Wang, G. Jiang, H. Jin, Y. Wang, X. Sun, Wang and T. Wang,  $CuO/TiO_2$  nanocrystals grown on graphene as visible-light responsive photocatalytic hybrid materials, *Bull. Mater. Sci.* 35, (2012) 495-499. <https://www.ias.ac.in/article/fulltext/boms/035/04/0495-0499>
12. Y. Hou, X. Li, Q. Zhao and G. Chen,  $ZnFe_2O_4$  multi-porous microbricks/graphene hybrid photocatalyst: Facile synthesis, improved activity and photocatalytic mechanism, *Appl. Catal. B*, 142–143, (2012) 80 – 88. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.062>
13. L. Sun, R. Shao, L.T. and Z. Chen, Synthesis of  $ZnFe_2O_4/ZnO$  nanocomposites immobilized on graphene with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation, *J. Alloys Compd.* 564, (2013) 55–62. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.02.147>
14. S. V Kumar, N. Huang, N. Yusoff and H. Lim, High performance magnetically separable graphene/zinc oxide nanocomposite, *Mater. Lett.* 93, (2013) 411–414. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.089>
15. X. J. Zhang, G. S. Wang, W. Q. Cao, Y. Z. Wei, J. F. Liang, Lin Guo and M. S. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, (2014) 7471-7478. <https://doi.org/10.1021/am500862g>
16. Lingamdinne LP, Choi Y-L, Kim I-S, Chang Y-Y, Koduru JR, Yang J-K, *RSC Adv.*, 6, (2016)73776–73789.
17. Penke YK, Anantharaman G, Ramkumar J, Kar KK. *RSC Adv.*, 6, (2016) 55608–55617. <https://doi.org/10.1039/c6ra06332b>
18. Ai L, Zhang C, Chen Z. *J. Hazard. Mater.*; 192(3) (2011) 1515–1524. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.068>
19. Fu Y, Chen H, Sun X, Wang X. *Appl. Catal. B*, (2012) 111–112:280–287. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.009>
20. W.S. Hummers Jr., R. E. Offerman. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, (1958) 1339-1339. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017>
21. V. S. Channu, R. Bobba, and R. Holze, "Graphite and graphene oxide electrodes for lithium ion batteries," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 436, (2013) 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.06.018>

22. N. T. V. Hoan, N. T. A. Thu, H. Van Duc, N. D. Cuong, D. Q. Khieu, and V. Vo, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite: Synthesis and Its Application for Toxic Metal Ion Removal, *Journal of Chemistry*, Vol. 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/2418172>
23. Oscar F. Odio and Edilso Reguera, Nanostructured Spinel Ferrites: Synthesis, Functionalization, Nanomagnetism and Environmental Applications, <http://dx.doi.org/10.5772/67513>
24. Maryam Kiani, Jie Zhang, Jinlong Fan, Haowei Yang, Gang Wang, Jinwei Chen, and Ruilin Wang, Spinel nickel ferrite nanoparticles supported on nitrogen doped graphene as efficient electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells, *Mater. Express*, Vol. 7, No. 4, (2017) 261-272. <https://doi.org/10.1166/mex.2017.1376>
25. P. Ramesh Kumar, Enhanced properties of porous CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide composites with alginate binders for Li-ion battery applications, *New J. Chem*, 38, (2014) 3654-3361. <https://doi.org/10.1039/c4nj00419a>
26. Xiaojun Guo, Fast degradation of Acid Orange II by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a magnetic S-modified CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 1-11 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.039>
27. Dafeng Zhang, Xipeng Pu, Yanyan Gao, Changhua Su, Hong Li, Huaiyong Li, Wenxian Hang, One-step combustion synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid materials for photodegradation of methylene blue, *Materials Letters*, 113, (2013) 179-181. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.088>
28. S.T. Xing, Z.C. Zhou, Z.C. Ma, Y.S. Wu. Characterization and reactivity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeMnOx core/shell nanoparticles for methylene blue discoloration with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B: Environ.*, 107, (2011) 386-392. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.002>
29. Feng, J., J. Mao, XiaogangWen, M. Tu, "Ultrasonic assisted in situ synthesis and characterization of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, (2011) 9093-9097. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2011.06.053>
30. Xinhua Xu et al., Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) assembled on magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ graphene for Chromium (VI) removal from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 417, (2014) 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.044>
31. R. Liu, H.S. Wu, R Yeh, C.Y. Lee, Synthesis and bactericidal ability of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> prepared by coprecipitation method, *International Journal off photoenergy*, (2012) 1-7. <https://doi.org/10.1155/2012/640487>
32. Y. Cong, F. Cheng, J. Zang, M. Anpo, Carbon and Nitrogen-codoped TiO<sub>2</sub> with high visible light photocatalytic activity, *Chem. Letter*, 35 (7), (2006) 800-801. <https://doi.org/10.1246/cl.2006.800>