

CATEGORY		Page
1-	<b>Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass</b> - <i>Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Bui Thi Thuy Linh, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son</i>	1
2-	<b>Effect of synthesis conditions on methylene blue adsorption capacity of electrochemically prepared graphene</b> - <i>Pham Van Hao, Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Van Dang</i>	9
3-	<b>Study on the preparation of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and the treatment capacity of 2-chloroethyl ethyl sulfide on the surface of sensitive equipment and components</b> - <i>Hoang Kim Hue, Le Van Long, Hoang Thanh Thai, Le Minh Thao</i>	15
4-	<b>Synthesis of TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue</b> - <i>Dang Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Thanh Tu</i>	21
5-	<b>Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst</b> - <i>Huynh Minh Thuan, Nguyen Sura, Nguyen Thi Kim Ngan, Nguyen Manh Huan, Do Pham Noa Uy, Nguyen Anh Thu Hang, Nguyen Cong Danh, Nguyen Huu Luong, Nguyen Cat Tien</i>	27
6-	<b>Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed</b> - <i>Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Kim Nuong, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son</i>	31
7-	<b>Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity</b> - <i>Nguyen Van Kim, Huynh Thi Minh Thanh</i>	40
8-	<b>Preparation and optimization of the composition of novel nZVI/(Fe-Mn) binary oxide/bentonite adsorbent for removal of reactive yellow 145 dye (RY-145) from aqueous solution</b> - <i>Pham Thi Thanh Huyen, Nguyen Binh Duong, Quan Thi Thu Trang, Phan Thi Ngoc Bich, Pham Van Lam</i>	45
9-	<b>Photocatalytic activities of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method</b> - <i>Nguyen Ngoc Minh, Le Thi Cam Nhung, Truong Cong Duc, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Van Thang, Dinh Quang Khieu, Nguyen Thi Vuong Hoan</i>	52
10-	<b>Synthesis of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructure via hydrothermal method</b> - <i>Nguyen Le My Linh, Do Mai Nguyen</i>	58
11-	<b>Synthesis and application of Fe-BTC nanocomposites as highly efficient photocatalysts in the dye degradation</b> - <i>Nguyen Ba Manh, Vu Anh Tuan, Le Ha Giang</i>	63
12-	<b>A theoretical study on the influence of non-metal (B, C, N, O, F) doping on the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</b> - <i>Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha</i>	69
13-	<b>Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite</b> - <i>Nguyen Duc Vu Quyen, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin, Ho Van Minh Hai, Bui Thi Hoang Diem, Dang Do, Ho Thi Thuy Dung</i>	75
14-	<b>Adsorption PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ion in aqueous solution using ZnO nanomaterials fabricated by electrochemical method</b> - <i>Pham Huong Quynh, Luong Thi Anh, Luu Thi Liu, Ha Nam Phuong, Nguyen Phuong Chi, Nguyen Thanh Trung, Phung Thi Oanh</i>	82
15-	<b>Fischer-Tropsch synthesis over Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate</b> - <i>Do Pham Noa Uy, Nguyen Manh Huan, Hoang Van Loc, Luc Minh Chien, Nguyen Thi Chau Giang, Truong Van Nhan, Phan Minh Quoc Bonh, Nguyen Huu Luong, Huynh Minh Thuan</i>	88
16-	<b>Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation</b> - <i>Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vu Thi Thanh Tuyen, Vu Vien</i>	94
17-	<b>Synthesis nanocomposite TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of phenol and methylene blue (MB)</b> - <i>Nguyen Thi Hai Yen, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Minh Thao</i>	101
18-	<b>Study on the synthesis of porphyrin-modified copper ferrite as photocatalyst for treatment of MB organic dye in aqueous media</b> - <i>Tran Van Chinh, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Hoai Phuong, Mai Huu Thuan, Tran Van Khanh, Dinh The Dung, Nguyen Thi Hong Phuong, Tran Dai Lam, Lo Duc Duong</i>	107
19-	<b>Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral Cu<sub>2</sub>O nanoparticles</b> - <i>Nguyen Thi Tuyet Mai, Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Lan, Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Kim Nga, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Nguyen Cong Tu, Trinh Xuan Anh, Truong Thi May, Luu Thi Lan Anh</i>	112
20-	<b>Studying effect of temperature on to formation and red congo absorption ability of copper oxide</b> - <i>Nguyen Thi Lan, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Luu Thi Lan Anh</i>	118





## Tính chất xúc tác quang của vật liệu $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /n-doping graphen oxit tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt

### Photocatalytic activities of $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method

Nguyễn Ngọc Minh<sup>1</sup>, Lê Thị Cẩm Nhung<sup>1</sup>, Trương Công Đức<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Liễu<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Thắng<sup>1</sup>, Đinh Quang Khiếu<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Vương Hoàn<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

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

#### ARTICLE INFO

Received: 21/8/2020

Accepted: 20/9/2020

**Keywords:** Graphene oxide,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ / N-doping GO composites, Photocatalysts, Hydrothermal method

#### ABSTRACT

The  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /N-doped GO composites were successfully synthesized by the hydrothermal method from graphene oxide GO, urea, iron nitrat, and niken nitrat. GO was synthesized by a modified Hummers' method. The obtained composites exhibited photocatalytic activities for methylene blue degradation (MB) under visible light irradiation. MB photodegradation efficiency reaches 98% after 240 minutes of illumination. The  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /N-doped GO (NF/GO-N) was of better photocatalytic than that of the NF and GO-N. A kinetic model was proposed by the combination of classical Langmuir-Hinshelwood kinetic model, the experimental data fit well the proposed model.

#### Giới thiệu chung

Hiện nay hành tinh chúng ta đang phải đối mặt với nhiều hiểm họa như sự biến đổi khí hậu, thiếu hụt năng lượng, ô nhiễm môi trường và mất cân bằng sinh thái. Trong số đó, ô nhiễm môi trường nước bởi các hợp chất hữu cơ độc hại khó phân hủy là một trong những vấn đề nhận được sự quan tâm của cộng đồng các nhà khoa học trên thế giới cũng như trong nước. Đã có nhiều giải pháp xử lý tiên tiến được áp dụng nhằm xử lý các chất hữu cơ độc hại trong các nguồn nước ô nhiễm. Trong phương pháp oxi hóa tiên tiến, xúc tác quang hóa dị thể sử dụng các vật liệu xúc tác quang được coi là có triển vọng trong việc xử lý nước thải chứa chất hữu cơ ô nhiễm do những ưu điểm chính của nó như có tính kinh tế, vận hành đơn giản, sử dụng nguồn ánh sáng mặt trời - một nguồn năng lượng bền vững, làm nguồn kích thích có quá trình

quang xúc tác phân hủy các hợp hữu cơ ô nhiễm và có khả năng tái sử dụng cao. Công nghệ quang xúc tác nhờ ánh sáng mặt trời là một công nghệ tiên tiến, ít tốn kém, thân thiện với môi trường, và có thể ứng dụng rộng rãi hơn nhiều so với công nghệ sử dụng tia cực tím. Do tính hấp dẫn của công nghệ xử lý nước thải bằng phản ứng xúc tác quang hóa, nhiều nhóm nghiên cứu đã đẩy mạnh hoạt động này để kiểm soát ô nhiễm môi trường nước.

Hướng nghiên cứu dùng chất xúc tác quang để xử lý các hợp chất hữu cơ trong môi trường phát triển mạnh mẽ, các nghiên cứu 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. Các công bố gần đây đã chỉ ra rằng, vật liệu xúc tác quang từ tính mang lại hiệu quả cao trong việc xử

lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước, đặc biệt trong việc tách, thu hồi xúc tác. Các chất này đảm bảo được một phần từ tính với chức năng tách nhờ sử dụng một từ trường ngoài và phần thứ hai là chất hoạt động với chức năng xúc tác quang.

Từ lâu vật liệu ferrite spinel  $MFe_2O_4$  nhận được sự quan tâm 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, tiến hành tổ hợp  $MFe_2O_4$  trên vật liệu nền có diện tích bề mặt lớn. 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, xử lý các kim loại nặng độc hại [1- 14].

Công bố trước đây của nhóm nghiên cứu, chúng tôi [15] đã tổng hợp xúc tác  $NiFe_2O_4$ / N-doped GO và bước đầu nghiên cứu tính chất xúc tác quang của vật liệu qua phản ứng phân hủy metylen xanh (MB) trong môi trường nước. Trong công trình này tiếp tục khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu  $NiFe_2O_4$ / N-doped GO và nghiên cứu động học phản ứng phân hủy MB.

## 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); Urea (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 [16], theo quy trình sau:

Cho 1 gam graphit cacbon, 0,5 gam  $NaNO_3$  và 23 mL  $H_2SO_4$  đậm đặc vào cốc thủy tinh chịu nhiệt, làm lạnh hỗn hợp ở (0-5 °C) và khuấy đều trên máy khuấy từ. Nâng nhiệt độ lên 15 °C và cho từ từ từng lượng nhỏ kết hợp với khuấy đều liên tục 3 gam  $KMnO_4$ , sau đó nâng tiếp nhiệt độ đến 40 °C. Tiếp tục thêm 100 mL nước cất và nâng nhiệt độ lên đến 98 °C, khuấy liên tục trong 1 giờ sau đó cho thêm 10 mL  $H_2O_2$  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 °C trong 12 giờ, thu được graphen oxit (GO) dạng bột 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 °C) và khuấy đều trên máy khuấy từ, nâng nhiệt độ hỗn hợp lên 15 °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 (tỉ lệ khối lượng của GO : ure là 1 : 30) vào hỗn hợp, nâng nhiệt độ lên đến 40 °C. Tiếp tục thêm 100 mL nước cất và nâng nhiệt độ lên đến 98 °C, khuấy liên tục trong 1 giờ sau đó cho thêm 10 mL  $H_2O_2$  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, lọc tách chất rắn, sấy ở nhiệt độ 60 °C trong 12 giờ, thu được graphen oxit biến tính, mẫu được kí hiệu là GO-N.

#### Tổng hợp $NiFe_2O_4$

Vật liệu  $NiFe_2O_4$  tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình sau: Cho 3,232 gam  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  và 1,164 gam  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  vào hỗn hợp chứa 50 mL nước cất và 30mL etanol khuấy đều trong 60 phút. Thêm 15 mL  $NH_4OH$  vào hỗn hợp trên, khuấy tiếp 120 phút. Sau đó chuyển toàn bộ dung dịch vào bình Teflon, tiến hành thủy nhiệt ở 180 °C trong 12 giờ. Chất rắn được tách ra bằng nam châm, lọc rửa chất rắn nhiều lần bằng nước cất và etanol cho đến pH=7. Sấy chất rắn thu ở 60 °C trong 24 giờ, sau đó mẫu được nung ở 450°C trong 4 giờ, thu được  $NiFe_2O_4$ . Mẫu kí hiệu: NF

#### Tổng hợp composite $NiFe_2O_4$ / GO và GO biến tính bởi N

Composite  $NiFe_2O_4$ / GO (NF/GO) và  $NiFe_2O_4$ / GO-N (NF/GO-N) tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt [17], quy trình được thực hiện như sau: Cho 500 mg GO/ GO-N vào hỗn hợp chứa 50mL nước cất và 30 mL etanol khuấy trên máy khuấy từ trong 10 phút. Rung siêu âm trong 1 giờ, được hỗn hợp 1. Cho tiếp hỗn hợp gồm 3,232 gam  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  và 1,164 gam

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  đã được hòa tan trong etanol vào hỗn hợp 1, lắc trên máy lắc trong 60 phút. Tiếp theo thêm 15 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  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. Chất rắn được tách ra bằng nam châm, lọc rửa chất rắn 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. Mẫu thu được ký hiệu: NF/GO và NF/GO-N.

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

Trong nghiên cứu này, 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. Nồng độ của MB trước và sau phản ứng được xác định bằng phương pháp trắc quang. Phổ hấp thụ UV-Vis được đo tại bước sóng 663 nm, trên thiết bị UV-Vis CE-2011.

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

Sau khi đạt cân bằng hấp phụ, hỗn hợp phản ứng được lắc đều trên máy lắc ngang dưới sự chiếu xạ của đèn sợi tóc (75 W – 220 V), có kính lọc tia UV trong khoảng thời gian 240 phút. Sau những khoảng thời gian xác định, lấy 10 mL hỗn hợp phản ứng cho vào ống đựng mẫu, dùng một tờ trường ngoài (thỏi nam châm) để tách chất xúc tác ra khỏi hỗn hợp. Lấy phần nước lọc đi xác định nồng độ của MB. 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:

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

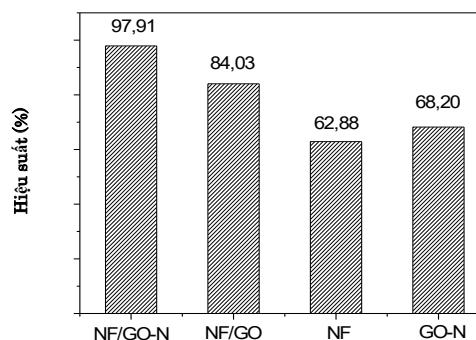
Trong đó,  $C_0$ : nồng độ ban đầu của dung dịch MB (mg/L);  $C_t$ : nồng độ của dung dịch MB sau các khoảng thời gian t (mg/L).

Nghiên cứu động học phản ứng:

Để có thông tin về động học của phản ứng xúc tác quang hóa trên vật liệu composite NF/GO-N, mô hình Langmuir-Hinshelwood được áp dụng. Dựa vào mối quan hệ  $\ln(C_0/C)$  theo thời gian phản ứng (t), xây dựng đồ thị biểu diễn phụ thuộc  $\ln(C_0/C)$  – thời gian (t). Giá trị hằng số tốc độ phản ứng, k tìm được từ phương trình đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc của  $\ln(C_0/C)$  theo thời gian.

### Kết quả và thảo luận

Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác quang của composite NF/GO-N trong quá trình phân hủy MB được thể hiện ở hình 1. Ở đây có sự so sánh hoạt tính xúc tác của từng chất hợp phần riêng rẽ là NF, GO-N với composite NF/GO và NF/GO-N.



Hình 1. Hiệu suất phân hủy MB trên các xúc tác

(Điều kiện phản ứng: Nồng độ ban đầu của MB là 20 mg/L, thể tích dung dịch: 100 mL, lượng chất xúc tác là 100 mg, nhiệt độ  $30^\circ\text{C}$ , đèn sợi tóc 75 W – 220 V, thời gian chiếu sáng: 240 phút)

Kết quả thu được cho thấy hiệu suất phân hủy quang xúc tác của các composite NF/GO và NF/GO-N sau 240 phút đều cao hơn từng chất hợp phần riêng rẽ NF, GO-N. Hiệu suất phân hủy MB của composite NF/GO-N đạt 97,91%, với NF/GO là 87% trong khi đó NF 62,88% và GO-N là 68,2%, trong điều kiện nghiên cứu. Hoạt tính xúc tác của NF/GO-N được cải thiện rõ rệt trong điều kiện khảo sát được cho là do độ linh động electron rất cao của GO-N, khi các  $e_{CB}^-$  của NF vừa chuyển lên vùng dẫn được GO-N bắt lấy và lập tức di chuyển cực nhanh trên bề mặt GO-N, khả năng tái tổ hợp với  $h_{VB}^+$  trên bề mặt NF thấp,  $h_{VB}^+$  tồn tại độc lập gần như nguyên vẹn, tạo điều kiện thuận lợi cho  $h_{VB}^+$  sản sinh gốc tự do  $\bullet\text{OH}$ . Khi đó giảm được sự tái tổ hợp của các lỗ trống và các điện tử, kích thích làm tăng  $h_{VB}^+$ ,  $\bullet\text{OH}$  và do đó tăng cường hoạt động xúc tác quang [18]. Mặt khác có thể thấy rằng hiệu quả phân hủy MB của các composite cao hơn so với từng hợp phần riêng lẻ, điều này có thể được cho là do khi NF biến tính bằng cách tạo composite với GO-N có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn năng lượng vùng cấm

có thể đóng vai trò như nguồn sản sinh electron và lỗ trống, còn NF đóng vai trò là nơi tích tụ, hạn chế tái kết hợp của các electron và lỗ trống được sinh ra bởi hợp phần biến tính và cung cấp thể phù hợp để các electron quang sinh có thể dễ dàng phản ứng với các phân tử oxy thành  $\bullet\text{O}_2^-$ , làm tăng hiệu suất phân hủy quang xúc tác. Các tác nhân quyết định chính đến quá trình phản ứng quang xúc tác sẽ được nghiên cứu và tiếp tục công bố ở các công trình sau.

Hướng biến tính vật liệu bằng cách tạo composite với các chất có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn năng lượng vùng cấm của từng chất hợp phần riêng rẽ và có thể năng vùng dẫn cao hơn thế năng vùng dẫn của chúng... nhằm mở rộng vùng hoạt động, trong vùng ánh sáng khả kiến được nghiên cứu sâu, rộng.

Dựa vào kết quả phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis DRS), áp dụng phương trình Kubelka-Munk tiến hành xây dựng đồ thị biểu diễn  $[F(R)h]^2$  và năng lượng photon (hu), từ đó xác định được năng lượng vùng cấm của các mẫu. Kết quả được chỉ ra ở bảng 1.

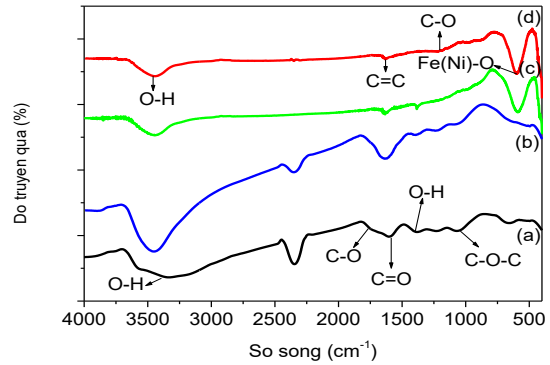
Bảng 1. Giá trị năng lượng vùng cấm của GO; GO-N; NF và NF/GO-N

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ): eV
NF	2,11
GO-N	2,03
NF/GO	2,0
NF/GO-N	1,98

Thật vậy, khi kết hợp NF với GO hay GO-N thì năng lượng vùng cấm của vật liệu composite thu được giảm đi so với vật liệu NF, GO-N. Với NF,  $E_g$  là 2,11; GO-N là 2,03, composite NF/GO là 2,0 và NF/GO-N là 1,98. Kết quả này phù hợp với các kết quả nghiên cứu khác đã được công bố [19-21]. Và do đó sẽ ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác quang của quá trình phân hủy MB của vật liệu.

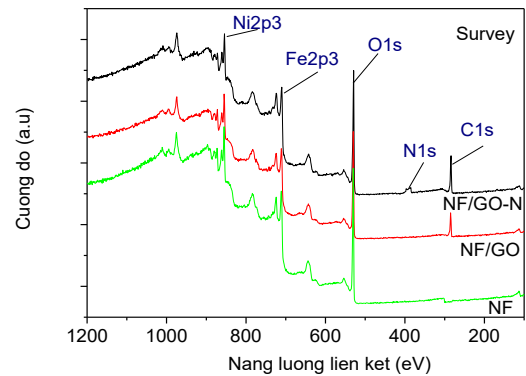
Hình 2, phổ FT-IR của NF, GO-N, NF/GO và NF/GO-N có xuất hiện các pic đặc trưng các nhóm chức chứa oxy trong GO-N như nhóm hydroxyl (-OH) trong khoảng 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$ , nhóm C=O (-COOH) ở 1607  $\text{cm}^{-1}$ ,

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 [2, 22]. Đối với NF (c) và NF/GO-N (d) có sự xuất hiện pic ở vùng bước sóng 500-1000  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho sự tồn tại của các liên kết Ni-O.



Hình 2. Phổ FT-IR của GO (a), GO-N (b), NF (c) và NF/GO-N (d)

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  $\text{Ni}^{2+}$  và ion  $\text{Fe}^{3+}$  [22, 23]. Sự hình thành liên kết Ni-O-C và liên kết Ni/Fe-O trong composite NF/GO-N được xác định dựa vào kết quả phân tích phổ XPS toàn phần (Hình 3, Bảng 2) và phổ XPS của O1s trong NF và NF/GO-N (Hình 4).



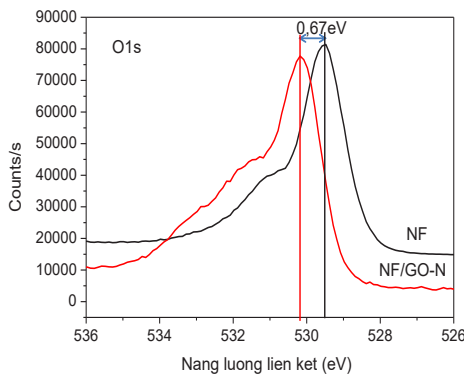
Hình 3. Phổ XPS của NF và composite NF/GO, NF/GO-N

Có thể thấy rằng, nguyên tử oxy trong các mẫu xúc tác khá cao. Sự có mặt của oxy hoạt động được cho là do trong GO có tồn tại nhiều nhóm chức như hydroxyl, carboxyl, epoxy... Hàm lượng sắt trong các mẫu giảm đáng kể, từ 25,07% nguyên tử ở mẫu NF, giảm còn 10,07% và 14,43% lần lượt đối với NF/GO và NF/GO-N. Trạng thái của Fe2p trong mẫu vật liệu NF/GO, NF/GO-N được xác định ứng với hai pic xuất hiện trong khoảng 710 eV và 724 eV (dạng tồn tại của Fe2p3/2 và Fe2p1/2), biểu thị sự tồn tại của cation  $\text{Fe}^{3+}$  [25].

Bảng 2. Thành phần nguyên tố trong các mẫu NF và composite NF/GO, NF/GO-N

Nguyên tố	Mẫu NF		Mẫu NF/GO		Mẫu NF/GO-N	
	E (eV)	% nguyên tử	E (eV)	% nguyên tử	E (eV)	% nguyên tử
C1s	-	-	284,58	63,25	284,48	35,98
Fe2p3/2	710,08	25,07	710,18	10,07	710,48	14,43
Fe2p1/2	723,78		724,08		723,98	
Ni2p3	854,51	12,62	854,44	4,93	854,28	7,06
O1s	529,54	62,31	529,55	21,75	530,21	41,89
N1s	-	-	-	-	399,34	0,64
Tổng cộng		100,00		100,00		100,00

Liên kết Ni/Fe-O trong composite được xác định từ phổ XPS của O1s trong NF và composite NF/GO-N (Hình 4).

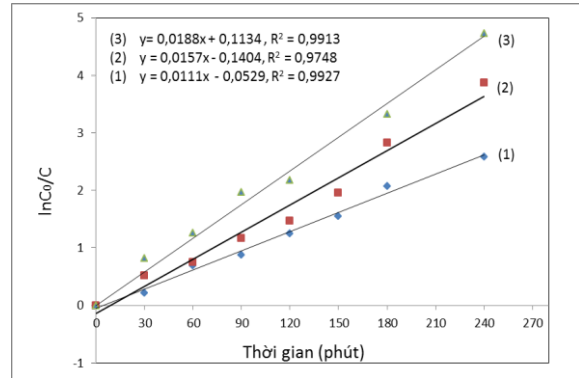


Hình 4. Phổ XPS của O1s trong NF và composite NF/GO-N

Có thể thấy rõ sự chênh lệch năng lượng liên kết của O1s giữa NF/GO-N và NF, sự chênh lệch đó vào khoảng 0,67 eV. Điều này được cho là do có sự thay thế oxit trong khung mạng để hình thành các liên kết Ni/Fe-O nên đã làm năng lượng O1s có sự dịch chuyển [26]. Như vậy trong composite NF/GO-N, ngoài sự tồn tại liên kết Ni-O-C giữa NF và GO-N còn có sự tồn tại liên kết Ni/Fe-O, kết quả này cũng được chỉ ra ở phổ FT-IR. Điều đó chứng tỏ rằng có sự tương tác điện tử giữa NF và GO - N do có sự thay đổi cấu trúc điện tử của các cấu tử hợp phần vật liệu composite.

Từ những kết quả thảo luận trên cho thấy rõ sự tăng cường khả năng hiệp trợ giữa vật liệu NF và GO-N mang lại hiệu quả xử lý MB cao hơn so với từng vật liệu riêng rẽ. Và cũng thấy hiệu quả của việc biến tính GO bởi N trong composite NF/GO-N.

Bên cạnh việc đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu composite NF/GO-N, nghiên cứu này còn đánh giá động học và xác định hằng số tốc độ của phản ứng. Mô hình Langmuir-Hinshelwood được áp dụng, dựa vào mối quan hệ  $\ln(C_0/C)$  - thời gian (t), xây dựng đồ thị biểu diễn phụ thuộc  $\ln(C_0/C)$  - t. Kết quả nghiên cứu được chỉ ra ở Hình 5 và Bảng 3.



Hình 5. Sự phụ thuộc  $\ln(C_0/C)$  vào thời gian chiếu sáng (phút) của xúc tác NF/GO-N ở các nồng độ 10 mg/L (1); 20 mg/L (2) và 40 mg/L (3)

Bảng 3. Hằng số tốc độ phản ứng theo mô hình Langmuir – Hinshelwood

Mẫu	k (phút <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
NF/GO-N (10)	0,0038	0,9927
NF/GO-N (20)	0,0045	0,9748
NF/GO-N (40)	0,0050	0,9913

Quá trình phân hủy MB trên xúc tác NF/GO-N tuân theo mô hình Langmuir – Hinshelwood, với hằng số tốc độ phản ứng trung bình là 0,00443phút<sup>-1</sup>.

### Kết luận

Vật liệu composite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-doping GO tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến, hiệu suất đạt 97,91% trong khi đó NF 62,88% và GO-N là 68,2% trong điều kiện nghiên cứu. Tác dụng hiệp trợ của hai thành phần NF và GO-N đã làm giảm khả năng tái tổ hợp giữa electron quang sinh và lỗ trống quang sinh, do đó tăng cường đáng kể hiệu suất phân hủy MB. Composite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-doping GO có năng lượng vùng cấm giảm so với các chất hợp phần. Động học quá trình phân hủy MB trên xúc tác NF/GO-N đã được nghiên cứu, phản ứng phân hủy MB tuân theo

theo mô hình Langmuir – Hinshelwood, với hằng số tốc độ phản ứng là 0,00443 phút<sup>-1</sup>.

### 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. S. Bai, X. Shen, X. Zhong, Y. Liu, G. Zhu, X. Xu Chen K, Carbon, 50 (2012) 2337–2346. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.057>.
2. W. Lixia, L. Jiangchen, et al. Chemical Engineering Journal 181 (2012) 72–79. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.10.088>.
3. S. Suresh, A. Prakash, D. Bahadur, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 448 (2018) 43–51 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.034>
4. X. Wu, W. Wang, F. Li, S. Khaimanov, N. Tsidaeva, M. Lahoubi, Appl. Surf. Sci, 389 (2016) 1003–1011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.053>
5. Y. Fu and X. Wang, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 7210–7218. <https://doi.org/10.1021/ie200162a>
6. Y. Fu, Q. Chen, M. He, Y. Wan, X. Sun, H. Xia and X. Wang, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 11700–11709. <https://doi.org/10.1021/ie301347j>
7. Y. Fang, R. Wang, G. Jiang, H. Jin, Y. Wang, X. Sun, Wang and T. Wang, Bull. Mater. Sci, 35 (2012) 495–499. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0338-y>
8. Y. Hou, X. Li, Q. Zhao and G. Chen, Appl. Catal, B, 142–143 (2012) 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.062>
9. L. Sun, R. Shao, L.T. and Z. Chen, J. Alloys Compd, 564 (2013) 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.147>
10. S. V Kumar, N. Huang, N. Yusoff and H. Lim, Mater. Lett, 93, 2013, 411–414. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.089>
11. L. Ai, C. Zhang, Z. Chen, J. Hazard, Mater. 192 (2011) 1515–1524. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.068>.
12. Fu Y, Chen H, Sun X, Wang X, Appl. Catal. B, 111–112 (2012) 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.009>
13. L.P. Lingamdinne, Y.L. Choi, I.S. Kim, Y.Y. Chang, J.R. Koduru, J.K. Yang, RSC Adv., 6 (2016) 73776–73789. <https://doi.org/10.1039/C6RA10134H>
14. Y.K. Penke, G. Anantharaman, J. Ramkumar, K.K. Kar, RSC Adv., 6 (2016) 55608–55617. <https://doi.org/10.1039/C6RA06332b>.
15. Đỗ Thị Phương Hoàng, Nguyễn Thị Thúy, Nguyễn Thị Hà, Trần Thị Hồng Điệp, Nguyễn Ngọc Minh, Nguyễn Hoàng Anh, Lê Thị Thanh Thúy, Nguyễn Văn Thắng, Nguyễn Thị Vương Hoàn, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ, 9 (2020).
16. W.S. Hummers Jr., R. E. Offerman, J.A. Chemical Society, 80 (1958) 1339–1339. <http://doi.org/10.1021/ja01539a017>
17. 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. <http://doi.org/10.1021/am500862g>.
18. R. Singh, M. Kumar, L. Tashi, H. Khajuria and H.N. Sheikh, Nanochemistry Research, 3 (2018) 149–159. <http://doi.org/10.22036/ncr.2018.02.004>.
19. M. M. Mokhtar, M.A. Mousa, M. Khairy and A.A. Amer, ACS Omega, 3 (2018) 1801–1814. <http://doi.org/10.1021/acsomega.7b01806>.
20. C. Suwanchawalit, and V. Somjit, Digest. J. Nanomater. Biostruc, 10 (2015) 769–777. [http://www.chalcogen.ro/769\\_SUWANCHAWALIT.pdf](http://www.chalcogen.ro/769_SUWANCHAWALIT.pdf)
21. L. Sun, R. Shao, L.T. and Z. Chen, J. Alloys Compd, 564 (2013) 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.147>
22. P. Ramesh Kumar, New J. Chem, 38 (2014) 3654–3361. <https://doi.org/10.1039/c4nj00419a>.
23. G. Xiaojun, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.039>.
24. Dafeng Zhang, Materials Letters, 113 (2013) 179–181. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.088>
25. Y. Fu, Q. Chen, M. He, Y. Wan, X. Sun, H. Xia and X. Wang, Ind. Eng. Chem. Res., 51 (2012) 11700–11709. <https://doi.org/10.1021/ie301347j>.
26. M. Kiani, J. Zhang, J. Fan, H. Yang, G. Wang, J. Chen, R. Wang, Mater. Express, 7 (2017) 261–272. <https://doi.org/10.1166/mex.2017.1376>