

## Nghiên cứu tổng hợp vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Graphen oxit dạng khử ứng dụng làm chất xúc tác quang

### Study on the synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Reduced graphene oxide material and its application as photocatalyst

Phạm Thị Lê Trâm\*, Nguyễn Thị Hà, Đỗ Thị Phương Hoàng, Nguyễn Minh Huy, Nguyễn Ngọc Minh, Diệp Thị Lan Phương, Trần Thị Thu Phương, Nguyễn Thị Nghĩa, Huỳnh Thị Minh Thành, Bùi Thị Ngọc Linh, Nguyễn Đức Thiện, Nguyễn Thị Vương Hoàn\*

Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

\*Email: [trampham22041997@gmail.com](mailto:trampham22041997@gmail.com), [nguyenthivuonghoan@qu.edu.vn](mailto:nguyenthivuonghoan@qu.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 15/8/2021

Accepted: 11/12/2021

Published: 20/12/2021

#### Keywword:

Ferrite; graphen oxit dạng khử; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Graphen oxit dạng khử; hoạt tính xúc tác quang.

#### ABSTRACT

In this study, the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Reduced graphene oxide composites were successfully synthesized by the co-precipitation method combined with mixed phase mixture. The obtained results from characterization methods such as XRD, SEM, FT-IR, EDX,... showed that the composite has a high structure and crystallinity, and spinel ferrite particles were dispersed fairly evenly onto reduced graphene oxide sheets as well as layers of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The existence of Co/Fe-O and Co-O-C bonds in materials was determined. The photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Reduced graphene oxide (GCN/CF-rGO) was estimated through the degradation of Tetracycline (TC) in aqueous solution. TC decomposition efficiency is up to 95% after 240 minutes of reaction and is higher than that of each component material. GCN/CF-rGO is a potential catalyst for effective application in TC decomposition reaction under visible light and has the ability to implement treatment in practice.

#### Giới thiệu chung

Trong thời gian gần đây graphen và vật liệu trên cơ sở graphen biến tính nhận được sự quan tâm nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực của khoa học công nghệ do chúng có nhiều tính chất đặc biệt như diện tích bề mặt lớn, rất bền ngay cả trong môi trường axit lẫn bazơ; độ bền cơ học cao; dẫn nhiệt, dẫn điện tốt; nhiều nhóm chức, đa dạng về cách chế tạo và nguyên liệu [1-7]. Với

những tính chất này, graphen và vật liệu trên cơ sở graphen biến tính được xem là một vật liệu nền lý tưởng thuận lợi để gắn các phần tử xúc tác nano oxit kim loại, vật liệu ferrite spinel MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> từ tính và nhiều đối tượng khác [7], [37-40].

Cũng như graphen, graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) được biết đến như một chất bán dẫn không kim loại dạng polime có cấu trúc lớp rất tiềm năng, ứng dụng hiệu quả trong nhiều lĩnh vực, trong đó phải kể đến

lĩnh vực xúc tác, đặc biệt là xúc tác quang hóa. Ưu điểm của vật liệu này là có năng lượng vùng cấm tương đối nhỏ (2,7 eV), khả năng chế tạo ở phạm vi rộng với quy mô công nghiệp, giá thành rẻ và không độc [8-10]. Tuy nhiên, nhược điểm của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là quá trình tái kết hợp các electron - lỗ trống quang sinh xảy ra mạnh dẫn đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu bị hạn chế. Để khắc phục nhược điểm này có thể biến tính g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng cách pha tạp bởi một số phi kim trong cấu trúc mạng hoặc gắn thêm kim loại hay oxit kim loại ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>O, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lên bề mặt g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ hoặc lai ghép g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> với một chất bán dẫn khác ứng dụng trong xử lý môi trường đã được thực hiện [18-21, 36]. Nghiên cứu gần đây của nhóm tác giả S. Shanavas và cộng sự [22] đã cho thấy khả năng xúc tác quang hóa tuyệt vời của hệ vật liệu lai tổ hợp 2D/3D/2D (rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) trong việc xử lý kháng sinh rất hiệu quả. Với cấu trúc 2D độc đáo của graphen oxit dạng khử (rGO), do có chứa một số nhóm chức hoạt động mà đặc biệt là các gốc chứa oxy hoạt động trên bề mặt khi đó sẽ tăng cường khả năng tương tác với các hợp chất hữu cơ/vô cơ khác để tạo thành nanocomposites lai [18,22,23,41,42].

Sự hình thành vật liệu lai ghép với mục đích là làm giảm khả năng tái tổ hợp của electron quang sinh, tăng khả năng quang xúc tác của vật liệu. Các vật liệu composite được tạo thành khi lai ghép giữa một chất bán dẫn với một chất bán dẫn khác có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn năng lượng vùng cấm của nó và có thể năng vùng dẫn cao hơn thì đều có đỉnh và bờ hấp thụ ánh sáng trên phổ hấp thụ UV-Vis nằm trong vùng khả kiến, do đó, hiệu quả phân hủy các hợp chất hữu cơ ô nhiễm của chúng cao hơn nhiều so với từng hợp phần riêng lẻ [21], [24-25].

Từ lâu vật liệu ferrite MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có cấu trúc spinel đã nhận được sự quan tâm nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như lưu trữ từ mật độ cao, dẫn thuốc, cảm biến khí và đặc biệt trong lĩnh vực xúc tác – hấp phụ ứng dụng trong xử lý môi trường do có nhiều đặc tính nổi bật như có kích thước nanomet, diện tích bề mặt lớn, có tính chất thuận từ và có độ từ bão hòa cao... [11-16],[32]. Tuy nhiên, để nâng cao hơn nữa hiệu quả ứng dụng của vật liệu này trong lĩnh vực xúc tác – hấp phụ nhằm xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong môi trường nước, vật liệu tổ hợp MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trên vật liệu nền có diện tích bề mặt lớn được quan tâm nghiên cứu.

Trên cơ sở đó, nghiên cứu này tiến hành tổng hợp hệ vật liệu tổ hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Graphen oxit dạng khử, bước đầu nghiên cứu hoạt tính xúc tác quang của

vật liệu trong phản ứng phân hủy tetracycline (TC) trong môi trường nước.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Graphit (Merck); NaNO<sub>3</sub> (Merck); HCl (Merck); KMnO<sub>4</sub> (99 %, Sigma-Aldrich); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%, Merck); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, Aldrich); NaOH (China); Axit ascorbic (Merck); Ure (Merck); Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Merck); CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck); Dung dịch NH<sub>4</sub>OH (Merck); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Merck); Tetracycline (China).

### Tổng hợp vật liệu

#### Tổng hợp graphen, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphen

Graphen oxit được tổng hợp theo phương pháp Hummers biến tính [17] và [33] theo quy trình như sau: Cho 1 g graphit, 0,5 g NaNO<sub>3</sub> và 23 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 g KMnO<sub>4</sub>, 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% vào hỗn hợp khuấy tiếp trong 1 giờ. Để nguội, lọc rửa sản phẩm nhiều lần bằng axit HCl 5%, sau đó rửa bằng nước cất, sản phẩm thu được là graphit oxit.

Để thu được graphen oxit, tiến hành tách lớp graphit oxit bằng kỹ thuật siêu âm với dung môi nước trong 1 giờ trên thiết bị siêu âm Elmasonic S100 H có tần số siêu âm 37 kHz. Sản phẩm được sấy ở nhiệt độ 60 °C trong 12 giờ, thu được graphen oxit dạng bột màu nâu đen. Mẫu kí hiệu là GO.

Tổng hợp graphen oxit dạng khử (rGO) theo quy trình sau: Lấy 1 g GO cho vào 300 mL nước cất, rung siêu âm trong 1 giờ (có sục khí nitơ). Nâng nhiệt độ của hỗn hợp lên ở 80 °C sau đó cho 10 g axit ascorbic vào hỗn hợp và khuấy liên tục trong 20 phút, thu được dung dịch màu nâu đen. Lọc, rửa chất rắn thu được với etanol. Sấy mẫu trong chân không ở 80 °C trong 10 giờ, thu được rGO [33].

Tổng hợp vật liệu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cho Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O và Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O một lượng xác định vào hỗn hợp chứa nước cất và etanol khuấy đều trong 1 giờ. Thêm NH<sub>4</sub>OH vào hỗn hợp trên khuấy tiếp 2 giờ cho đến pH=10. Sau đó chuyển toàn bộ hỗn hợp vào bình

Teflon, thủy nhiệt 180 °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 °C, 4 giờ trong dòng khí nitơ [33]. Sản phẩm thu được kí hiệu là CF.

Tổng hợp vật liệu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO: Chuẩn bị hỗn hợp chứa nước cất, etanol và m gam rGO khuấy đều trong 10 phút. Rung siêu âm trong 1 giờ, được hỗn hợp 1. Cho tiếp Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O và Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O một lượng xác định vào hỗn hợp 1 khuấy liên tục trong 60 phút. Thêm 15 mL NH<sub>4</sub>OH vào hỗn hợp trên, khuấy tiếp 120 phút. Sau đó chuyển toàn bộ dung dịch vào bình Teflon, tiến hành thủy nhiệt 180 °C trong 12 giờ. Lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất và etanol (cho đến pH = 7). Sấy chất rắn ở 60 °C trong 24 giờ. Nung chất rắn thu được trong 4 giờ, thu được CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO. Mẫu kí hiệu CF/rGO.

#### Tổng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Quy trình tổng hợp như sau: Lấy một lượng xác định ure cho vào cối mã não nghiền mịn, sau đó cho mẫu vào cốc sứ bọc kín nhiều lớp bằng giấy nhôm. Tiến hành nung ở 500 °C trong 4 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút. Để nguội đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn thu được sản phẩm, ký hiệu là GCN.

#### Tổng hợp vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO

Quy trình tổng hợp theo [26] như sau:

- Chuẩn bị hỗn hợp 1: Cho m (gam) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (m = 0; 0,2; 0,5 và 1) và 0,15 g rGO vào nước cất, rung siêu âm ở nhiệt độ phòng trong 30 phút.

- Chuẩn bị hỗn hợp 2: Hỗn hợp muối Fe<sup>3+</sup> và Co<sup>2+</sup> (tỉ lệ mol Fe<sup>3+</sup> và Co<sup>2+</sup> là 2:1) đã được hòa tan trong etanol, rung siêu âm ở nhiệt độ phòng trong 30 phút.

Trộn hỗn hợp 1 và 2 với nhau (vừa cho vừa lắc mạnh), sau đó điều chỉnh pH dung dịch (đến pH = 10), nhiệt độ của hỗn hợp được duy trì ở nhiệt độ phòng. Sau đó ly tâm 20 phút với tốc độ 3000 vòng/phút. Lọc, rửa chất rắn thu được nhiều lần bằng nước cất. Sấy ở nhiệt độ 70 °C trong 12 giờ, thu được sản phẩm kí hiệu x GCN/CF/rGO (x=0; 0,2; 0,5; 1).

#### Phương pháp đặc trưng

Giản đồ 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 (CuK $\alpha$ ) = 1,5406 Å. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) đo trên máy X-ray spectrometry (SEM-EDX mapping, Nova Nano SEM 450). Phổ tia X

phân tán năng lượng, EDX được thực hiện trên thiết bị EDAX 9900 gắn với thiết bị SEM. Phổ FT-IR đo trên máy JASCO (USA), FT-IR 4100. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến (UV-Vis-DRS).

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

Trong nghiên cứu này, hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu được đánh giá qua phản ứng phân hủy TC dưới tác dụng của đèn sợi đốt 60W-220V có kính lọc tia UV. Nồng độ của dung dịch TC được xác định theo phương pháp đường chuẩn tại bước sóng 355 nm.

Điều kiện thí nghiệm: Nồng độ ban đầu của TC: 20 mg/L, thể tích dung dịch: 100 mL, khối lượng xúc tác là 100 mg. Hỗn hợp được lắc liên tục 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ trước khi thực hiện phản ứng xúc tác quang hóa. Dung lượng hấp phụ (q) được xác định theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{mg/g})$$

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

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

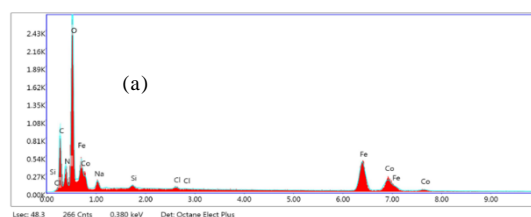
Trong đó, C<sub>0</sub>: nồng độ ban đầu của dung dịch TC (mg/L); C<sub>t</sub>: nồng độ của dung dịch TC sau các khoảng thời gian t (mg/L).

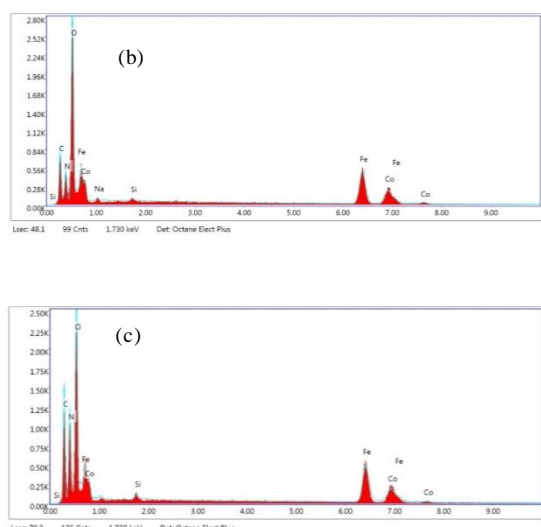
#### Kết quả và thảo luận

##### Đặc trưng vật liệu

Để có những thông tin về sự có mặt của các hợp phần có trong vật liệu, thành phần pha cũng như cấu trúc và đặc điểm liên kết của các nhóm chức trong vật liệu nghiên cứu, các kỹ thuật EDX, XRD, FT-IR, SEM đã được sử dụng.

Hình 3.1, phổ phân tán năng lượng tia X của các mẫu vật liệu GCN/CF/rGO tổng hợp ở các tỉ lệ GCN:CF/rGO khác nhau.

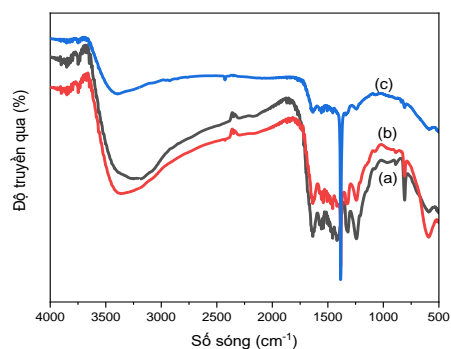




Hình 1: Phổ EDX của các vật liệu 0,2GCN/CF/rGO (a); 0,5 GCN/CF/rGO (b) và 1 GCN/CF/rGO (c)

Bảng 1: Thành phần nguyên tố của GCN/CF/rGO ở các tỉ lệ khác nhau

Nguyên tố	% nguyên tử		
	0,2GCN/CF/ rGO	0,5GCN/CF/ rGO	1GCN/CF/ rGO
C	28,01	30,74	31,39
O	41,00	32,60	39,81
Fe	12,80	9,10	11,83
Co	6,31	3,83	6,40
N	11,88	23,74	10,58
Tổng	100,00	100,00	100,00



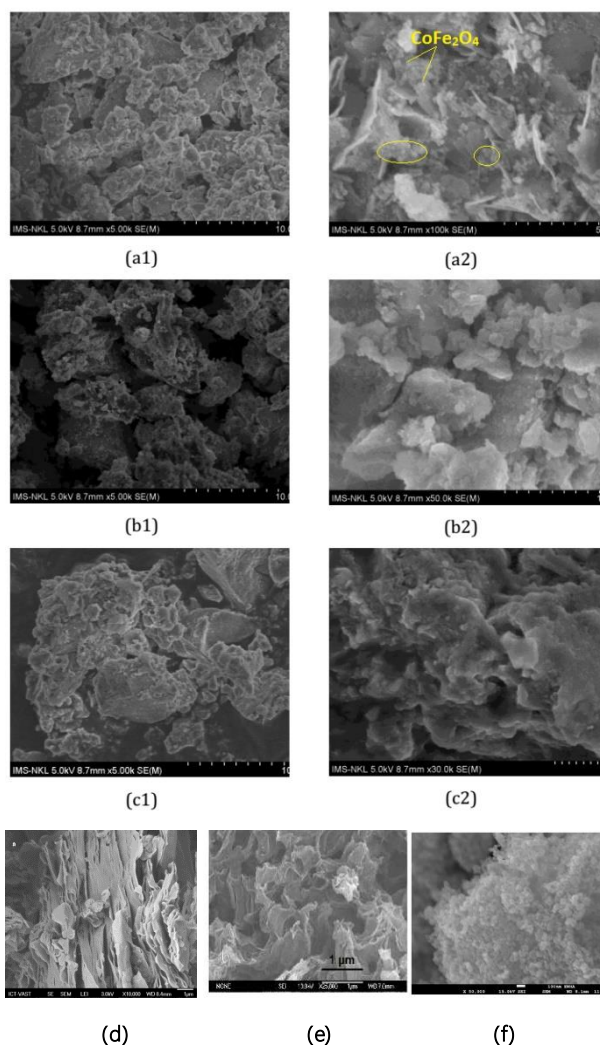
Hình 2: Phổ IR của vật liệu GCN/CF/rGO ở các tỉ lệ GCN:CF-rGO là 0,2 (a); 0,5 (b) và 1 (c)

Kết quả Hình 1 và Bảng 1 cho thấy có sự hiện diện đầy đủ các nguyên tố thành phần trong các mẫu vật liệu là C, O, Co, Fe và N. Hàm lượng nguyên tố C tăng dần khi tăng GCN, từ 28,01 đến 31,39%. Lượng sắt và coban trong các mẫu là đáng kể, với mẫu 0,2GCN/CF/rGO lượng sắt và coban khá cao, và ở mẫu

này tỉ lệ  $Fe^{3+} : Co^{2+}$  đảm bảo là 2:1. Thành phần phần trăm của oxo trong mẫu này cao, lên đến 41% (cao hơn mẫu 0,5GCN/CF/rGO là 32,6% và 1GCN/CF/rGO là 39,81%); điều này cho thấy mẫu 0,2GCN/CF/rGO có hàm lượng các nguyên tố gần chính xác nhất. Sự có mặt của các nhóm chức trong các mẫu vật liệu được xác định, chỉ ra ở Hình 2.

Kết quả phân tích từ Hình 2 cho thấy có sự xuất hiện các peak đặc trưng xung quanh số sóng  $570\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động của liên kết Co-O, các peak tại  $1480\text{ cm}^{-1}$  và  $3400\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng của các nhóm ưa nước -OH, C=O. Bên cạnh đó còn xuất hiện peak đặc trưng tại  $1340\text{ cm}^{-1}$ , là dao động của liên kết C=N, rõ nhất ở mẫu 0,2 GCN/CF/rGO.

Hình 3, ảnh SEM của GCN/CF/rGO ở các tỉ lệ với độ phóng đại khác nhau (ứng với các Hình (a), (b), (c)) và của các vật liệu rGO (d), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (e), CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (f).



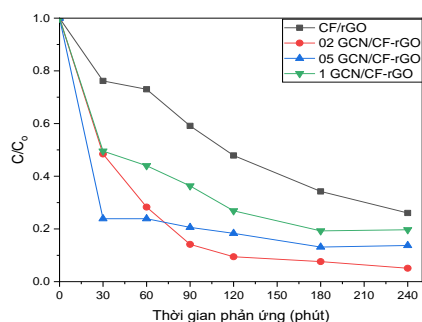
Hình 3: Ảnh SEM của GCN/CF/rGO tổng hợp ở các tỉ lệ GCN:CF/rGO là 0,2 (a); 0,5 (b) và 1 (c) (với độ phóng đại khác nhau); rGO (d); g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (e); CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (f)

Kết quả cho thấy khi quan sát Hình 3, các mẫu vật liệu tổ hợp GCN/CF-rGO đều có sự phân tán CF lên các tấm graphen cũng như các lớp của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Tuy nhiên, ở mẫu 0,2GCN/CF/rGO (a1, a2) sự phân tán CF khá nhiều và các hạt khá đồng đều hơn so với mẫu 0,5 GCN/CF/rGO (b1, b2) và 1 GCN/CF/rGO (c1, c2).

Để có sự lựa chọn tỉ lệ GCN và CF-rGO thích hợp trong điều kiện khảo sát, chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ các chất đến sự hình thành vật liệu GCN/CF/rGO trong phản ứng phân hủy TC. Kết quả thể hiện ở Hình 4.

Kết quả cho thấy rõ hiệu quả xúc tác của vật liệu có mặt GCN tốt hơn so với vật liệu không có GCN (x=0). Và trong các mẫu nghiên cứu, hiệu suất phân hủy TC ở mẫu 0,2GCN/CF/rGO là cao nhất, đạt gần 95%.

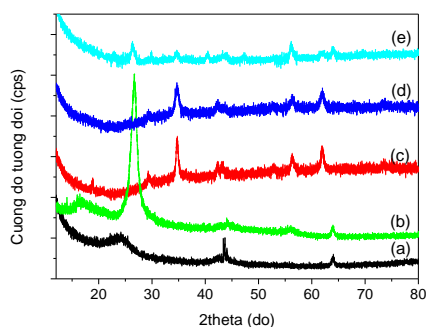
Từ những kết quả thảo luận trên chúng tôi chọn mẫu 0,2GCN/CF/rGO cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 4: Sự giảm nồng độ TC theo thời gian của xúc tác GCN/CF/rGO ở các tỉ lệ khác nhau

Sau khi chọn tỉ lệ GCN : CF/rGO tối ưu trong điều kiện nghiên cứu, chúng tôi tiến hành khảo sát một số đặc trưng của vật liệu tổ hợp GCN/CF/rGO và các vật liệu thành phần.

Hình 5, giản đồ nhiễu xạ tia X của rGO (a); GCN (b), CF (c); CF/rGO (d) và GCN/CF/rGO (e).

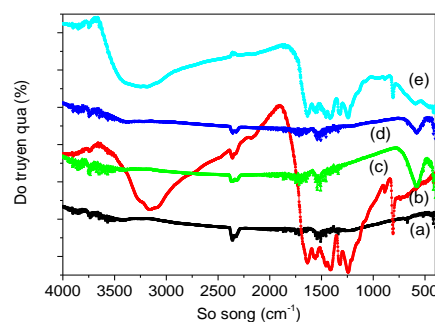


Hình 5: Giản đồ nhiễu xạ tia X của rGO (a); GCN (b), CF (c); CF/rGO (d) và GCN/CF/rGO (e)

Từ giản đồ XRD của rGO (a), nhận thấy có sự xuất hiện một peak rộng trong khoảng  $2\theta$  từ  $20^\circ$  đến  $35^\circ$  ứng với mặt phản xạ (002), tương ứng với cấu trúc lớp của rGO [28]. Đối với CF (c), xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở  $2\theta = 29,9^\circ; 35,1^\circ; 43,3^\circ; 57,1^\circ$  và  $62,9^\circ$  ứng với các mặt tinh thể lần lượt là (220), (311), (400), (333) và (440) phù hợp với cấu trúc theo kiểu spinel lập phương (cubic spinel-type structure) của cobalt ferrite (JCPDS 75–0033) [27], [29], [34]. Đối với composite CF/rGO, cũng xuất hiện các peak đặc trưng của cobalt ferrite, tuy nhiên, đường nền của nhiễu xạ lớn của mẫu rGO làm cho không quan sát rõ các peak đặc trưng của rGO trong CF/rGO.

Với mẫu GCN, xuất hiện hai peak đặc trưng, một peak cường độ mạnh tại  $2\theta = 27,3^\circ$  và peak yếu xuất hiện ở  $2\theta = 13,2^\circ$  tương ứng các mặt nhiễu xạ (002) và (100) của những vật liệu có cấu trúc graphite (JCPDS 87–1526), kết quả này phù hợp với công bố [35]. Cũng từ Hình 3.5, có thể nhận thấy rằng với mẫu GCN/CF/rGO, peak đặc trưng của CF/rGO vẫn xuất hiện, đồng thời cũng xuất hiện các peak ứng với  $2\theta = 30,5; 35,7; 43,3; 57,1$  và  $62,9^\circ$  ứng với các mặt tinh thể lần lượt là (220), (311), (400), (333) và (440) phù hợp với cấu trúc theo kiểu spinel lập phương (cubic spinel-type structure) của cobalt ferrite (JCPDS 75–0033).

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, kết quả thể hiện ở Hình 6.



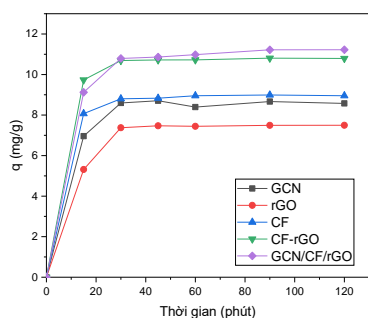
Hình 6: Phổ FT-IR của rGO (a); GCN (b), CF (c); CF/rGO (d) và GCN/CF/rGO (e)

Quan sát phổ FT-IR của các mẫu vật liệu cho thấy có sự xuất hiện các peak đặc trưng các nhóm chức chứa oxi trong GCN/CF/rGO như nhóm -OH trong khoảng  $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ , nhóm C=O (-COOH) ở  $1607\text{ cm}^{-1}$ , nhóm C-O có 2 peak 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. Bên cạnh đó đối với GCN/CF/rGO có sự xuất hiện peak ở vùng bước sóng  $500-1000\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho sự tồn tại của các liên kết Co-O. Liên kết Fe(Co)-O được hình thành do lực hút tĩnh điện giữa các nhóm chức

(COOH, COH, C-O-C) trên bề mặt rGO với ion  $Co^{2+}$  và ion  $Fe^{3+}$  [30].

**Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu trong phản ứng phân hủy TC**

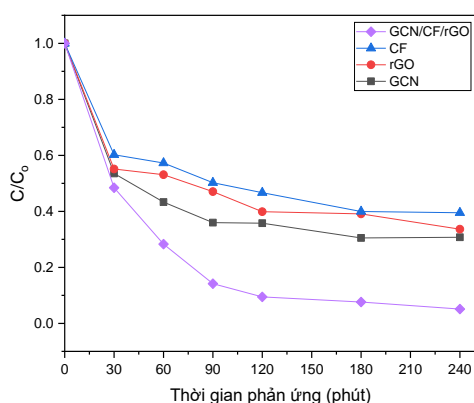
Trước khi nghiên cứu hoạt tính xúc tác quang của vật liệu, tiến hành đánh giá thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu, kết quả thể hiện ở Hình 3.7.



Hình 7: Dung lượng hấp phụ TC theo thời gian của các mẫu GCN, rGO, CF, CF/rGO và GCN/CF/rGO

Quan sát Hình 7 có thể thấy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ phân hủy TC dưới ánh sáng khả kiến của các vật liệu là 30 phút.

Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác quang của các mẫu nghiên cứu trong phản ứng phân hủy TC được thể hiện ở Hình 8.

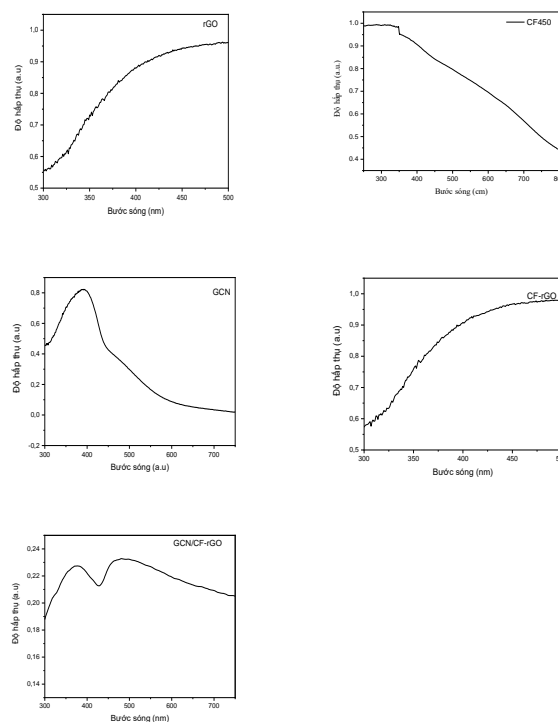


Hình 8: Sự giảm nồng độ TC theo thời gian của phản ứng với các mẫu vật liệu khác nhau

Có thể nhận thấy, sự giảm nồng độ dung dịch TC theo thời gian phản ứng khá rõ mà đặc biệt ở xúc tác GCN/CF/rGO. So với từng vật liệu thành phần rGO, GCN cũng như CF sự giảm nồng độ TC đối với xúc tác GCN/CF/rGO khá mạnh. Hiệu suất phân hủy TC của xúc tác GCN/CF/rGO sau 240 phút đạt khoảng 95%,

trong khi đó với rGO, GCN và CF chỉ đạt khoảng 60-70%. Kết quả này cho thấy rõ sự tăng cường khả năng hiệp trợ giữa vật liệu  $CoFe_2O_4$ , rGO và sự có mặt của GCN mang lại hiệu quả xử lý TC cao hơn so với từng vật liệu riêng rẽ. Vật liệu tổ hợp GCN/CF/rGO có hoạt tính xúc tác cao hơn các vật liệu thành phần có thể được cho là do khi tổ hợp thì hợp phần biến tính đóng vai trò như nguồn sản sinh electron và lỗ trống, rGO đóng vai trò là nơi tích tụ, hạn chế tự tái kết hợp để các electron quang sinh dễ dàng phản ứng với các phần tử oxy thành  $\cdot O_2^-$  dẫn đến cải thiện hiệu quả xúc tác quang. Kết quả phù hợp với các công bố [21], [24-25]. Không những thế, khi biến tính composite CF/rGO bởi GCN, lúc này GCN có thể được xem như là chất định hướng cấu trúc, tăng cường cấu trúc lớp của vật liệu do đó có ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc của vật liệu tổ hợp, dẫn đến ảnh hưởng khả năng phân hủy TC, cải thiện hiệu suất xúc tác quang [20-22]. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả tính toán được về giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu từ kết quả đo phổ UV-Vis DRS (dựa vào hàm Kubelka-Munk).

Thật vậy, từ kết quả đo phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu rGO, CF, GCN, CF/rGO, GCN/CF/rGO (Hình 9), sử dụng hàm Kubelka-Munk, xác định được giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu. Số liệu được chỉ ra ở Bảng 2.



Hình 9: Phổ UV-Vis DRS trạng thái rắn của các mẫu vật liệu rGO, CF, GCN, CF/rGO, GCN/CF/rGO

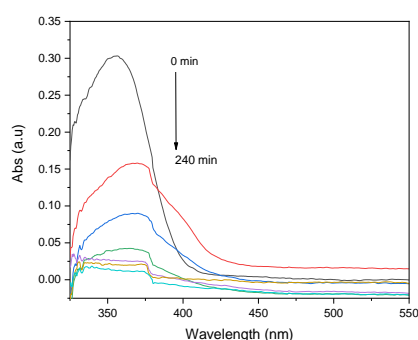
Bảng 2: Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu rGO, CF, GCN, CF/rGO, GCN/CF/rGO

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm (eV)
rGO	2,1
CF	2,3
GCN	2,7
CF/rGO	2,26
GCN/CF/rGO	1,55 và 2,13 (có 2 biên hấp thụ)

Năng lượng vùng cấm của các vật liệu rGO, CF-450, GCN, CF/rGO xác định được lần lượt là 2,1; 2,3; 2,7 và 2,26 eV cao hơn của vật liệu tổ hợp GCN/CF/rGO. Ở đây GCN/CF/rGO, có 2 biên hấp thụ với 2 giá trị năng lượng vùng cấm là 1,55 eV và 2,13 eV. Kết quả thu được phù hợp với tài liệu công bố [31].

Như vậy có thể thấy hoạt tính xúc tác của vật liệu tổ hợp GCN/CF/rGO được cải thiện rõ rệt trong điều kiện khảo sát. Sản phẩm của quá trình phân hủy TC sau 240 phút được chỉ ra ở Hình 10.

Có thể thấy, sau 240 phút peak mang màu của TC hầu như không quan sát thấy trên phổ đồ.

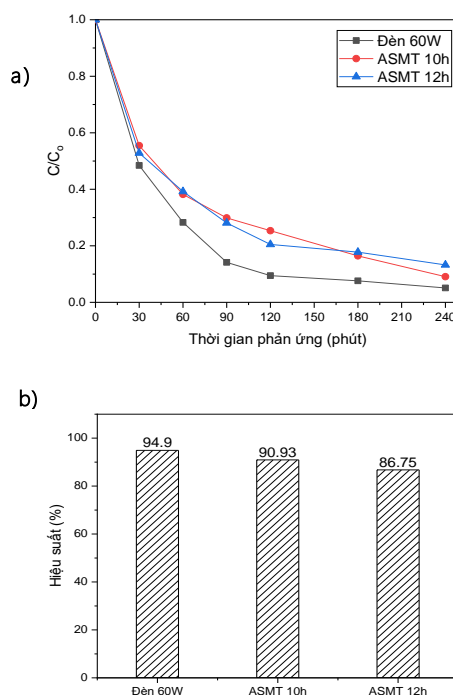


Hình 10: Phổ UV-Vis của quá trình phân hủy TC ở các thời điểm khác nhau sử dụng xúc tác GCN/CF/rGO

Bên cạnh việc khảo sát ảnh hưởng của bản chất chất xúc tác đến khả năng phân hủy TC, công trình này còn nghiên cứu ảnh hưởng của cường độ chiếu sáng đến khả năng phân hủy TC. Các điều kiện khảo sát như trên, xúc tác sử dụng trong nghiên cứu này là GCN/CF/rGO chỉ khác nguồn chiếu sáng, ngoài việc sử dụng đèn sợi đốt chúng tôi còn nghiên cứu phản ứng phân hủy TC dưới ánh sáng mặt trời (ASMT) ở các thời điểm khác nhau. Kết quả được chỉ ra ở Hình 11.

Có thể nhận thấy, khả năng phân hủy TC dưới đèn sợi đốt 60W hay ASMT đều khá cao, hiệu suất phân hủy đều trên 85%. Tuy nhiên dưới ánh sáng đèn, hiệu suất phân hủy TC lên đến 95%, cao hơn khi sử dụng nguồn

ánh sáng mặt trời (đạt 90,93% và 86,75% ở thời điểm lúc 10 giờ và 12 giờ trưa). Sự khác nhau này có thể được cho là do cường độ ánh sáng từ các nguồn chiếu sáng khác nhau.



Hình 11: Sự giảm nồng độ TC và hiệu suất phân hủy TC dưới các nguồn sáng khác nhau

Để làm rõ ảnh hưởng của cường độ chiếu sáng đến khả năng phân hủy TC trong điều kiện khảo sát, chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu và công bố ở những công trình tiếp theo.

Từ những kết quả nghiên cứu cho thấy xúc tác GCN/CF/rGO khá hiệu quả trong việc xử lý TC dưới ánh sáng khả kiến, vật liệu có nhiều tiềm năng ứng dụng trong thực tế.

### Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu GCN/CF/rGO bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với trộn lẫn hỗn hợp pha rắn. Kết quả thu được từ các phương pháp đặc trưng vật liệu như XRD, SEM, FT-IR, EDX,... cho thấy rằng, vật liệu tổng hợp có cấu trúc, độ tinh thể cao, các hạt ferrite spinel phân tán khá đều lên các tấm graphen cũng như các lớp của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Sự tồn tại các liên kết Co/Fe-O và Co-O-C trong vật liệu nghiên cứu được xác định.

Hoạt tính xúc tác quang của GCN/CF/rGO đã được nghiên cứu qua phản ứng phân hủy TC trong dung dịch nước. Hiệu suất phân hủy TC lên đến 95% sau

240 phút. GCN/CF-rGO là chất xúc tác tiềm năng, ứng dụng hiệu quả trong phản ứng phân hủy TC dưới ánh sáng khả kiến và có khả năng triển khai xử lý trong thực tế.

### Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự tài trợ kinh phí của Quỹ Vingroup, mã số: VINIF.2020.ThS.58 và Bộ KHCN (Đề tài độc lập Cấp quốc gia). Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn !

### Tài liệu tham khảo

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang,...and A. A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666 <https://10.1126/science.1102896>
2. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhar D., Miao F., and Lau C.N., *Nano Lett* 8 3 (2008) 902-7. <https://10.1021/nl0731872>
3. Wang H., Cui L-F., Yang Y., Casalongue H.S., Robinson J.T., Liang Y., Cui Y., and Dai H., *J. Am. Chem. Soc* 132 (2010) 13978. <https://doi.org/10.1021/ja105296a>
4. Lu C.H., Yang H.H., Zhu C.L., Chen X., and Chen N., *Angewandte Chem. Int. Edn* 48 (2009) 4785. <https://doi/10.1002/anie.200901479>
5. Sun X., Liu Z., Welscher K., Robinson J., Goodvin A., Zaric S., and Dai H., *Nano Res* 1 (2008) 203. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8021-8>
6. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres, and A. K. Geim, *Science* 320 (2008) 1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>
7. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev* 95 (1995) 69. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
8. Y. Gong, X. Quan, H. Yu,... *Applied Catalysis B: Environmental* 237 (2018) 947-956 . <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.060>
9. Y. Song, J. Gu, K. Xia, J. Yi, H. Chen,..., *Applied Surface Science* 467-468 (2019) 56-64. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.118>
10. G. Long, J. Ding, L. Xie, R. Sun, M. Chen,..., *Applied Surface Science* 455 (2018) 1010-1018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.217>
11. Oscar F. Odio and Edilso Reguera, *Nanomagnetism and Environmental Applications*. <https://doi.org/10.5772/67513>
12. Kumbhar, V.S.; Jagdale, A.D.; Shinde, N.M.; Lokhande, C.D., *Applied Surface Science* 259 (2012) 39-43. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.034>
13. S. Sun and Hao.Zeng, IBM, T. J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York (2002). <https://doi.org/10.1021/ja026501x>
14. Shurming Nier, Yun sing, Gloria J Kim and Ronathan W. Simon, *Rew. Biomed. Eng* 9 (2007) 257-88. <https://doi.org/10.1021/ab500179h>
15. Wu L, Mendoza-Garcia A, Li Q, Sun S. *Chem. Rev* 116 18 (2016) 10473–10512. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00687>
16. Kharisov BI, Dias HVR, Kharissova OV. *Arab. J. Chem.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>
17. W.S. Hummers Jr., R. E. Offerman. *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958) 1339-1339. <https://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017>
18. Boukhvalov, D.W., *The Journal of Physical Chemistry C* 118 47 (2020) 27594-27598. <https://doi.org/10.1021/jp509659p>
19. C.L. Rodríguez, D.R.Padrón, Z.A. Allothman, M. Cano, Juan J. G.Casares, ... and Rafael Luque, *Nanoscale* 12 (2020) 8477-8484. <https://doi.org/10.1039/D0NR00818D>
20. Qian Xu, Peng Zhao, Yu-Kun Shi, Jian-Sheng Li, Wan-Sheng You, Lan-Cui Zhang and Xiao-Jing Sang, *New J. Chem* (2020). <https://doi.org/10.1039/D0NJ01122C>
21. S. Huang, Y. Xu, M. Xie, H. Xu, M. He, J. Xia, L.Huang, H. Li, *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 478 (2015) 71–80. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.colsurfa.2015.03.035>
22. S. Shanavas, S. M. Roopan, A. Priyadharsan, D. Devipriya,... (2019). *Applied Catalysis B: Environmental* <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117758>
23. Du X., Zhou C., Liu H.-Y., Mai Y.W. and Wang G., 241 (2013) 460-466.
24. Chua C. K., Pumera M., *Chem. Soc. Rev.*43 (2014) 291-312. <https://doi.org/10.1039/C3CS60303B>
25. Pei S., Cheng H. M., (2012), 50, 3210-3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
26. N. Chandela, S. Sharma, V. Duttaa, P. Raizadaa, A. H. Bandegharaeic, R. Kumare,... Pardeep Singh, (2020). <https://10.5004/dwt.2020.25713>



27. Yang J., Jo M. R., Kang M., Huh Y. S., Jung H. and Kang Y.M., *Carbon* 73 (2014) 106-113. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1031-z>
28. Mei Zhang, MengqiuJia, *Journal of Alloys and Compounds* 551 (2013) 53–60. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01503>
29. H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, *ACS Nano* 2 (2008) 463. <https://doi.org/10.1021/nn700375n>
30. Nigam P., Armour G., Banat I., Singh D. and Marchant R., *Bioresource technology* 72 (2000), 219-226. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00123-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00123-6)
31. Suwanchawalit C. and Somjit V., *J. Nanomater. Biostruc*, 10 (2015) 769-777. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.apsusc.2015.05.130>
32. Nguyễn Thị Vương Hoàn và cộng sự, Nghiên cứu tổng hợp nanocomposite  $MFe_2O_4$  (M = Fe, Co, Ni) / graphen và vật liệu trên cơ sở graphen biến tính ứng dụng trong xử lý môi trường và cảm biến điện hóa (2020). B2019-DQN-562-03.
33. Nguyen Thi Vuong Hoan, Nguyen Thi Anh Thu, Nguyen Đức Cuong, Hoang Van Duc, Đinh Quang Khieu, Vo Vien, *Journal of Chemistry Volume* (2016) <http://dx.doi.org/10.1155/2016/2418172>.
34. Samoilova, R.I., A.R. Crofts, and S.A. Dikanov, *The Journal of Physical Chemistry A* 115 42 (2014) 11589-11593. <https://doi.org/10.1021/jp204891n>.
35. Zang, Y., Li, L., Li, X., Lin, R., & Li, G., *Chemical Engineering Journal* 246 (2014) 277-286. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.068>.
36. Devina Rattan Paul, Shubham Gautam, Priyanka Panchal, Satya Pal Nehra, Pratibha Choudhary, and Anshu Sharma, . *ACS Omega* 5 (2020) 3828-3838. <https://dx.doi.org/10.1021%2Facs.omega.9b02688>.
37. Y. Zhu, S.Murali, W.Cai, X. Li, ...and R. S. Ruoff, , *Adv. Mater* XX (2010) 1–19. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
38. Yi Shen, Qile Fang, and Baoliang Chen, *Sci. Technol* 49 (2015) 67-84. <https://doi.org/10.1021/es504421y>.
39. S. Suresh, A. Prakash, D. Bahadur, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.034>.
40. Y. Fang, R. Wang, G. Jiang, H. Jin, Y. Wang, X. Sun, Wang and T. Wang, *Bull. Mater. Sci* 35 (2012) 495-499.
41. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff *ACS Nano* 4 (2010) 228-240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>.
42. S. Wang, H. Sun, H.-M. Ang, and M. Tadé, *Chemical engineering journal*, 226 (2013) 336-347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.070>.