

FACILE SYNTHESIS OF NiFe₂O₄/MWCNTs COMPOSITES AND THEIR UTILIZATION FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE DYE

Nguyen Thi To Loan*, Bui Duc Nguyen, Ngo Thi Mai Viet, Nguyen Quang Hai

TNU - University of Education

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 07/02/2025	In this study, hybrid materials of nickel ferrite and multi-walled carbon nanotubes (NiFe ₂ O ₄ /MWCNTs) were successfully synthesized using a hydrothermal method. The results showed that the addition of multi-walled carbon nanotubes prevented the aggregation and contraction in the NiFe ₂ O ₄ nanoparticles, reduced the electron-hole recombination, and contributed to improving the efficiency of methylene blue treatment in an aqueous environment. The highest methylene blue degradation rate was 98.42% at optimal conditions for 180 min under visible light in the presence of NiFe ₂ O ₄ /MWCNTs and H ₂ O ₂ . Through the scavenger studies, the main role of •OH in methylene blue degradation was demonstrated. Therefore, composite material of nickel ferrite and multi-walled carbon nanotubes can be a potential photocatalyst for the degradation of pollutants dyes in wastewater.
Revised: 28/02/2025	
Published: 28/02/2025	
KEYWORDS	
Nanocomposite	
Magnetic ferrite materials	
NiFe ₂ O ₄ /MWCNTs	
Organic dye degradation	
Advanced oxidation process	

TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE NiFe₂O₄/MWCNTs CHO ỨNG DỤNG PHÂN HỦY METHYLENE BLUE TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Nguyễn Thị Tô Loan*, Bùi Đức Nguyên, Ngô Thị Mai Việt, Nguyễn Quang Hải

Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 07/02/2025	Trong nghiên cứu này, vật liệu composite của nickel ferrite và ống nano carbon đa lớp (NiFe ₂ O ₄ /MWCNTs) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng để phân hủy methylene blue. Kết quả nghiên cứu cho thấy, việc bổ sung ống nano carbon đa lớp đã ngăn chặn sự kết tụ, co lại của các hạt nano NiFe ₂ O ₄ , làm giảm sự tái tổ hợp của electron-lỗ trống và góp phần nâng cao hiệu suất xử lý methylene xanh trong môi trường nước. Hiệu suất phân hủy methylene xanh cao nhất là 98,42% ở điều kiện tối ưu trong 180 phút dưới ánh sáng khả kiến khi có mặt vật liệu composite NiFe ₂ O ₄ /MWCNTs và H ₂ O ₂ . Vai trò chính của gốc •OH trong quá trình phân hủy methylene xanh đã được chứng minh qua nghiên cứu ảnh hưởng của chất ức chế. Vật liệu composite chứa nickel ferrite và ống nano carbon đa lớp là chất xúc tác quang tiềm năng để phân hủy phẩm nhuộm gây ô nhiễm trong môi trường nước.
Ngày hoàn thiện: 28/02/2025	
Ngày đăng: 28/02/2025	
TỪ KHÓA	
Nanocomposite	
Vật liệu từ ferrite	
NiFe ₂ O ₄ /MWCNTs	
Phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ	
Quá trình oxi hoá nâng cao	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.11996>

* Corresponding author. Email: Loanntt@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Hiện nay các vật liệu chứa ferrite thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học do có độ bền hóa học cao, diện tích bề mặt lớn, năng lượng vùng cấm nhỏ (≈ 2 eV) và dễ tách ra khỏi hệ sau phản ứng bằng từ trường ngoài [1], [2]. Kết quả của nhiều nghiên cứu cho thấy, các ferrite là chất xúc tác có hiệu quả trong quá trình phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ ô nhiễm như methyl orange [3], methylene blue, reactive red [4], rhodamine B [5]. Tuy nhiên, do có kích thước nano mét và có tương tác từ nên có sự kết tụ của các hạt ferrite, làm giảm vị trí hoạt động của các chất xúc tác trong quá trình phản ứng [6]. Nghiên cứu của một số tác giả [7], [8] cho thấy một số chất nền như graphene oxide, ống nano carbon đa lớp giúp các hạt nano ferrite phân tán tốt, giảm sự kết tụ, tăng hiệu suất xúc tác. Liwei Chen và cộng sự [8] đã chế tạo vật liệu composite của CoFe_2O_4 và graphene oxide (GO) và nghiên cứu khả năng phân hủy norfloxacin trên hệ xúc tác này. Kết quả cho thấy, tốc độ phân hủy norfloxacin được cải thiện đáng kể khi các hạt nano CoFe_2O_4 được phân bố trên GO. Nhóm tác giả [9] cho rằng, ống nano carbon đa lớp (Multi-Walled Carbon Nanotube, MWCNTs) với nhiều tính chất độc đáo như độ bền cơ học và hóa học cao, độ dẫn điện tốt, diện tích bề mặt riêng lớn, phù hợp làm vật liệu hỗ trợ cho các ferrite. Vật liệu composite của ferrite với MWCNTs đã được ứng dụng làm chất xúc tác phân hủy một số thuốc kháng sinh như sulfadiazine [6], tetracycline [10], ciprofloxacin [11]. Tuy nhiên, việc ứng dụng của vật liệu này trong phân hủy phẩm nhuộm còn ít được nghiên cứu. Trong bài báo này, chúng tôi công bố kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của ống nano carbon đa lớp đến cấu trúc, hình thái học, tính chất quang, tính chất từ và hoạt tính quang xúc tác phân hủy methylene blue của NiFe_2O_4 .

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hoá chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm:

- Tiền chất kim loại: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck);
- Vật liệu nền: ống nano carbon đa lớp đã hoạt hóa (MWCNTs-COOHs, hàm lượng -COOH là 30% về khối lượng, Trung Quốc);
- Chất tạo phức: glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, Merck);
- Phẩm nhuộm: methylene blue $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ (Merck);
- Chất oxi hoá: H_2O_2 30% (Trung Quốc);
- Chất ức chế: KI (Merck); ascorbic acid (Merck), isopropyl alcohol (Trung Quốc).

Tất cả các hóa chất đều có độ tinh khiết phân tích.

2.2. Tổng hợp vật liệu composite $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ bằng phương pháp thủy nhiệt

Vật liệu $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, cụ thể như sau: cho 0,10 gam ống nano carbon đa lớp đã hoạt hóa (MC) vào nước cất, rung siêu âm 30 phút. Thêm vào đó dung dịch đồng nhất của 3,332 gam $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; 2,906 gam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 8,08 gam $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ rồi rung siêu âm tiếp trong 60 phút. Tiếp tục khuấy trên máy khuấy từ 60 phút ở 70°C rồi cho toàn bộ hỗn hợp vào bình Teflon; đặt bình ở 180°C trong thời gian 10 giờ. Bình phản ứng được để nguội rồi ly tâm, lấy phần rắn rửa sạch bằng nước cất và ethanol; sấy khô ở 100°C trong 8 giờ. Phần chất rắn thu được nung ở 500°C trong 3 giờ thu được vật liệu composite của NiFe_2O_4 và ống nano carbon đa lớp, được kí hiệu là NFMC.

Vật liệu NiFe_2O_4 tinh khiết được tổng hợp trong điều kiện tương tự như của vật liệu NFMC nhưng không có ống nano carbon đa lớp và được kí hiệu là NF0.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu vật liệu

Để xác định thành phần pha, sự có mặt của các nguyên tố, hình thái học, tính chất từ của các mẫu chúng tôi sử dụng phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD), phổ tán xạ năng lượng tia X

(EDX), phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM), hệ từ kế mẫu rung (VSM). Phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) và phổ huỳnh quang (PL) cho biết tính chất của liên kết, cấu trúc, năng lượng vùng cấm và tốc độ tái tổ hợp của các cặp electron và lỗ trống của các mẫu. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu tính được từ số liệu của phương pháp Brunauer- Emmett-Teller (BET) và Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

2.4. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy methylene blue của vật liệu

Các thí nghiệm đánh giá hiệu suất quang xúc tác phân hủy methylene blue (MB) của các hệ vật liệu NFMC và NF0 được tiến hành ở nhiệt độ phòng, trong thời gian 180 phút với các điều kiện cụ thể như sau: khối lượng chất xúc tác là 0,02 gam, thể tích dung dịch MB 20,0 mg.L⁻¹ (pH=7) là 100 mL. Lượng dung dịch H₂O₂ 30% là 1,0 mL được thêm vào sau khi cân bằng hấp phụ được thiết lập và chiếu sáng hệ bằng đèn Led (P = 30W, λ > 420 nm, đặt cách bề mặt mẫu 15 cm). Hiệu suất phân hủy MB trên các hệ vật liệu được tính theo công thức sau: $H = (C_{cb} - C_t) * 100 / C_{cb}$.

Trong đó: C_{cb} là nồng độ của MB tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ. C_t là nồng độ của MB tại thời gian t.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng vật liệu NFMC (0,02 ÷ 0,06 gam), lượng H₂O₂ 30% (1,0 ÷ 3,0 mL) và nồng độ MB (20 ÷ 50 mg/L) đến hiệu suất phân hủy MB được tiến hành trong điều kiện tương tự mô tả ở trên.

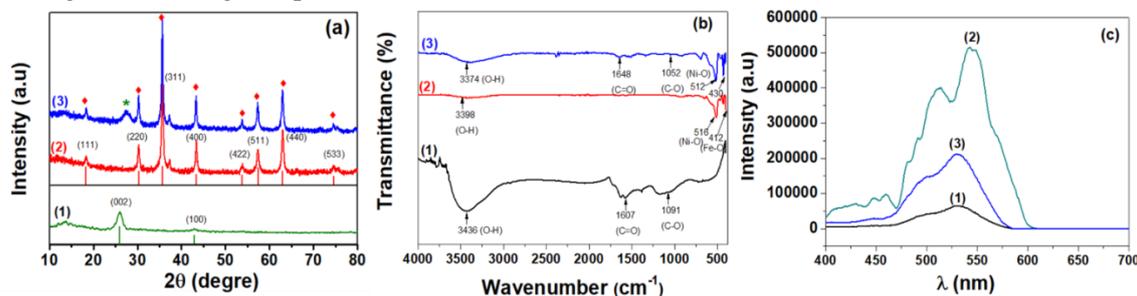
Ảnh hưởng của các gốc tự do đến quá trình phân hủy MB trên hệ vật liệu NFMC cũng được tiến hành tương tự như mô tả ở trên nhưng có bổ sung vào hệ một lượng các chất sau có nồng độ 1 mM là isopropyl alcohol (IPA), ascorbic acid (AA) và potassium iodide (KI) [6].

Vật liệu sau khi sử dụng được thu hồi bằng nam châm, rồi rửa sạch bằng nước cất, ethanol và được sấy ở nhiệt độ 70°C. Khả năng tái sử dụng của vật liệu được tiến hành trong điều kiện như trên.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Các đặc trưng của vật liệu

Hình 1a trình bày giản đồ XRD của mẫu MC, NF0 và NFMC. Trên giản đồ XRD của mẫu MC xuất hiện peak nhiễu xạ ở góc 2θ là 26,05°; 43,53° ứng với mặt phẳng mạng (002) và (100), đặc trưng cho cấu trúc graphite của carbon (số thẻ 00-026-1080) [12]. Các peak nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc cubic của NiFe₂O₄ (số thẻ 00-044-1485) được quan sát ở các góc 2θ là 30,28° (220); 35,6° (311); 43,35° (400); 53,81° (422), 57,29° (511) và 62,96° (440) [13]. Trong mẫu composite NFMC cũng quan sát được các peak đặc trưng của NiFe₂O₄ và carbon nhưng có cường độ thấp hơn so với mẫu thành phần ban đầu. Điều này đã chứng tỏ có sự tương tác giữa NiFe₂O₄ và ống carbon trong composite [10].

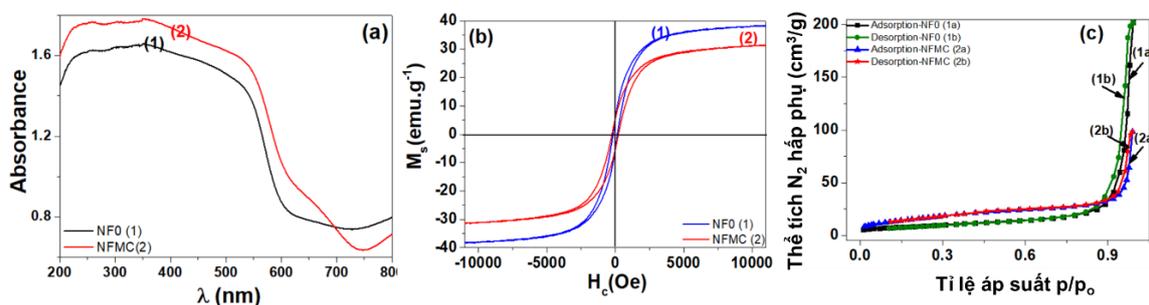


Hình 1. (a) Giản đồ XRD, (b) phổ IR và (c) phổ PL của MC (1), NF0 (2) và NFMC (3)

Phổ IR của của MC, NF0 và NFMC được đưa ra ở Hình 1b. Trên phổ IR của MC có dải hấp thụ ở 3436 cm⁻¹ được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết O-H và ở 1091 cm⁻¹ và 1607 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết C-O, C=O trong ống carbon đã được hoạt hóa [6]. Các dải hấp thụ

ở 516 cm^{-1} và 452 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của các liên kết kim loại-oxygen M-O (M = Fe, Ni) trong các hốc tứ diện và hốc bát diện của NiFe_2O_4 [14]. Trong mẫu vật liệu composite NFMC xuất hiện các dao động đặc trưng của liên kết M-O (ở 512 và 430 cm^{-1}), O-H (3374 cm^{-1}), C-O (1052 cm^{-1}), C=O (1648 cm^{-1}) nhưng có sự thay đổi về giá trị số sóng. Kết quả này chứng tỏ rằng có sự tương tác của NiFe_2O_4 và ống carbon nano khi hình thành composite [10].

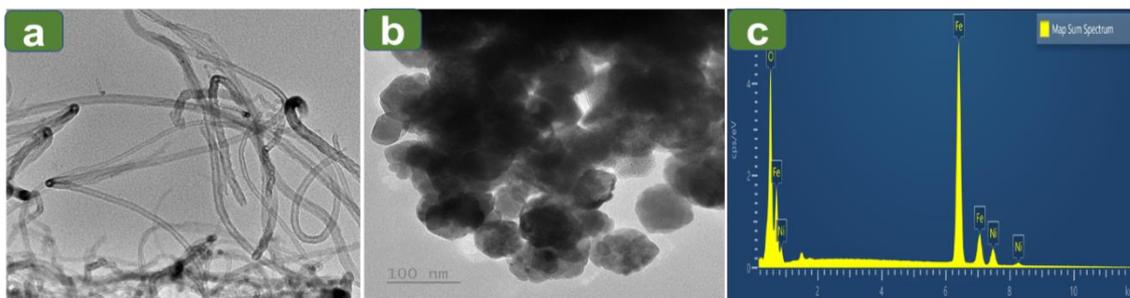
Để nghiên cứu tốc độ tái tổ hợp của các cặp electron và lỗ trống trong các chất xúc tác quang, chúng tôi tiến hành đo phổ phát quang (PL) của các mẫu vật liệu (Hình 1c). Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, mẫu có cường độ phát xạ thấp hơn sẽ có tốc độ tái tổ hợp của các cặp electron và lỗ trống chậm hơn [15]. Từ Hình 1c cho thấy, việc kết hợp NiFe_2O_4 và ống nano carbon để tạo thành vật liệu nanocomposite dẫn đến giảm đáng kể cường độ phát xạ trên phổ PL so với của mẫu NiFe_2O_4 tinh khiết, do đó tốc độ tái tổ hợp của electron và lỗ trống trong mẫu composite NFMC giảm đáng kể. Điều này hứa hẹn tiềm năng của vật liệu trong phản ứng quang xúc tác.



Hình 2. (a) Phổ UV-Vis, (b) đường cong từ trễ và (c) đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ khí N_2 của NF0 (1) và NFMC (2)

Hình 2a trình bày phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) của các vật liệu. Kết quả cho thấy, các vật liệu NF0 và NFMC đều hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến. Từ dữ liệu đo phổ DRS, chúng tôi xác định năng lượng vùng cấm của các mẫu theo phương pháp của Tauc [6]. Kết quả tính toán thu được năng lượng vùng cấm E_g của NF0 là $1,69\text{ eV}$, của NFMC là $1,60\text{ eV}$. Theo tác giả [9], khi kết hợp với ống nano carbon, sự truyền điện tích tăng cường và làm cho quá trình tái hợp electron-lỗ trống giảm, nhờ đó đã làm giảm năng lượng vùng cấm của mẫu composite so với ferrite tinh khiết. Ngoài ra, thông qua sự tương tác của ferrite với ống nano carbon có thể tạo ra các khuyết tật trong mạng tinh thể hoặc các lỗ trống tại vùng biên hạt. Điều này cũng góp phần ảnh hưởng đến năng lượng vùng cấm của mẫu composite.

Đường cong từ trễ của các mẫu vật liệu NF0 và NFMC được trình bày ở Hình 2b. Kết quả cho thấy, độ bão hòa từ của mẫu composite NFMC ($31,26\text{ emu/g}$) nhỏ hơn so với mẫu NF0 ($38,65\text{ emu/g}$). Điều này được giải thích là do trong mẫu composite có lượng carbon không từ tính nên làm giảm độ bão hòa từ [4]. Nhờ có từ tính, vật liệu composite có khả năng thu hồi bằng từ trường, tăng khả năng tái sử dụng, tránh ô nhiễm thứ cấp gây ra bởi vật liệu xúc tác.

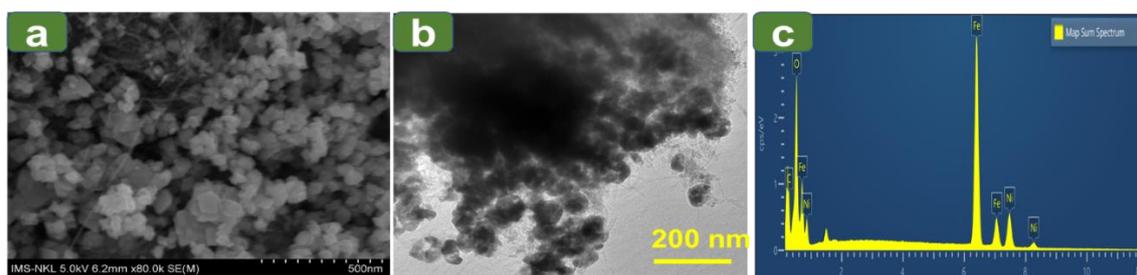


Hình 3. Ảnh TEM của (a)MC, (b) NF0 và (c) phổ EDX của NF0

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ khí N_2 ở 77 K và sự phân bố đường kính mao quản của các mẫu được trình bày ở Hình 2c. Đường hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của mẫu NF0 và NFMC

đều thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho vật liệu cấu trúc mesoporous [10], [12]. Vật liệu composite NFMC thu được có diện tích bề mặt riêng ($58,31 \text{ m}^2/\text{g}$) cao hơn so với của NF0 ($30,57 \text{ m}^2/\text{g}$). Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ các chất hữu cơ trên bề mặt cũng như nâng cao hiệu suất quang xúc tác của vật liệu composite. Nhận định này cũng được nhóm tác giả Kumar [10] đưa ra khi nghiên cứu hệ vật liệu $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$.

Các sợi carbon với đường kính khoảng 10 nm được quan sát trên ảnh TEM của MC (Hình 3a). Các hạt NiFe_2O_4 có dạng hình đa giác với kích thước khoảng 30 nm đã được quan sát trên Hình 3b. Sự có mặt của các nguyên tố Ni, Fe và O trong mẫu NF0 cũng đã được xác định trên phổ EDX (Hình 3c). Trên ảnh SEM (Hình 4a) và TEM (Hình 4b) của mẫu NFMC đã quan sát được các hạt NiFe_2O_4 có kích thước trung bình khoảng 20-30 nm phân bố đều trên các lớp của ống nano carbon. Điều này sẽ góp phần làm giảm sự kết tụ của các hạt ferrite, cải thiện hoạt tính quang xúc tác của vật liệu composite tổng hợp được [6]. Trong mẫu NFMC chỉ có mặt các nguyên tố C, Fe, O, Ni (Hình 4c), chứng tỏ mẫu thu được là tinh khiết.

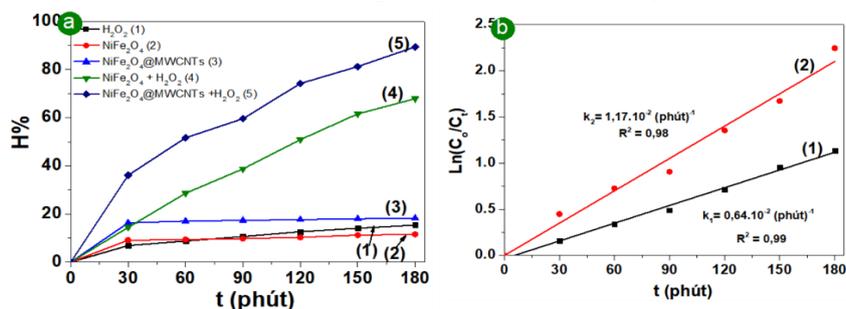


Hình 4. Ảnh (a) SEM, (b)TEM và (c) phổ EDX của mẫu NFMC

3.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy methylene blue của các vật liệu

3.2.1. Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng

Hiệu suất phân hủy MB theo thời gian chiếu sáng ở các điều kiện khác nhau được đưa ra ở Hình 5a. Sau khi chiếu sáng 180 phút lượng MB bị phân hủy chỉ đạt 11-18,27% khi chỉ có mặt H_2O_2 , hoặc mẫu NF0, NFMC. Tuy nhiên, khi có mặt đồng thời H_2O_2 và vật liệu NF0 (hoặc NFMC), hiệu suất phân hủy MB tăng lên mạnh, đạt 67,90 % và 89,41 %. Có thể thấy rằng, chất xúc tác (vật liệu chứa ferrite), ánh sáng (đèn LED), chất oxi hóa (H_2O_2) đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy MB. Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu composite NFMC được nâng cao hơn so với của vật liệu NF0 là do sự có mặt của ống nano carbon đã làm giảm đáng kể sự kết tụ của các hạt ferrite và làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Điều này đã được chứng minh qua kết quả đo diện tích bề mặt riêng và ảnh SEM, TEM của vật liệu. Mặt khác, qua phép đo phổ huỳnh quang đã cho thấy quá trình tái tổ hợp giữa electron và lỗ trống trong vật liệu NFMC giảm đáng kể so với của NiFe_2O_4 tinh khiết. Nhận định này cũng được các nhóm nghiên cứu [6], [10] đưa ra đối với hệ vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ và $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$.



Hình 5. Sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy MB vào thời gian chiếu sáng:

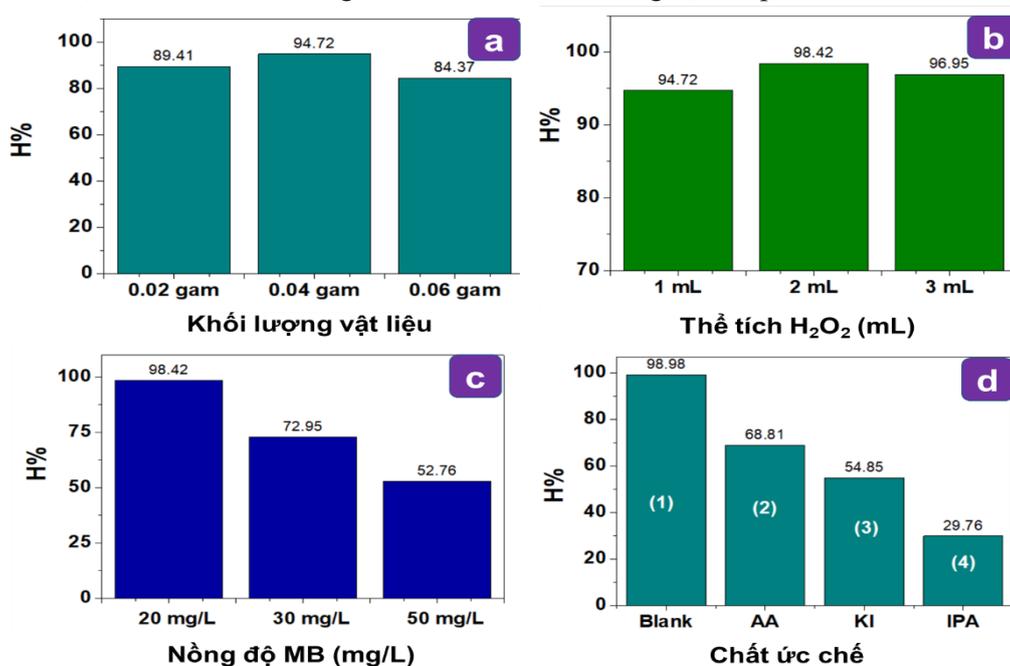
(a) khi có mặt H_2O_2 (1), NF0 (2), NFMC (3), NF0 + H_2O_2 (4), NFMC + H_2O_2 (5);

(b) sự phụ thuộc của $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian chiếu sáng khi có mặt H_2O_2 và vật liệu NF0 (1); NFMC(2)

Kết quả tính đại lượng $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian chiếu sáng được trình bày trong Hình 5b. Kết quả cho thấy, đại lượng $\ln(C_0/C_t)$ phụ thuộc tuyến tính vào thời gian chiếu sáng với hệ số hồi qui khá cao, chứng tỏ phản ứng phân hủy MB của các vật liệu NF0, NFMC tuân theo phương trình động học bậc 1. Giá trị hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy MB của vật liệu NFMC là $1,17.10^{-2} \text{ phút}^{-1}$, cao hơn 1,8 lần so với của vật liệu NF0 ($0,64.10^{-2} \text{ phút}^{-1}$).

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Hiệu suất phân hủy MB sau 180 phút chiếu sáng khi có mặt của H_2O_2 và vật liệu NFMC với khối lượng khác nhau được thể hiện ở Hình 6a. Kết quả cho thấy, lượng MB bị phân hủy là 89,41% ứng với khối lượng vật liệu NFMC là 0,02 gam. Khi tăng khối lượng vật liệu lên 0,04 gam, hiệu suất phân hủy MB tăng rõ rệt, đạt 94,72%. Nguyên nhân có thể là do trong cùng đơn vị thể tích, khi tăng lượng vật liệu NFMC sẽ làm tăng số tâm xúc tác hoạt động kèm theo lượng electron và lỗ trống tăng. Do đó, tốc độ sinh ra các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ tăng, dẫn đến lượng MB bị phân hủy tăng. Tuy nhiên, khi tăng lượng NFMC lên 0,06 gam thì hiệu suất phân hủy MB giảm xuống còn 84,37%. Hiện tượng này là do khi tăng khối lượng chất xúc tác quá mức sẽ làm giảm sự hấp thụ ánh sáng của hỗn hợp và tăng cường hiệu ứng tán xạ các bức xạ ánh sáng, do đó hiệu suất phản ứng phân hủy giảm [10], [16]. Từ kết quả thực nghiệm, chúng tôi lựa chọn khối lượng tối ưu của vật liệu NFMC là 0,04 gam để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 6. Ảnh hưởng của (a) khối lượng vật liệu NFMC, (b) lượng H_2O_2 , (c) nồng độ MB và (d) các chất ức chế đến hiệu suất phân hủy MB sau 180 phút chiếu sáng

3.2.3. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2

Sự ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đến hiệu suất phân hủy MB của vật liệu NFMC được trình bày ở Hình 6b. Sau 180 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy MB tăng từ 94,72% đến 98,42% khi thể tích H_2O_2 tăng từ 1,0 mL ÷ 2,0 mL, sau đó giảm xuống còn 96,95% khi lượng H_2O_2 tăng lên 3,0 mL. Có thể giải thích dữ kiện thực nghiệm trên như sau: Khi lượng H_2O_2 trong dung dịch tăng lên 2,0 mL, số lượng gốc $\cdot\text{OH}$ được tạo ra tăng dẫn đến hiệu suất quang xúc tác tăng [16]. Tuy nhiên, khi tăng lượng H_2O_2 đến 3,0 mL thì các phân tử H_2O_2 dư thừa có thể phản ứng với các gốc $\cdot\text{OH}$ để tạo gốc $\cdot\text{OOH}$ và H_2O , do đó làm giảm hiệu suất phân hủy MB của vật liệu. Từ kết quả khảo sát trên cho thấy, lượng H_2O_2 30% tối ưu cho quá trình phân hủy MB của hệ vật liệu NFMC là 2,0 mL.

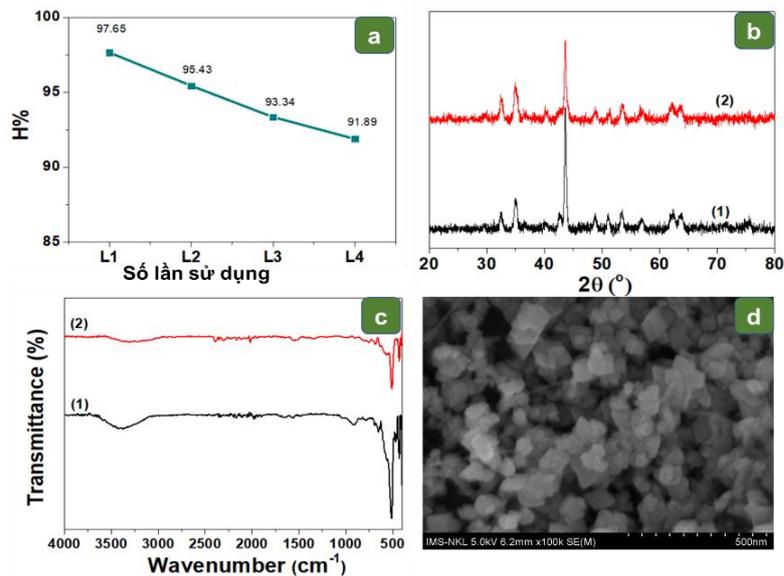
3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ MB

Hình 6c biểu diễn kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của nồng độ MB đến hiệu suất phân hủy phẩm nhuộm này của hệ vật liệu NFMC khi có mặt H_2O_2 và chiếu sáng trong thời gian 180 phút. Kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng, khi nồng độ MB tăng từ 20 mg/L đến 50 mg/L thì hiệu suất phân hủy MB giảm từ 98,42% đến 52,76% sau 180 phút chiếu sáng. Điều này được giải thích như sau: trong cùng điều kiện thí nghiệm (lượng vật liệu NFMC và H_2O_2), số lượng các tâm hoạt động là như nhau nên khi nồng độ MB tăng dẫn đến hiệu suất phân hủy phẩm nhuộm giảm [16].

3.2.5. Ảnh hưởng của các chất ức chế

Kết quả thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của các chất ức chế được đưa ra ở Hình 6c. Các chất AA, IPA, KI được sử dụng ở cùng nồng độ 0,1M nhằm bắt các gốc $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ và lỗ trống h^+ . Kết quả cho thấy có sự giảm rõ rệt hiệu suất phân hủy MB khi có mặt các chất ức chế như sau: 98,42% (không có mặt chất ức chế) > 68,81% (có AA) > 54,85% (có KI) > 29,76% (có IPA). Như vậy, có thể thấy rằng, gốc $\cdot OH$ đóng vai trò quan trọng nhất trong quá trình phân hủy MB.

3.3. Tái sử dụng của vật liệu



Hình 7. (a) Hiệu suất phân hủy MB, (b) giản đồ XRD, (c) phổ IR và (d) ảnh SEM của vật liệu NFMC ban đầu (1) và sau 04 lần sử dụng (2)

Vật liệu NFMC sau 4 lần sử dụng, hiệu suất phân hủy MB chỉ giảm gần 6% (Hình 7a). Thành phần pha, tính chất liên kết, bề mặt của vật liệu NFMC (Hình 7b,c,d) hầu như không thay đổi sau 4 lần sử dụng.

Theo công bố của nhóm tác giả [6], trên hệ xúc tác $CoFe_2O_4/MWCNTs$ và chất oxi hóa là peroxymonosulfate, hiệu suất phân hủy sulfadiazine đạt 57% sau 5 lần sử dụng. Vật liệu composite $ZnFe_2O_4/C_3N_4/GO$ cũng có khả năng tái sử dụng cao, hiệu suất phân hủy MB giảm không đáng kể sau 7 lần sử dụng [17]. Như vậy, vật liệu composite NFMC có độ bền cao, hoạt tính quang xúc tác tốt và có nhiều tiềm năng để xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải.

3.4. So sánh hoạt tính quang xúc tác của vật liệu NFMC với một số vật liệu composite khác

Kết quả so sánh hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB của một số vật liệu composite chứa ferrite được đưa ra ở Bảng 1. Kết quả so sánh cho thấy rằng, vật liệu NFMC đã tổng hợp được có khả năng phân hủy MB cao, có thể dùng trong thực tiễn để xử lý nước bị ô nhiễm khi được nghiên cứu sâu hơn.

Bảng 1. Hiệu suất phân hủy methylene blue của một số vật liệu composite chứa ferrite

Vật liệu quang xúc tác	Nồng độ MB ban đầu (mg/L)	Thời gian (phút)	Hiệu suất (%)	Tài liệu tham khảo
ZnFe ₂ O ₄ /ZnO	20	320	80,0	[18]
ZnFe ₂ O ₄ /GO	20	70	97,46	[19]
MgFe ₂ O ₄ /GO	20	60	99,3	[20]
NiFe ₂ O ₄ /MWCNTs	20	180	98,42	Nghiên cứu này

4. Kết luận

Vật liệu composite của nickel ferrite và ống nano carbon đa lớp đã được tổng hợp thành công và ứng dụng để phân hủy phẩm nhuộm methylene blue. Kết quả nghiên cứu cho thấy, sự có mặt của ống nano carbon đa lớp đã làm giảm sự kết tụ của các hạt nano NiFe₂O₄. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu NFMC là 58,31 m²/g, cao hơn đáng kể so với của vật liệu NiFe₂O₄ tinh khiết. Lượng methylene blue bị phân hủy đạt hơn 98% sau 180 phút chiếu sáng với sự có mặt của H₂O₂ và NFMC. Nghiên cứu ảnh hưởng của các chất ức chế cho thấy, gốc •OH đóng vai trò chính trong quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ. Vật liệu NiFe₂O₄/MWCNTs là chất xúc tác quang tiềm năng để phân hủy phẩm nhuộm gây ô nhiễm trong môi trường nước ở các làng nghề dệt nhuộm khi được nghiên cứu sâu hơn.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2024-TNA-11.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] K. Nagesh, K. Amit, G. M. Huang, W. W. Wu, and Y. T. Tseung, "Facile synthesis of mesoporous NiFe₂O₄/CNTs nanocomposite cathode material for high performance asymmetric pseudocapacitors," *Applied Surface Science*, vol. 433, pp. 1100-1112, 2018.
- [2] Y. Tang, Y. Ding, M. Nadeem, Y. Li, W. Zhao, Z. Guo, P. Zhang, and Y. Rui, "Enhancing maize stress tolerance with nickel ferrite nanoparticles: a sustainable approach to combat abiotic stresses," *Environmental Science: Nano*, vol. 12, pp. 302-314, 2025.
- [3] P. Rohini, B. T. Shivanand, D. J. Varsha, D. K. Pradip, and M. G. Kalyanrao, "Magnetically separable NiFe₂O₄ nanoparticles: synthesis and photocatalytic activity," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 35, no. 1, 2024, Art. no. 84.
- [4] J. Hemalatha, M. Senthil, M. A. M. Amal, and A. A. Wedad, "Facile synthesis of activated carbon/Zn Fe₂O₄ hybrid composite as an efficient photocatalyst for enhanced degradation of methylene blue (MB) and reactive red 120 dye under UV light," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 21, no. 5, pp. 1317-1329, 2024.
- [5] A. Sahmi, K. Bensadok, and M. Trari, "Electrochemical properties of CoFe₂O₄ prepared by sol-gel route. Sono-photocatalysis degradation of Rhodamine B by solar light," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 137, no. 3, pp. 1823-1837, 2024.
- [6] J. Guo, Y. Chen, W. Chen, F. G. Z. Chen, J. Wang, and Y. Fu, "CoFe₂O₄/MWCNTs as peroxymonosulfate activator for sulfadiazine degradation in wastewater: Performance, mechanisms, degradation pathway, and products toxicity assessment," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 960, pp. 170868-170885, 2023.
- [7] P. P. Chavan, U. D. Babar, R. S. Redekar, A. D. Chougale, and N. L. Tarwal, "Exploring the influence of precursor concentration on hydrothermally synthesized rGO/MnFe₂O₄ composite for a high-performance supercapacitor," *Journal of Energy Storage*, vol. 109, 2025, Art. no. 115215.
- [8] L. Chen, D. Ding, C. Liu, H. Cai, Y. Qu, S. Yang, Y. Gao, and T. Cai, "Degradation of norfloxacin by CoFe₂O₄-GO composite coupled with peroxymonosulfate: A comparative study and mechanistic consideration," *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, pp. 273-284, 2018.
- [9] A. Mehdi, T. Tayebbeh, P. Iman, A. Fazel, and M. Nezamaddin, "Magnetic CuNiFe₂O₄ nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes as a novel catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of reactive black 5," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 40, pp. 57099-57114, 2021.

- [10] V. Davis, R. M. J. Raja, J. P. J. Suzan, D. AnnieCanisiusab, C. Seena, S. Muthupandia, R. J. Madhavana, and M. V. Antony, "Comprehensive analysis of NiFe₂O₄/MWCNTs nanocomposite to degrade a healthcare waste – tetracycline," *RSC Advances*, vol. 13, pp. 28339-28361, 2023.
- [11] D. Varghese, S. Muthupandi, S. Arun, J. Francis, R. R. M. Joe, J. S. P. Jennifer, C. Annie, J. Madhavan, and A. R. M. Victor, "Visible light-driven cubic structured Ni Fe₂O₄@MWCNTs/TiO₂ ternary nanocomposite for photocatalytic degradation of ciprofloxacin," *New J. Chem*, vol. 48, no. 10, pp. 4351-4371, 2024.
- [12] M. Stefana, C. Leosteana, A. Popaa, D. Tolomana, I. Perhaitab, A. Cadisb, S. Macaveia, and O. Panaa, "Highly stable MWCNT-CoFe₂O₄ photocatalyst. EGA-FTIR coupling as efficient tool to illustrate the formation mechanism," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 928, 2022, Art. no. 167188.
- [13] B. Biswas, M. F. Ahmed, M. L. Rahman, J. Khanam, M. H. R. Bhuiyan, and N. Sharmin, "Investigation of structural, optical, and magnetic properties of NiFe₂O₄ for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants through photo fenton reactions," *Heliyon*, vol. 10, no. 17, 2024, Art. no. e37199.
- [14] C. Tikendrajit, S. Aquif, and C. Bolin, "A comprehensive review on magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles: Synthesis approaches and catalytic proficiency in various coupling reactions," *Tetrahedron*, vol. 164, no. 10, 2024, Art. no. 134172.
- [15] D. Varghese, S. R. Niranjana, P. J. S. Jennifer, S. Muthupandi, J. Madhavan, and A. R. M. Victor, "Synergistic design of CuO/CoFe₂O₄/MWCNTs ternary nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light," *Sci. Rep.*, vol. 15, 2025, Art. no. 320.
- [16] L. T. T. Nguyen, H. T. Vu, A. T. T. Duong, N. V. Vu, V. T. M. Ngo, T. T. H. Pham, H. Q. Nguyen, T. Q. Tran, N. T. T. Nguyen, and T. V. Tran, "Effect of Cu²⁺ Ions Substitution on Structure and Photocatalytic Activity of CuxNi1-xFe₂O₄ Nanoparticles," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 49, pp. 8475–8488, 2024.
- [17] M. Farhang, A. M. Ghadiri, P. Hassani, and A. R. Akbarzadeh, "Highly efficient ZnFe₂O₄ decorated g-C₃N₄/GO with biomedical and photocatalytic activities," *Ceramics International*, vol. 50, no. 7, pp. 11716-11729, 2024.
- [18] Z. Morad, T. Karim, J. Navio, M. Hidalgo, C. J. Paez, and K. Abdelhak, "Preparation of ZnFe₂O₄/ZnO composite: Effect of operational parameters for photocatalytic degradation of dyes under UV and visible illumination," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 390, 2020, Art. no. 112305.
- [19] M. Israr, J. Iqbal, A. Arshad, S. O. Aisida, and I. Ahmad, "A unique ZnFe₂O₄/graphene nanoplatelets nanocomposite for electrochemical energy storage and efficient visible light driven catalysis for the degradation of organic noxious in wastewater," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 140, 2020, Art. no. 109333.
- [20] M. Israr, J. Iqbal, A. Arshad, P. G. Romero, and R. Benages, "Multifunctional MgFe₂O₄/GNPs nanocomposite: Graphene-promoted visible light driven photocatalytic activity and electrochemical performance of MgFe₂O₄ nanoparticles," *Solid State Sciences*, vol. 110, 2020, Art. no. 106363.
- [21] M. Ala, S. Thirukachhi, S. P. Vattikuti, M. Panchanathan, J. Eue-Soon, S. F. Shaikh, A. Kumar, K. Sharma, and K. K. Hyeon, "Development of MgFe₂O₄/ZnFe₂O₄/CeO₂ nanocomposites: Exploration for electrochemical energy storage and biocompatible properties," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 172, 2025, Art. no. 113736.
- [22] D. Varghese, M. J. R. Ruban, P. J. S. Jennifer, D. AnnieCanisius, K. Ramya, S. Muthupandi, J. Madhavan, and M. V. A. Raj, "Visible light-driven photocatalytic removal of tetracycline healthcare waste by retrievable ZnFe₂O₄/MWCNTs nanocomposite," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 35, no. 4, 2024, Art. no. 279.