

TỔNG HỢP VẬT LIỆU TỔ HỢP AgNPs/Fe₂O₃ HÌNH THÁI LẬP PHƯƠNG VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHẢN ỨNG KHỬ 4-NITROPHENOL

Tôn Thất Tuấn¹, Vũ Tùng Dương², Hồ Văn Minh Hải^{*}

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Khoa Cơ bản, Trường Đại học Nguyễn Huệ

*Email: hvmhai@hueuni.edu.vn

Ngày nhận bài: 19/3/2026; ngày hoàn thành phản biện: 30/3/2026; ngày duyệt đăng: 8/4/2026

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp AgNPs/Fe₂O₃ hình thái lập phương được tổng hợp thông qua quá trình nhiệt phân trực tiếp tiền chất Prussian blue có chứa ion Ag⁺ ở các nhiệt độ khác nhau. Cấu trúc và đặc trưng của vật liệu được nghiên cứu bằng nhiều phương pháp phân tích hiện đại: SEM, TEM, XRD, FT-IR, UV-Vis và BET. Kết quả cho thấy vật liệu tổ hợp AgNPs/Fe₂O₃ được hình thành từ các hạt kích thước nano liên kết với nhau tạo nên cấu trúc xốp với diện tích bề mặt riêng lớn. Nhiệt độ nung có ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc và tính chất của vật liệu. Trong đó, mẫu nung ở 450 °C trong 2 giờ cho thấy hình thái cấu trúc lập phương rõ ràng, các hạt nano bạc phân tán đồng đều trên nền oxide đơn pha Fe₂O₃. Vật liệu AgNPs/Fe₂O₃ được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol trong môi trường nước. Kết quả cho thấy AgNPs/Fe₂O₃ được nung 450 °C trong 2 giờ có hoạt tính xúc tác tốt nhất, phản ứng tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc nhất với hằng số tốc độ biểu kiến k_{app} đạt 0,723 phút⁻¹, cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong xử lý các hợp chất nitro thơm trong môi trường nước.

Từ khóa: AgNPs/Fe₂O₃, hình thái lập phương, khử xúc tác, 4-nitrophenol.

1. MỞ ĐẦU

Trong những thập kỷ gần đây, sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp như dệt nhuộm, sản xuất dược phẩm, thuốc bảo vệ thực vật và hóa chất đã làm gia tăng đáng kể lượng các hợp chất hữu cơ độc hại thải ra môi trường nước [1-2]. Trong số đó, các hợp chất nitrophenol được xem là những chất ô nhiễm nguy hiểm do có độc tính cao, độ bền hóa học lớn, khó phân hủy sinh học và có khả năng tích lũy lâu dài trong hệ sinh thái [4-5]. Đặc biệt, 4-nitrophenol (4-NP) là một hợp chất trung gian phổ biến trong

nhiều ngành công nghiệp và được xếp vào nhóm các chất ô nhiễm ưu tiên cần xử lý do gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và môi trường. Các phương pháp xử lý truyền thống như hấp phụ, keo tụ hoặc xử lý sinh học thường cho hiệu quả hạn chế đối với các hợp chất này do tính ổn định hóa học cao của chúng. Vì vậy, việc phát triển các vật liệu xúc tác hiệu quả nhằm chuyển hóa hoặc khử các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại đang trở thành một hướng nghiên cứu quan trọng trong lĩnh vực hóa học môi trường [6-8]. Trong những năm gần đây, các vật liệu nano oxit kim loại bán dẫn đã thu hút sự quan tâm lớn nhờ những ưu điểm nổi bật như diện tích bề mặt lớn, khả năng điều chỉnh cấu trúc và hoạt tính xúc tác cao. Trong số đó, oxit sắt (Fe₂O₃) được nghiên cứu rộng rãi do có độ bền hóa học tốt, độc tính thấp, giá thành rẻ và đặc biệt là khả năng tách khỏi dung dịch bằng từ trường sau phản ứng [9-10]. Tuy nhiên, các vật liệu Fe₂O₃ đơn pha thường gặp một số hạn chế như khả năng truyền điện tích còn hạn chế dẫn đến hiệu suất xúc tác chưa thực sự tối ưu. Để khắc phục những hạn chế này, việc kết hợp oxit sắt với các nano kim loại quý như bạc (AgNPs) nhằm tạo ra các vật liệu tổ hợp đã được chứng minh là một giải pháp hiệu quả. Các hạt nano Ag có thể đóng vai trò là các tâm xúc tác hoạt động mạnh, giúp tăng cường quá trình chuyển electron, giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng và từ đó nâng cao đáng kể hiệu suất xúc tác của hệ vật liệu [11-12].

Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp AgNPs/Fe₂O₃ có cấu trúc hình thái lập phương được tổng hợp thông qua quá trình nhiệt phân tiền chất Prussian Blue có pha tạp ion Ag⁺. Cấu trúc và hình thái của vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp phân tích hiện đại như SEM, TEM, HR-TEM, XRD, FT-IR, UV-Vis và BET. Hoạt tính xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua phản ứng khử 4-nitrophenol trong môi trường nước. Kết quả nghiên cứu không chỉ góp phần làm rõ mối quan hệ giữa cấu trúc, hình thái và hoạt tính xúc tác của hệ vật liệu AgNPs/Fe₂O₃ mà còn mở ra tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất

Kali hexacyanoferrat(II) (K₄Fe(CN)₆·3H₂O), polyvinylpyrrolidone (PVP) được cung cấp bởi hãng Merck (Đức). Bạc nitrat (AgNO₃), 4-nitrophenol và dung môi ethanol được mua từ hãng Daejung (Hàn Quốc). Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế thêm.

2.2. Thiết bị

Độ kết tinh của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8 Advance Bruker sử dụng bức xạ CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Hình thái và cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800) và

kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, HR-TEM, JEOL JEM 1230). Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được đo trên thiết bị Shimadzu IRPrestige-21, trong khi phổ hấp thụ UV-Vis được ghi nhận bằng máy quang phổ Jasco V-630. Diện tích bề mặt riêng và đặc trưng lỗ xốp của mẫu được xác định bằng phương pháp hấp phụ – khử hấp phụ N_2 trên thiết bị Micromeritics CMS 2020, diện tích bề mặt được tính theo mô hình BET và phân bố kích thước lỗ xốp được xác định theo phương pháp BJH.

2.3. Tổng hợp vật liệu tổ hợp AgNPs/ Fe_2O_3 [13]

Quá trình tổng hợp vật liệu AgNPs/ Fe_2O_3 có hình thái lập phương được thực hiện qua hai giai đoạn. Trước hết, vật liệu khung hữu cơ-kim loại Prussian Blue (PB) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Cụ thể, 3,8 g polyvinylpyrrolidone (PVP, K30, MW $\approx$ 40000) và 0,11 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ được hòa tan trong 50 mL dung dịch HCl 0,1 M để tạo thành dung dịch màu xanh đồng nhất. Hỗn hợp dung dịch sau đó được chuyển vào bình Teflon đặt trong autoclave và tiến hành phản ứng thủy nhiệt ở 80 °C trong 24 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, sản phẩm rắn màu xanh được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol, sau đó sấy ở 60 °C trong 24 giờ để thu được vật liệu Prussian Blue.

Trong bước tiếp theo, 0,05 g PB và lượng dư $AgNO_3$ (3 mmol) được phân tán trong 50 mL nước cất và khuấy ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sản phẩm Ag^+/PB thu được được lọc và rửa bằng nước cất và ethanol. Cuối cùng, vật liệu Ag^+-PB được nung ở các nhiệt độ khác nhau (350, 450 và 550 °C) trong 2 giờ với tốc độ nâng nhiệt 5 °C/phút trong môi trường không khí để tạo thành vật liệu AgNPs/ Fe_2O_3 -T (T = 350, 450 và 550) có hình thái lập phương. Tương tự, vật liệu Prussian Blue cũng được nung theo quy trình trên để thu được Fe_2O_3 có hình thái lập phương.

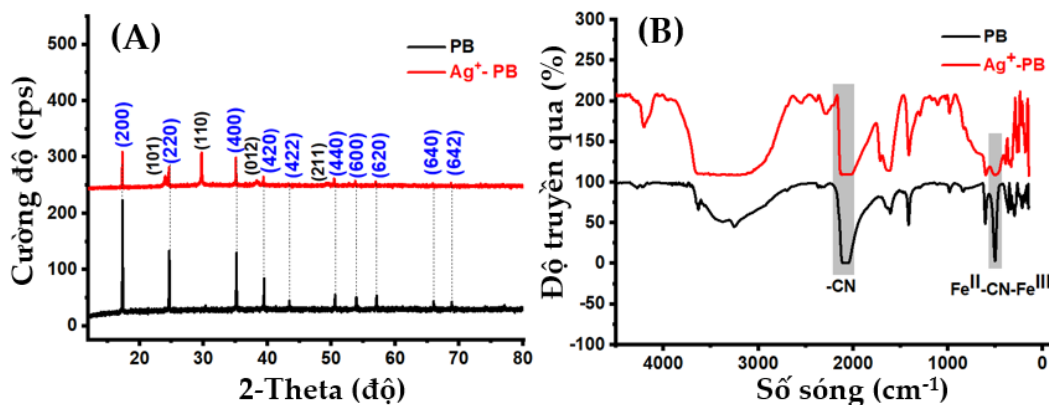
2.4. Đánh giá hoạt tính xúc tác khử 4-nitrophenol

Phản ứng khử 4-nitrophenol (4-NP) được theo dõi bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis trên thiết bị Thermo Evolution 201 (Mỹ) tại bước sóng 400 nm. Trong thí nghiệm, 3 mL dung dịch 4-nitrophenol (20 mg L^{-1}) và 5 mg $NaBH_4$ được cho vào cuvet thạch anh. Sau khi dung dịch chuyển sang màu vàng đậm ổn định, 5 μL dung dịch phân tán xúc tác AgNPs/ Fe_2O_3 (5 mg mL^{-1}) được thêm vào hỗn hợp phản ứng. Quá trình phản ứng được theo dõi liên tục bằng phổ UV-Vis tại bước sóng cực đại 400 nm, với thời gian ghi phổ mỗi 15 giây. Độ chuyển hóa của phản ứng khử 4-NP được tính theo công thức: Độ chuyển hóa (%) = $(1 - C_t/C_0) \times 100$

Trong đó: C_0 là nồng độ ban đầu của 4-NP; C_t là nồng độ 4-NP tại thời điểm t.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

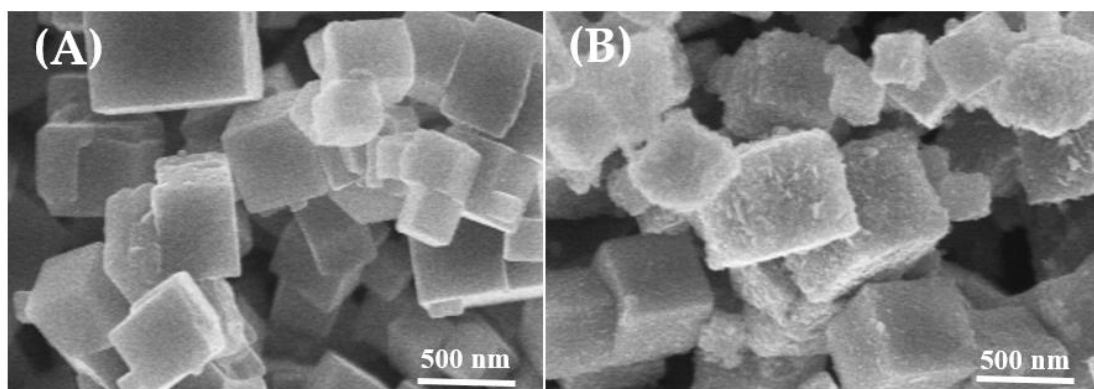
3.1. Đặc trưng vật liệu



Hình 1. Giản đồ XRD (a) và phổ FT-IR (b) của khung hữu cơ kim loại Prussian blue (PB) và Ag⁺-PB.

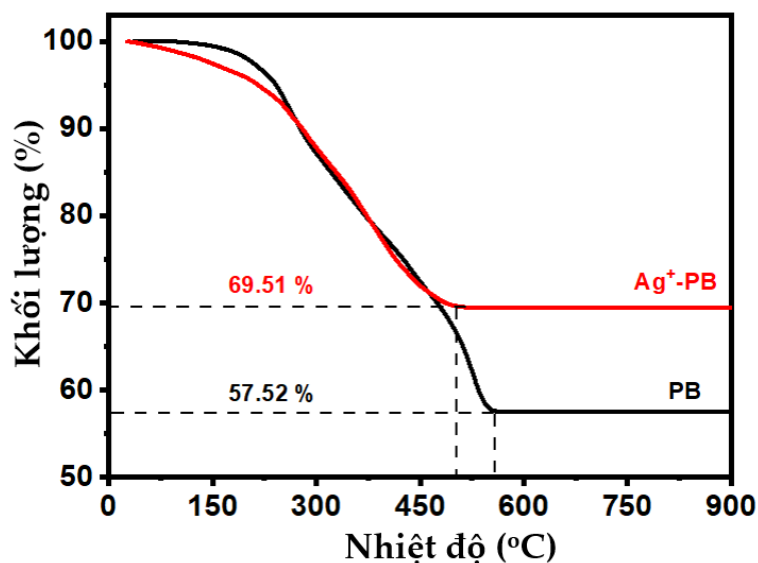
Hình 1a trình bày giản đồ XRD của khung hữu cơ kim loại Prussian blue (PB) và Ag⁺-PB. Kết quả cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ quan sát được trên giản đồ XRD của vật liệu PB hoàn toàn phù hợp với cấu trúc lập phương tâm diện của pha tinh thể Prussian Blue theo dữ liệu chuẩn JCPDS số 01-071-6156 [14]. Ngoài ra, quan sát trên giản đồ không xuất hiện bất kỳ đỉnh nhiễu xạ pha tạp nào khác, cho thấy vật liệu tổng hợp đạt độ tinh khiết cao. Sau khi pha tạp ion Ag⁺ vào hệ, trên giản đồ XRD của vật liệu Ag⁺-PB xuất hiện thêm bốn đỉnh nhiễu xạ mới tại các góc 2θ lần lượt là 23,8°, 29,9°, 38,6° và 49,5°, tương ứng với các mặt tinh thể (101), (110), (012) và (211) của AgCN. Kết quả này chứng tỏ ion Fe²⁺ trong cấu trúc Fe₄[Fe(CN)₆]₃·nH₂O đã bị thay thế bởi ion Ag⁺, dẫn đến sự hình thành cấu trúc Ag₄[Fe(CN)₆]. Tuy nhiên, cấu trúc này kém bền ở nhiệt độ trên 70 °C và bị phân hủy trong quá trình sấy, chuyển hóa thành pha AgCN [15].

Quan sát phổ FT-IR của hai vật liệu PB và Ag⁺-PB (hình 1b) cho thấy vật liệu PB xuất hiện các đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 2087 cm⁻¹ và 499 cm⁻¹, lần lượt tương ứng với dao động kéo dãn của liên kết C≡N và dao động đặc trưng của cầu nối Fe²⁺-CN-Fe³⁺ trong mạng tinh thể PB [16]. Đáng chú ý, cường độ đỉnh tại 499 cm⁻¹ giảm đáng kể ở mẫu Ag⁺-PB, chứng tỏ sự suy giảm liên kết Fe²⁺-CN-Fe³⁺ do quá trình thay thế Fe²⁺ bằng Ag⁺ trong cấu trúc.



Hình 2. Ảnh SEM của PB (a) và Ag⁺-PB (b).

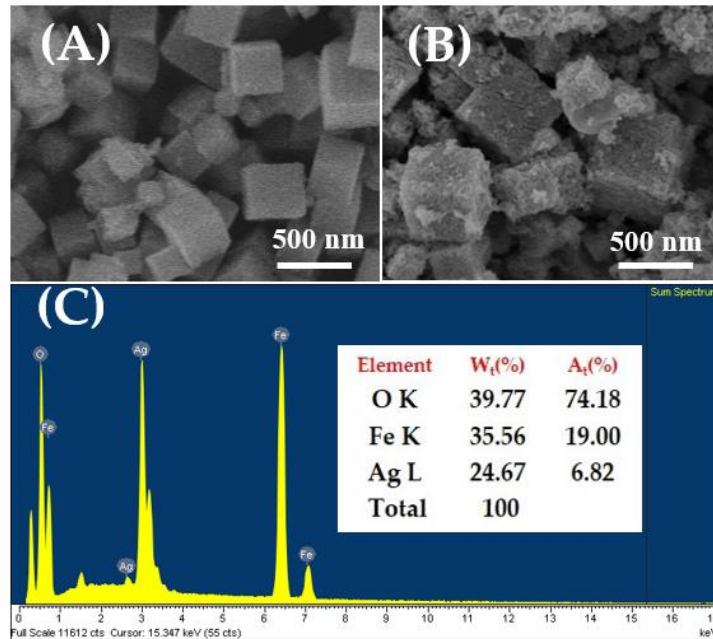
Ảnh hiển vi điện tử (hình 2a và b) cho thấy cả hai mẫu đều có hình thái vi lập phương đặc trưng. Tuy nhiên, bề mặt của mẫu Ag⁺-PB trở nên thô ráp hơn so với mẫu PB ban đầu, điều này có thể liên quan đến sự biến đổi cấu trúc tinh thể và sự hình thành các hạt AgCN trên bề mặt sau quá trình thay thế ion. Các kết quả thu được từ phân tích XRD, phổ FT-IR và quan sát hình thái học khẳng định rằng quá trình biến tính bằng ion Ag⁺ đã gây ra những thay đổi rõ rệt về cấu trúc tinh thể cũng như vi hình thái của vật liệu.



Hình 3. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của các mẫu PB và Ag⁺-PB

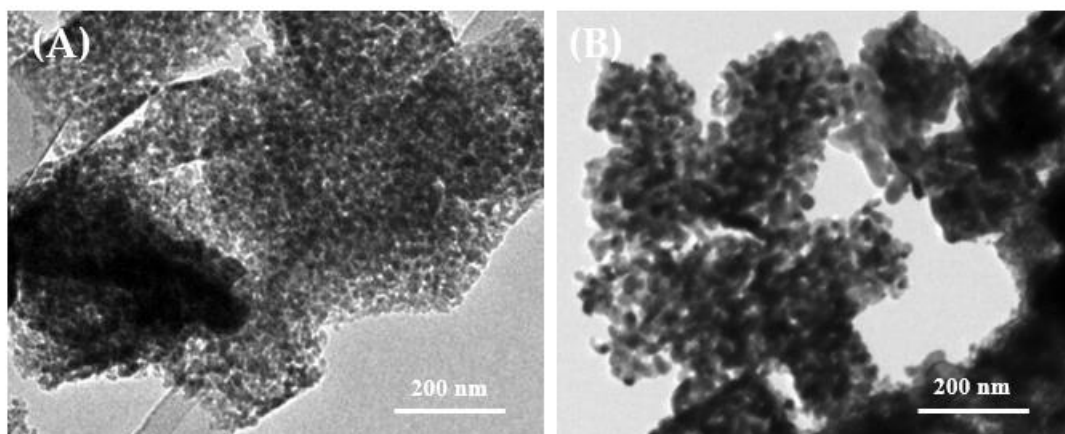
Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của các vật liệu PB và Ag⁺-PB được tiến hành trong môi trường không khí và kết quả được trình bày ở hình 3. Đối với vật liệu PB, sự suy giảm khối lượng đáng kể được ghi nhận tại khoảng 523 °C, cho thấy quá trình oxy hóa ion Fe²⁺ và sự phân hủy của phối tử CN⁻ trong cấu trúc. Trong khi đó, mẫu Ag⁺-PB xuất hiện sự mất khối lượng rõ rệt ở khoảng 375 °C. Kết quả này cho thấy sự có mặt của ion Ag⁺ đã làm giảm nhiệt độ phân hủy của vật liệu. Đồng thời trong quá trình nung,

Ag⁺ được khử *in-situ* tạo thành các hạt nano Ag (AgNPs) và thúc đẩy sự chuyển hóa cấu trúc PB thành pha Fe₂O₃ dạng vi lập phương.



Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu Fe₂O₃-450 (a) và AgNPs/Fe₂O₃-450 (b); phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của AgNPs/Fe₂O₃-450 (c)

Hình thái của các sản phẩm sau nung ở 450 °C (ký hiệu Fe₂O₃-450 đối với vật liệu Fe₂O₃ và AgNPs/Fe₂O₃-450 đối với AgNPs/Fe₂O₃) được trình bày trong hình 4a và 4b. Kết quả cho thấy cả hai vật liệu đều có hình thái dạng lập phương đặc trưng của tiền chất ban đầu. Tuy nhiên, bề mặt các hạt sau nung trở nên thô ráp hơn, hiện tượng này được giải thích là do sự thoát khí trong quá trình lưu nhiệt trong điều kiện nung ngoài không khí, tạo nên các lỗ rỗng trên bề mặt vật liệu. Phổ EDX (hình 4c) xác nhận sự hiện diện và thành phần nguyên tố của Fe, O và Ag trong các vi lập phương AgNPs/Fe₂O₃-450. Những kết quả này chứng minh sự hình thành thành công của vật liệu tổ hợp AgNPs/Fe₂O₃ với cấu trúc và thành phần mong muốn.



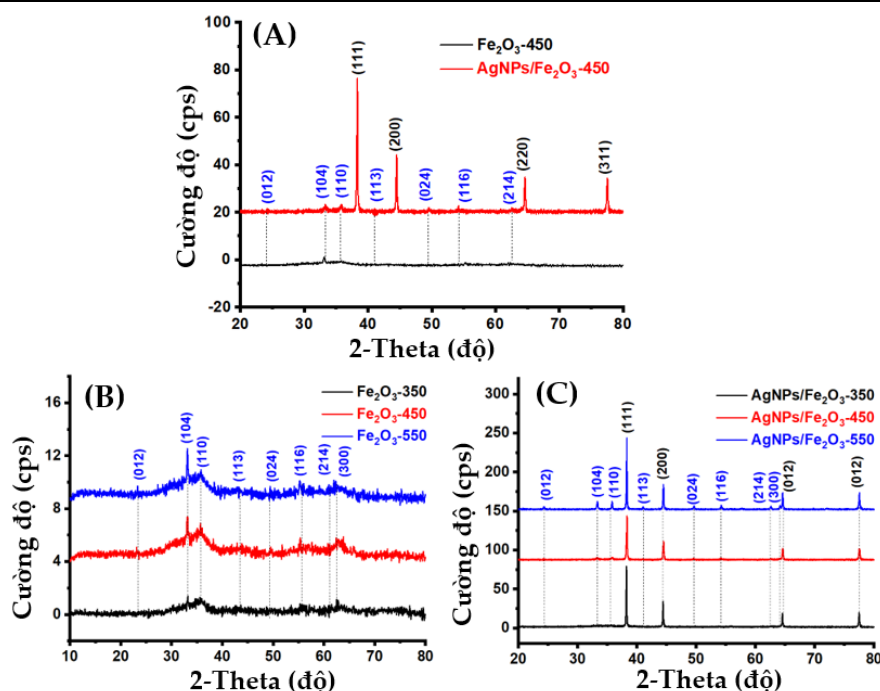
Hình 5. Ảnh TEM của vật liệu Fe_2O_3 -450 (a) và $\text{AgNPs}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -450 (b)

Hình thái của vật liệu Fe_2O_3 -450 và $\text{AgNPs}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -450 được khảo sát chi tiết hơn bằng ảnh TEM (hình 5a, b). Kết quả cho thấy vật liệu $\text{AgNPs}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ xuất hiện các lỗ xốp bên trong cấu trúc với kích thước khoảng 10 nm, lớn hơn so với vật liệu Fe_2O_3 đơn pha. Đáng chú ý, các lỗ xốp này tạo thành mạng lưới liên thông có trật tự trong tinh thể. Bên cạnh đó, kích thước các hạt nano sơ cấp của mẫu $\text{AgNPs}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -450 cũng tăng đáng kể so với mẫu Fe_2O_3 -450.

Bảng 1. Kích thước tinh thể và đặc tính xốp của các vật liệu Fe_2O_3 và $\text{AgNPs}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ được nung ở các nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ.

Vật liệu	Kích thước Fe_2O_3 , nm*	Kích thước AgNPs, nm**	Diện tích bề mặt, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Đường kính trung bình của mao quản, nm	Thể tích mao quản, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
Fe_2O_3 -350	3,36		162,30	4,29	0,17
Fe_2O_3 -450	4,09		99,61	13,88	0,33
Fe_2O_3 -550	5,11		95,01	15,27	0,35
$\text{AgNPs}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -350	3,79	10,48	45,32	13,86	0,16
$\text{AgNPs}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -450	5,91	12,98	34,98	18,24	0,17
$\text{AgNPs}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -550	6,29	15,27	15,01	27,41	0,11

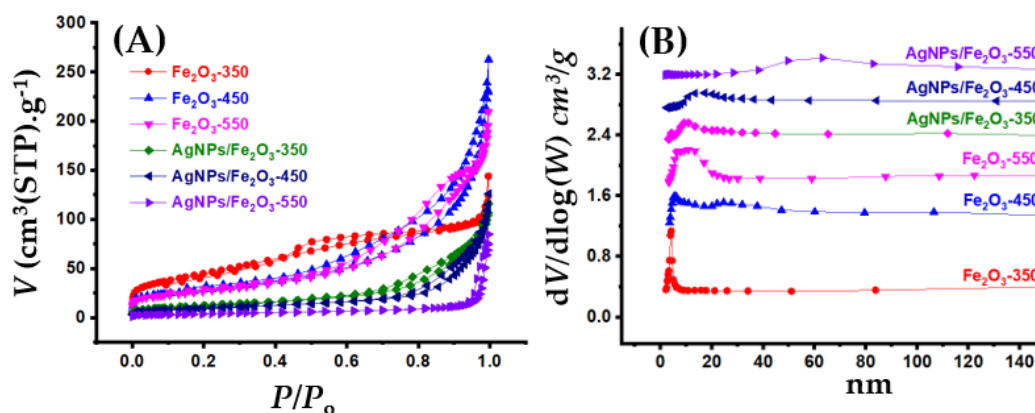
*Được tính toán từ phương trình Scherrer dựa trên mặt tinh thể Fe_2O_3 (104) với giá trị 2θ khoảng $33,39^\circ$; và ** dựa trên AgNPs (111) với giá trị 2θ khoảng $38,21^\circ$.



Hình 6. Giảm đồ XRD của vật liệu Fe₂O₃-450, AgNPs/Fe₂O₃-450 (a); Fe₂O₃-T (b) và AgNPs/Fe₂O₃-T (c) được nung ở các nhiệt độ khác nhau T (T=350, 450, 550 °C) trong 2 giờ

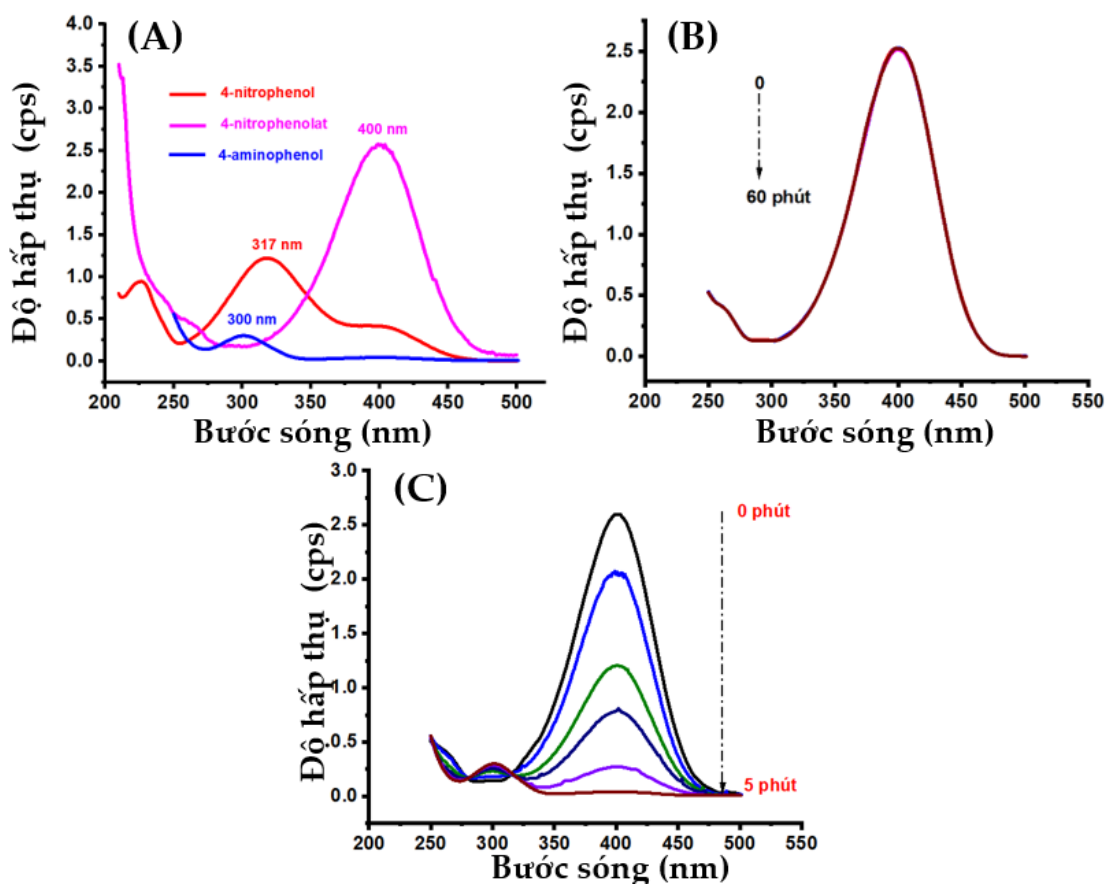
Hình 6 trình bày giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các vật liệu Fe₂O₃ và AgNPs/Fe₂O₃ được nung ở các nhiệt độ khác nhau (T = 350, 450 và 550 °C) trong 2 giờ. Đối với vật liệu AgNPs/Fe₂O₃-450 (Hình 6a), các đỉnh nhiễu xạ tại 2θ: 24,17; 33,39; 35,85; 41,02; 49,57; 54,08 và 62,34° được quy cho pha tinh thể α-Fe₂O₃ (JCPDS số 33-0664) [17]. Đồng thời, các đỉnh tại 2θ: 38,21; 44,35; 64,35 và 77,36° đặc trưng các hạt nano Ag (AgNPs) (JCPDS số 65-2871) [12], chứng tỏ các ion Ag⁺ đã được khử thành AgNPs. So với mẫu Fe₂O₃-450, các đỉnh nhiễu xạ của α-Fe₂O₃ trong mẫu AgNPs/Fe₂O₃-450 vẫn giữ nguyên vị trí, cho thấy cấu trúc tinh thể không bị thay đổi khi hình thành vật liệu tổ hợp. Tuy nhiên, cường độ các đỉnh tăng và trở nên sắc nét hơn, phản ánh độ kết tinh được cải thiện. Đặc biệt, đỉnh (111) của Ag tại 2θ= 38,21° xuất hiện rõ rệt, chứng minh sự hình thành và phân bố của AgNPs trên nền Fe₂O₃. Đối với các mẫu Fe₂O₃ nung ở các nhiệt độ khác nhau (hình 6b), tất cả các đỉnh nhiễu xạ đều phù hợp với pha α-Fe₂O₃, cho thấy quá trình chuyển hóa từ tiền chất sang oxit sắt đã hoàn toàn. Khi nhiệt độ nung tăng từ 350 lên 550 °C, các đỉnh nhiễu xạ trở nên sắc nét hơn, chứng tỏ độ kết tinh tăng lên và kích thước tinh thể phát triển theo nhiệt độ. Tương tự, trong hình 6c, các mẫu AgNPs/Fe₂O₃ nung ở các nhiệt độ khác nhau đều xuất hiện đồng thời các đỉnh đặc trưng của α-Fe₂O₃ và Ag kim loại. Khi tăng nhiệt độ nung, cường độ các đỉnh Ag tăng lên rõ rệt, cho thấy sự hình thành và phát triển của các hạt AgNPs. Đồng thời, kích thước tinh thể trung bình của AgNPs, tính theo phương trình Scherrer, tăng dần theo nhiệt độ nung, phản ánh quá trình kết tinh và kết tụ hạt xảy ra mạnh hơn ở nhiệt độ cao (bảng 1). Điều này cho thấy

nhệt độ nung đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh cấu trúc và tính chất của vật liệu.



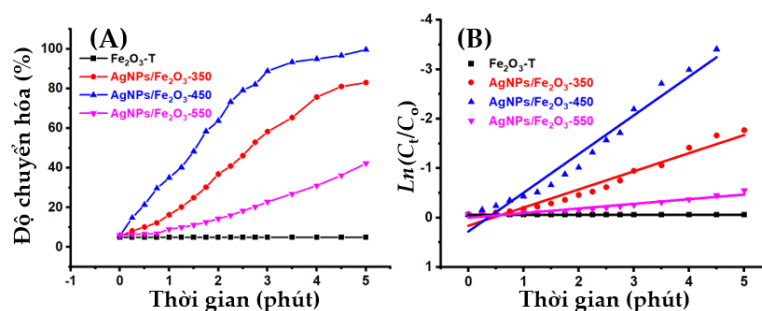
Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ nitơ (a) và đường cong phân bố kích thước lỗ xốp (b) của những vật liệu Fe₂O₃ và AgNPs/Fe₂O₃ thu được ở các nhiệt độ nung khác nhau (T= 350, 450 và 550 °C) trong 2 giờ

Hình 7 trình bày các đường đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ N₂ và phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu, trong khi đó các thông số đặc trưng tính chất xốp được tổng hợp trong Bảng 1. Tất cả các mẫu đều thuộc kiểu IV với vòng trễ H3 theo phân loại IUPAC, đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình [18]. Đối với các mẫu Fe₂O₃, lượng hấp phụ tăng dần theo áp suất tương đối và tăng mạnh ở vùng $P/P_0 > 0,8$, cho thấy hệ lỗ xốp phát triển tốt. Cấu trúc này hình thành từ sự phân hủy khung Prussian Blue, tạo nên mạng lưới lỗ xốp tương đối trật tự. Kết quả phân bố kích thước lỗ xốp cho thấy các lỗ xốp chủ yếu nằm trong vùng mesopore. Đối với các vật liệu tổ hợp AgNPs/Fe₂O₃, dạng đường đẳng nhiệt vẫn được duy trì, tuy nhiên thể tích hấp phụ giảm rõ rệt so với Fe₂O₃, phản ánh sự giảm diện tích bề mặt riêng. Nguyên nhân chủ yếu do sự lắng đọng của các hạt AgNPs trên bề mặt và trong các mao quản. Ngoài ra, khi tăng nhiệt độ nung từ 350 đến 550 °C, diện tích bề mặt tiếp tục giảm trong khi kích thước lỗ xốp trung bình tăng lên. Hiện tượng này được giải thích bởi quá trình thiêu kết, làm các hạt nano kết tụ, dẫn đến giảm vi mao quản và mở rộng mao quản trung bình. Điều này cho thấy nhiệt độ nung có ảnh hưởng quan trọng đến cấu trúc xốp và tính chất của vật liệu.



Hình 8. Phổ UV-Vis của 4-NP trước và sau khi thêm NaBH₄ (a); sự thay đổi theo thời gian của phản ứng khi vắng mặt (b) và có sự hiện diện xúc tác AgNPs/Fe₂O₃-450 (c).

Hoạt tính xúc tác của vật liệu AgNPs/Fe₂O₃-450 trong phản ứng khử 4-nitrophenol (4-NP) bằng NaBH₄ đã được khảo sát bằng phổ UV-Vis. Như trình bày ở hình 8a, dung dịch 4-NP ban đầu có đỉnh hấp thụ tại 317 nm, sau khi bổ sung NaBH₄, đỉnh này dịch chuyển về khoảng 400 nm, đặc trưng cho sự hình thành ion 4-nitrophenolat trong môi trường kiềm. Khi không có mặt chất xúc tác (hình 8b), cường độ hấp thụ tại 400 nm gần như không thay đổi theo thời gian, cho thấy phản ứng khử diễn ra rất chậm. Ngược lại, khi bổ sung vật liệu AgNPs/Fe₂O₃-450 (hình 8c), cường độ đỉnh tại 400 nm giảm nhanh và biến mất hoàn toàn sau khoảng 5 phút, chứng tỏ quá trình khử diễn ra hiệu quả. Đồng thời, sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ mới tại khoảng 300 nm được ghi nhận, tương ứng với sự hình thành sản phẩm 4-aminophenol, khẳng định vai trò xúc tác của vật liệu trong quá trình chuyển hóa 4-NP.



Hình 9. Độ chuyển hóa phân hủy 4-NP (a) và giản đồ $\ln(C_t/C_0)$ theo thời gian (c) của những vật liệu Fe₂O₃ và AgNPs/Fe₂O₃ thu được ở các nhiệt độ nung khác nhau (T= 350, 450 và 550 °C) trong 2 giờ

Hình 9 trình bày độ chuyển hóa 4-NP và đồ thị $\ln(C_t/C_0)$ theo thời gian của các mẫu Fe₂O₃ và AgNPs/Fe₂O₃ nung ở các nhiệt độ khác nhau (350, 450 và 550 °C). Kết quả cho thấy các mẫu Fe₂O₃ hầu như không có hoạt tính xúc tác, khi độ chuyển hóa gần như không thay đổi theo thời gian. Ngược lại, các mẫu AgNPs/Fe₂O₃ thể hiện hoạt tính xúc tác rõ rệt, trong đó mẫu AgNPs/Fe₂O₃-450 đạt hiệu quả cao nhất với độ chuyển hóa khoảng 99% sau 5 phút. Mẫu AgNPs/Fe₂O₃-350 đạt khoảng 80%, trong khi mẫu nung ở 550 °C giảm còn khoảng 40%, do hiện tượng kết tụ hạt và suy giảm diện tích bề mặt ở nhiệt độ cao.

Động học phản ứng tuân theo mô hình giả bậc nhất do NaBH₄ dư, được mô tả bởi phương trình $\ln(C_t/C_0) = -k_{app} \cdot t$. Các giá trị hằng số tốc độ biểu kiến của AgNPs/Fe₂O₃-T (T= 350, 450 và 550) lần lượt là 0,342; 0,723 và 0,094 phút⁻¹, với hệ số tương quan cao. Trong đó, mẫu AgNPs/Fe₂O₃-450 thể hiện hoạt tính xúc tác tối ưu, phù hợp với các kết quả đặc trưng vật liệu.

Trong đó: k_{app} là hằng số tốc độ biểu kiến.

Các phương trình động học của AgNPs/Fe₂O₃-T được mô tả như sau:

$$\text{AgNPs/Fe}_2\text{O}_3\text{-350: } \ln(C_t/C_0) = (-0,342 \pm 0,016)t + (0,019 \pm 0,043), r=0,962$$

$$\text{AgNPs/Fe}_2\text{O}_3\text{-450: } \ln(C_t/C_0) = (-0,723 \pm 0,0281)t + (0,035 \pm 0,0843), r=0,973 \quad (3.4)$$

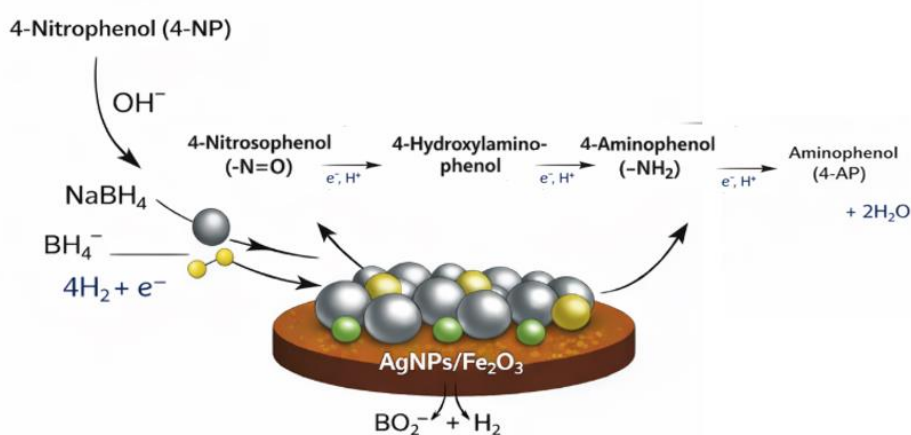
$$\text{AgNPs/Fe}_2\text{O}_3\text{-550: } \ln(C_t/C_0) = (-0,094 \pm 0,0005)t + (0,006 \pm 0,016), r=0,952 \quad (3.6)$$

Kết quả cho thấy các đồ thị tuyến tính thu được có hệ số tương quan cao, chứng tỏ phản ứng tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc nhất. Hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app}) của các mẫu AgNPs/Fe₂O₃-T (T = 350, 450 và 550 °C) lần lượt là 0,342; 0,723 và 0,094 phút⁻¹. Trong đó, mẫu AgNPs/Fe₂O₃-450 thể hiện giá trị k_{app} cao nhất, cho thấy hoạt tính xúc tác vượt trội so với các mẫu còn lại. Kết quả này phù hợp với các phân tích đặc trưng trước đó, cho thấy nhiệt độ nung 450 °C tạo điều kiện tối ưu về cấu trúc và sự phân tán của AgNPs trên bề mặt Fe₂O₃.

Bảng 2 trình bày sự so sánh hoạt tính xúc tác của hệ AgNPs/Fe₂O₃ với một số vật liệu đã được công bố. Có thể nhận thấy rằng xúc tác AgNPs/Fe₂O₃ trong nghiên cứu này đạt giá trị k_{app} lên đến 0,723 phút⁻¹, cao hơn so với nhiều hệ xúc tác khác như Au@[Na]-HAMS (0,310 phút⁻¹), Pd/C (0,529 phút⁻¹), Co@C (0,660 phút⁻¹) và Pt/Co₃O₄-CeO₂ (0,678 phút⁻¹). Điều này cho thấy hệ AgNPs/Fe₂O₃ có tiềm năng ứng dụng cao trong phản ứng khử 4-nitrophenol, nhờ sự kết hợp hiệu quả giữa các tâm hoạt động AgNPs và chất mang Fe₂O₃.

Bảng 2: Sự so sánh hoạt tính xúc tác của hệ AgNPs/Fe₂O₃ với một số vật liệu đã được công bố

Mẫu	Cấu trúc vật liệu	C_{4-NP} (mM)	$C_{xúc\ tác}$ (mg mL ⁻¹)	Thời gian (phút)	K_{app} (phút ⁻¹)	TLTK
Au@[Na]-HAMS	Cấu trúc vỏ-noãn	5,217	1,739	15	0,310	[19]
Pd/C	Cấu trúc nanocomposit	1,67	0,0024 mM	8	0,529	[20]
Co@C	Cấu trúc xếp	0,1	0,02	4	0,660	[21]
Pt/Co ₃ O ₄ -CeO ₂	Cấu trúc nanocomposit	0,0958	0,0479	4	0,678	[22]
Ca/Co ₃ O ₄	Cấu trúc xếp	3,5×10 ⁻³	0,08	41,67	0,230	[23]
AgNPs/Fe₂O₃	Cấu trúc nanocomposit	0,43	0,008	5	0,723	Nghiên cứu

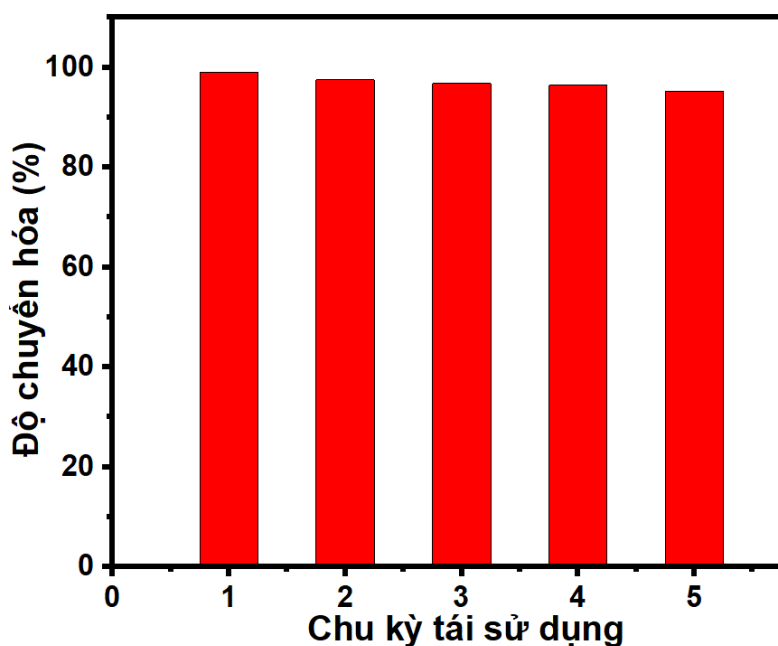


Hình 10. Sơ đồ cơ chế truyền electron trong phản ứng khử 4-nitrophenol trên xúc tác AgNPs/Fe₂O₃.

Hoạt tính xúc tác cao của hệ AgNPs/Fe₂O₃ có thể được giải thích dựa trên cơ chế truyền electron trung gian (hình 10). Trong môi trường có NaBH₄ dư, ion BH₄⁻ đóng vai trò là nguồn cung cấp electron, trong khi 4-nitrophenol tồn tại chủ yếu dưới dạng ion 4-

nitrophenolat. Trên bề mặt xúc tác, cả BH_4^- và 4-nitrophenolat được hấp phụ đồng thời, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chuyển electron. Các hạt nano AgNPs đóng vai trò là tâm hoạt động, hoạt động như “cầu nối electron”, giúp truyền electron từ BH_4^- đến nhóm $-\text{NO}_2$ của 4-nitrophenol. Quá trình này diễn ra qua các bước trung gian như $-\text{NO}$ và $-\text{NHOH}$, cuối cùng chuyển hóa thành 4-aminophenol. Trong khi đó, Fe_2O_3 không chỉ đóng vai trò là chất mang giúp phân tán tốt AgNPs mà còn góp phần tăng cường tương tác bề mặt và hỗ trợ quá trình truyền electron. Nhờ hiệu ứng hiệp đồng giữa AgNPs và Fe_2O_3 , quá trình hấp phụ và truyền electron được tăng cường, từ đó nâng cao tốc độ phản ứng và hoạt tính xúc tác của vật liệu.

Khả năng tái sử dụng xúc tác đóng vai trò quan trọng trong phản ứng xúc tác dị thể. Để đánh giá khả năng tái sử dụng của xúc tác, vật liệu AgNPs/ Fe_2O_3 được sử dụng cho phản ứng khử xúc tác 4-nitrophenol trong 5 vòng liên tục. Kết quả được trình bày ở hình 11, kết quả cho thấy trong 5 vòng liên tục độ chuyển hóa trên 95 % trong vòng 5 phút tiến hành phản ứng. Điều này cho thấy vật liệu xúc tác AgNPs/ Fe_2O_3 có độ bền cao và khả năng tái sử dụng khi thực hiện phản ứng khử xúc tác 4-nitrophenol.



Hình 11. Đánh giá khả năng tái sử dụng của xúc tác AgNPs/ Fe_2O_3 .

Tái sử dụng của xúc tác là một yếu tố quan trọng phản ánh tính ứng dụng thực tiễn của hệ xúc tác. Trong thí nghiệm này, vật liệu AgNPs/ Fe_2O_3 được sử dụng lặp lại trong 5 chu kỳ phản ứng khử 4-nitrophenol nhằm đánh giá độ ổn định. Kết quả trình bày ở Hình 11 cho thấy hiệu suất chuyển hóa luôn duy trì trên 95% sau 5 phút phản ứng ở tất cả các chu kỳ. Kết quả này cho thấy xúc tác có độ bền cao và khả năng tái sử dụng tốt trong phản ứng khử 4-nitrophenol.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp AgNPs/Fe₂O₃ có hình thái lập phương đã được tổng hợp thành công thông qua phương pháp nhiệt phân trực tiếp tiền chất Prussian Blue chứa ion Ag⁺. Kết quả đặc trưng cho thấy vật liệu có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt tương đối lớn và các hạt nano Ag phân bố đồng đều trên nền Fe₂O₃. Nhiệt độ nung ảnh hưởng đáng kể đến hình thái, cấu trúc và hoạt tính xúc tác của vật liệu, trong đó mẫu nung ở 450 °C trong 2 giờ thể hiện đặc trưng tối ưu với hình thái lập phương rõ ràng và cấu trúc ổn định. Vật liệu AgNPs/Fe₂O₃-450 cho thấy hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng khử 4-nitrophenol trong môi trường nước, tuân theo động học giả bậc nhất với hằng số tốc độ biểu kiến đạt 0,723 phút⁻¹. Đặc biệt, vật liệu vẫn duy trì hiệu suất xúc tác tốt sau nhiều chu kỳ sử dụng, cho thấy khả năng tái sử dụng và độ bền cao, hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện dưới sự tài trợ của đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, mã số DHKH2026A-004.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Kant, "Textile dyeing industry: An environmental hazard," *Natural Science*, vol. 4, no. 1, pp. 22–26, 2012.
- [2] K. Kümmerer, "The presence of pharmaceuticals in the environment and their fate," *Chemosphere*, vol. 75, no. 4, pp. 417–434, 2009.
- [3] C. R. Gan, T. Y. Zhang, and S. H. Lim, "Toxicity and biodegradability of nitrophenols: A review," *Environmental Technology*, vol. 33, no. 11, pp. 1231–1247, 2012.
- [4] A. O. C. Juarez, E. I. O. Lopez, M. K. Kesarla, and N. K. R. Bogireddy, "Advances in 4-Nitrophenol detection and reduction methods and mechanisms: An updated review," *IEEE Access*, vol. 9, pp. 33335–33350, 2021.
- [5] S. N. Bhattacharyya and A. Sarma, "Degradation of organic dyes under visible light irradiation using metal oxide nanomaterials," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 184, no. 1–3, pp. 658–665, 2010.
- [6] I. Sirés and J. Brillas, "Advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment: An overview on their mechanisms and applications," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 10, no. 1, pp. 1–35, 2012.
- [7] M. A. Oturan and J. J. Aaron, "Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 44, no. 23, pp. 2577–2641, 2014.

- [8] F. Forgacs, T. Cserhádi, and G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review," *Environment International*, vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004.
- [9] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [10] S. Laurent et al., "Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications," *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2110, 2008.
- [11] X. Zhao, Q. Zhang, and H. Chen, "Iron oxide-based heterogeneous nanostructures and their application in catalytic reduction reactions," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 227, pp. 24–36, 2018.
- [12] N. Pradhan, A. Pal, and T. Pal, "Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds," *Langmuir*, vol. 17, no. 5, pp. 1800–1802, 2001.
- [13] Z. Jiang, D. Jiang, A. M. S. Hossain, K. Qian, and J. Xie, "In situ synthesis of silver supported nanoporous iron oxide microbox hybrids from metal-organic frameworks and their catalytic application in p-nitrophenol reduction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 4, pp. 2550–2559, 2015.
- [14] F. Li, W. Yan, H. Zhou, and S. Liu, "Thermal decomposition of Prussian blue and its analogues: A versatile route to iron oxide nanomaterials," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 4, pp. 2135–2144, 2015.
- [15] F. Malchik et al., "Application of a conversion electrode based on decomposition derivatives of $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ for aqueous electrolyte batteries," *RSC Advances*, vol. 12, no. 16, pp. 9862–9867, 2022.
- [16] Z. Zhang, J. Xu, and L. Guo, "Ag-doped Prussian blue-derived iron oxide nanocubes with enhanced catalytic performance," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 45, pp. 39070–39079, 2018.
- [17] L. Zhao, T. Wang, and Q. Zhou, "Microwave-assisted and co-precipitation synthesis of Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with controllable size and morphology," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 232, pp. 1–9, 2019.
- [18] Y. Xie, X. Liu, and J. Chen, "Hydrothermal synthesis of iron oxide nanostructures: Morphology control and catalytic applications," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 42, pp. 24504–24512, 2014.
- [19] X. Fang et al., "Hollow mesoporous aluminosilica spheres with perpendicular pore channels as catalytic nanoreactors," *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 4434–4444, 2012.
- [20] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, and C. Silva, "Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 41, pp. 10715–10722, 2015.
- [21] J. M. Song et al., "A facile synthesis of graphene-like cobalt-nickel double hydroxide nanocomposites at room temperature and their excellent catalytic and adsorption properties," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 2, pp. 2269, 2014.

- [22] Q. Wang et al., "Preparation of platinum nanoparticles immobilized on ordered mesoporous Co₃O₄-CeO₂ composites and their enhanced catalytic activity," *RSC Advances*, vol. 6, no. 71, pp. 67173–67183, 2016.
- [23] B. M. Mogudi et al., "Promotion effects of alkali- and alkaline earth metals on catalytic activity of mesoporous Co₃O₄ for 4-nitrophenol reduction," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 218, pp. 240–248, 2017.

SYNTHESIS OF CUBIC-STRUCTURED AgNPs/Fe₂O₃ COMPOSITES AND THEIR APPLICATION IN THE CATALYTIC REDUCTION OF 4-NITROPHENOL

Ton That Tuan¹, Vu Tung Duong², Ho Van Minh Hai^{*}

¹Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

²Faculty of Fundamental Sciences, Nguyen Hue University

^{*} Email: hvmhai@hueuni.edu.vn

ABSTRACT

In this study, cubic-structured AgNPs/Fe₂O₃ composites were synthesized via direct pyrolysis of Ag⁺-incorporated Prussian Blue precursors at different temperatures. The structural and physicochemical properties of the materials were characterized by various advanced techniques, including SEM, TEM, EDX, FT-IR, and BET. The results revealed that the cubic AgNPs/Fe₂O₃ structures were constructed from nanosized subunits, forming a porous architecture with a high specific surface area. The calcination temperature significantly affected the morphology and properties of the materials. Notably, the sample calcined at 450 °C for 2 h exhibited well-defined cubic morphology, with Ag nanoparticles uniformly dispersed on the Fe₂O₃ matrix. The AgNPs/Fe₂O₃ composites were employed as catalysts for the reduction of 4-nitrophenol in aqueous solution. The results demonstrated that the sample calcined at 450 °C showed the best catalytic performance, following pseudo-first-order kinetics with an apparent rate constant (k_{app}) of 0.723 min⁻¹, indicating its excellent stability and reusability.

Keywords: AgNPs/Fe₂O₃, cubic morphology, catalytic reduction, 4-nitrophenol.