DOI: 10.64302/joshusc.v33n2.1359

TỔNG HỢP XANH VẬT LIỆU $CoFe_2O_4$/CQDs TỪ DỊCH CHIẾT LÁ BÀNG VÀ ỨNG DỤNG PHÂN HỦY METHYLENE BLUE TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

Trần Ngọc Tuyền[1]*, Lê Thị Loan Chi[2], Võ Châu Ngọc Anh[2], Nguyễn Văn Thắng[3]

[1]Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

[2]Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế

[3]Trường THPT Chi Lăng, Gia Lai

*Email: trntuyen@hueuni.edu.vn

Ngày nhận bài: 29/01/2026; ngày hoàn thành phản biện: 6/02/2026; ngày duyệt đăng: 6/02/2026

TÓM TẮT

Vật liệu composite $CoFe_2O_4$/CQDs được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt theo hướng xanh, sử dụng dịch chiết lá bàng (*Terminalia catappa*) làm tác nhân hỗ trợ. Giản đồ XRD xác nhận sự hình thành pha spinel $CoFe_2O_4$, cho thấy tinh thể kết tinh trực tiếp trong quá trình thủy nhiệt mà không cần nung thiêu kết. Ảnh SEM cho thấy các hạt nano có kích thước 50–100 nm; phân tích EDX xác nhận sự hiện diện của Co, Fe và C, không phát hiện tạp chất. Vật liệu có diện tích bề mặt riêng 71 m^2/g và tính từ mềm, thuận lợi cho thu hồi bằng từ trường ngoài. Khả năng hấp phụ và quang xúc tác phân hủy methylene blue dưới ánh sáng khả kiến đã được đánh giá. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình Langmuir với dung lượng cực đại 24,1 mg/g. Hiệu suất phân hủy vượt 90% đối với dung dịch 5–10 mg/L sau 120 phút chiếu xạ, và động học phù hợp với mô hình Langmuir–Hinshelwood. Kết quả cho thấy composite $CoFe_2O_4$/CQDs có tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải chứa chất màu hữu cơ.

Từ khóa: $CoFe_2O_4$, chấm lượng tử carbon, tổng hợp xanh, quang xúc tác.

1. MỞ ĐẦU

Nước thải chứa chất màu hữu cơ, chẳng hạn methylene blue (MB), đang trở thành một trong những nguồn gây ô nhiễm môi trường nước nghiêm trọng do tính bền hóa học và khả năng gây độc đối với hệ sinh thái. Các phương pháp xử lý truyền thống như keo tụ, hấp phụ hay oxy hóa hóa học thường gặp hạn chế về hiệu suất và chi phí [2,

5]. Trong những năm gần đây, quang xúc tác được xem là giải pháp tiềm năng nhờ khả năng phân hủy hoàn toàn các chất ô nhiễm hữu cơ thành CO_2 và H_2O [5, 6].

Vật liệu ferrite từ tính $CoFe_2O_4$ thu hút nhiều sự quan tâm do có độ bền hóa học cao, từ độ bão hòa lớn và khả năng thu hồi dễ dàng bằng từ trường ngoài [4, 7]. Tuy nhiên, nhược điểm chính của $CoFe_2O_4$ là khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến còn hạn chế và tốc độ tái tổ hợp cặp electron–lỗ trống cao, làm giảm hiệu suất quang xúc tác [10].

Gần đây, các chấm lượng tử carbon (carbon quantum dots – CQDs) đã được chứng minh có khả năng tăng cường hấp thụ ánh sáng và cải thiện sự tách pha điện tích khi kết hợp với các bán dẫn oxit kim loại [3, 8]. Đặc biệt, việc tổng hợp CQDs và composite ferrite/CQDs theo phương pháp xanh sử dụng chiết xuất thực vật không chỉ thân thiện với môi trường mà còn phù hợp với xu hướng phát triển vật liệu bền vững [1, 7, 9].

Do đó, nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp xanh composite $CoFe_2O_4$/CQDs (ký hiệu là CF/CQDs) từ dịch chiết lá bàng và đánh giá khả năng hấp phụ cũng như quang xúc tác phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, nguyên liệu và chuẩn bị dịch chiết lá bàng

Các muối $Co(NO_3)_2.6H_2O$ và $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ được sử dụng làm các tiền chất kim loại trong quá trình tổng hợp vật liệu composite CF/CQDs. Nguồn sinh học sử dụng trong nghiên cứu là lá bàng (*Terminalia catappa*). Lá bàng được rửa sạch, cắt nhỏ và nghiền trong nước cất theo tỷ lệ khối lượng lá/nước 1:2 (w/v) trong thời gian 10–15 phút. Hỗn hợp sau nghiền được lọc để loại bỏ phần rắn, thu lấy dịch chiết và sử dụng trực tiếp làm môi trường phản ứng trong quá trình tổng hợp xanh.

Dịch chiết lá bàng chứa các hợp chất hữu cơ tự nhiên như polyphenol và flavonoid, có khả năng phối trí với các ion kim loại, đồng thời đóng vai trò là tác nhân khử, chất ổn định và nguồn carbon. Nhờ đó, dịch chiết góp phần kiểm soát quá trình hình thành pha ferrite $CoFe_2O_4$ cũng như sự tạo thành các chấm lượng tử carbon (CQDs) trong điều kiện thủy nhiệt [7, 9]. MB được sử dụng làm chất ô nhiễm mô hình trong các thí nghiệm hấp phụ và quang xúc tác.

2.2. Tổng hợp vật liệu $CoFe_2O_4$/CQDs

Vật liệu composite CF/CQDs được tổng hợp theo phương pháp xanh, sử dụng dịch chiết lá bàng làm môi trường phản ứng. Cụ thể, 1,455 g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ và 4,040 g $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (tỷ lệ mol Fe:Co = 2:1) được hòa tan trong 50 mL dịch chiết lá bàng và khuấy đều để thu được dung dịch đồng nhất. Hỗn hợp sau đó được chuyển vào thiết bị

thủy nhiệt bằng thép không gỉ có lót Teflon (dung tích 100 mL) và tiến hành phản ứng ở 200 °C trong 24 giờ.

Trong điều kiện này, các hợp chất hữu cơ trong dịch chiết bị cacbon hóa một phần, tạo thành các chấm lượng tử carbon (CQDs), đồng thời thúc đẩy sự hình thành pha ferrite $CoFe_2O_4$, qua đó tạo nên vật liệu composite CF/CQDs ổn định [1, 6]. Sau phản ứng, mẫu được rửa, sấy khô và sử dụng cho các nghiên cứu đặc trưng và ứng dụng tiếp theo.

2.3. Phương pháp đặc trưng vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng nhiễu xạ tia X (XRD). Hình thái và kích thước hạt được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), kết hợp phân tích thành phần nguyên tố bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Các nhóm chức bề mặt được xác định bằng phổ hồng ngoại (FT-IR). Tính chất quang học được khảo sát bằng phổ hấp thụ UV–Vis và khả năng phát quang của CQDs được đánh giá định tính dưới chiếu xạ tử ngoại. Tính chất từ của vật liệu được đo bằng từ kế mẫu rung (VSM) nhằm đánh giá khả năng thu hồi vật liệu bằng từ trường ngoài.

2.4. Nghiên cứu hấp phụ và quang xúc tác phân hủy methylene blue

Khả năng xử lý MB của vật liệu CF/CQDs được đánh giá thông qua các thí nghiệm hấp phụ và quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến. Các thí nghiệm được tiến hành tại pH tự nhiên của dung dịch MB (pH ≈ 6,2). Dung dịch MB với nồng độ ban đầu trong khoảng 5–25 mg/L được sử dụng. Một lượng vật liệu xúc tác cố định (0,5 g/L) được thêm vào dung dịch MB và khuấy trong điều kiện tối cho đến khi đạt trạng thái cân bằng hấp phụ – giải hấp phụ.

Sau đó, hệ phản ứng được chiếu xạ bằng ánh sáng khả kiến để khảo sát quá trình phân hủy quang xúc tác. Các thí nghiệm quang xúc tác được tiến hành dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến sử dụng đèn Osram công suất 160 W, đặt cách bề mặt dung dịch phản ứng khoảng 25 cm, với nhiệt độ hệ duy trì khoảng 35 °C. Trong suốt quá trình thí nghiệm, các mẫu dung dịch được lấy định kỳ, tách vật liệu bằng ly tâm và xác định nồng độ MB còn lại bằng phương pháp quang phổ UV–Vis tại bước sóng đặc trưng 660 nm [2, 10].

Hiệu suất hấp phụ (trong điều kiện tối) và hiệu suất phân hủy quang xúc tác (dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến) được xác định dựa trên sự thay đổi nồng độ MB theo thời gian, được tính bằng công thức sau:

$$H\ (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Trong đó: C_0 là nồng độ MB ban đầu và C_t là nồng độ MB tại thời điểm t.

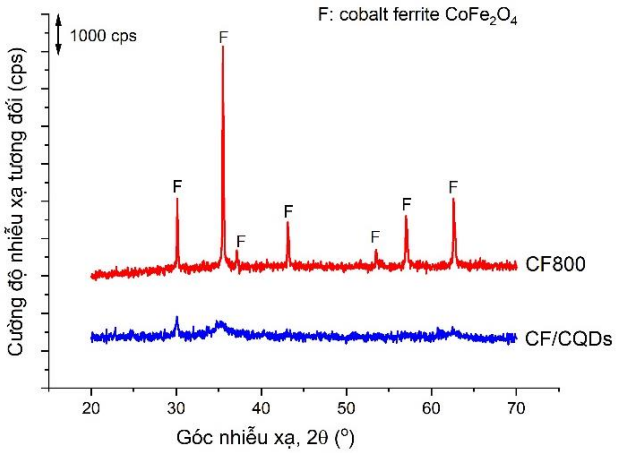
Dữ liệu thực nghiệm được xử lý và phân tích theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ (Langmuir) và động học phản ứng quang xúc tác (Langmuir–Hinshelwood) nhằm làm rõ cơ chế hấp phụ và quá trình phân hủy quang xúc tác của vật liệu composite CF/CQDs [2, 10].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu CF/CQDs và CF800 được trình bày trong Hình 1, trong đó CF800 là mẫu CF/CQDs sau khi nung thiêu kết ở 800 °C nhằm tăng mức độ tinh thể hóa để khẳng định rõ ràng thành phần pha tinh thể của vật liệu. Đối với mẫu CF800, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng xuất hiện tại các vị trí 2θ ≈ 30,1°; 35,5°; 43,1°; 53,5°; 57,0° và 62,6°, tương ứng với các mặt phẳng (220), (311), (400), (422), (511) và (440) của cấu trúc spinel $CoFe_2O_4$. Các đỉnh nhiễu xạ sắc nét và cường độ mạnh cho thấy vật liệu có mức độ tinh thể hóa cao sau quá trình nung thiêu kết [4, 7].

Đối với mẫu CF/CQDs, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha spinel $CoFe_2O_4$ vẫn được quan sát, tuy nhiên cường độ đỉnh giảm và nền nhiễu rộng hơn so với mẫu CF800. Điều này phản ánh mức độ tinh thể hóa thấp hơn của vật liệu composite và sự hiện diện của các chấm lượng tử carbon (CQDs) có bản chất vô định hình hoặc bán tinh thể, vốn không tạo ra các đỉnh nhiễu xạ sắc nét trong giản đồ XRD [6, 9]. Sự tương đồng về vị trí các đỉnh nhiễu xạ giữa hai mẫu khẳng định $CoFe_2O_4$ là pha tinh thể chủ đạo trong vật liệu composite CF/CQDs, trong khi CQDs chủ yếu tồn tại ở dạng vô định hình và phân bố trên bề mặt hạt ferrite [1, 7].

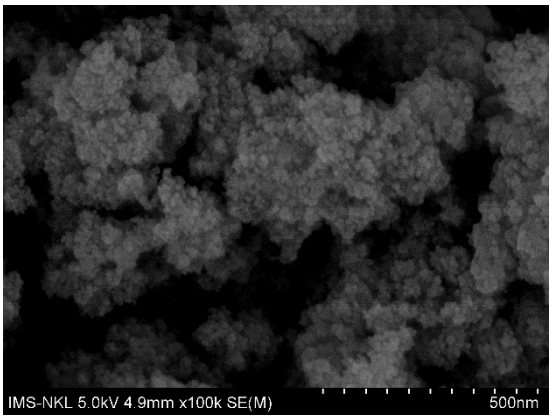


Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu CF800 và CF/CQDs

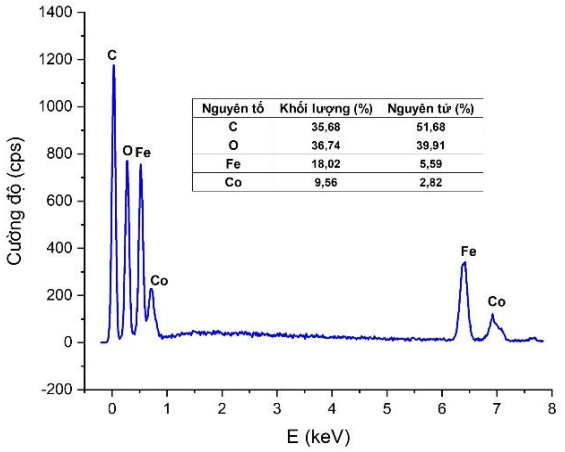
So với các phương pháp tổng hợp truyền thống đòi hỏi nhiệt độ nung cao (>600 °C), việc hình thành pha $CoFe_2O_4$ ngay trong quá trình thủy nhiệt sử dụng dịch chiết thực vật cho thấy vai trò quan trọng của các hợp chất hữu cơ tự nhiên trong việc tạo

phức, ổn định ion kim loại và thúc đẩy quá trình kết tinh [7, 9]. Điều này không chỉ giúp giảm tiêu hao năng lượng mà còn khẳng định ưu thế của hướng tổng hợp xanh, thân thiện với môi trường.

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy vật liệu CF/CQDs gồm các hạt nano có hình dạng hình cầu, phân bố khá đồng đều với kích thước trung bình trong khoảng 50–100 nm (Hình 2). Các hạt có xu hướng kết tụ thành các cụm lớn hơn, nguyên nhân chủ yếu do tương tác từ tính mạnh giữa các hạt $CoFe_2O_4$. Hiện tượng này cũng đã được ghi nhận phổ biến trong các hệ vật liệu ferrite từ tính nano [4, 7].

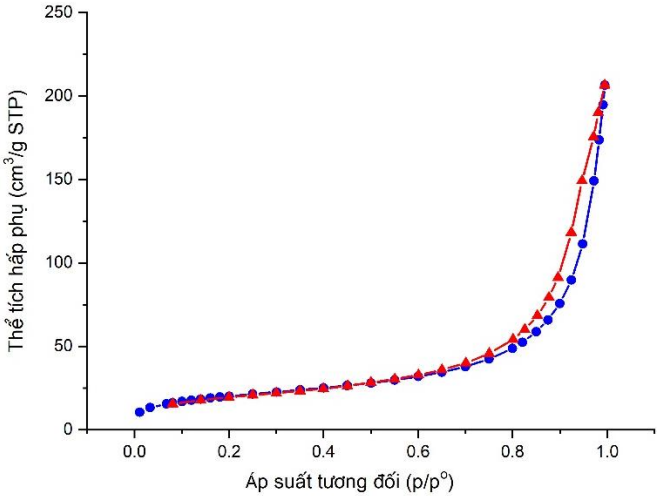


Hình 2. Ảnh SEM của mẫu CF/CQDs



Hình 3. Phổ EDX của mẫu CF/CQDs

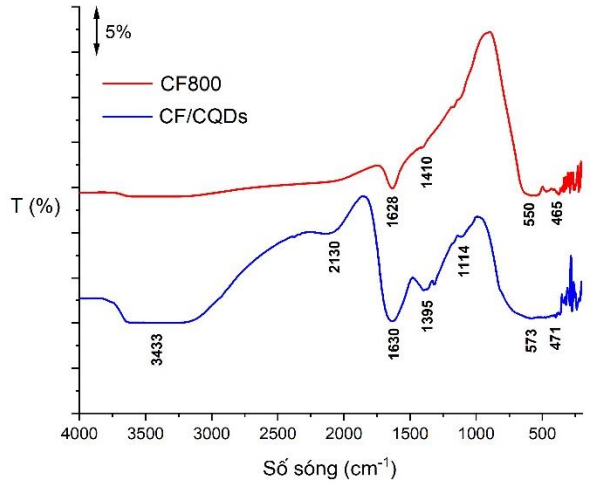
Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) xác nhận sự hiện diện của các nguyên tố Co, Fe, O và C trong vật liệu composite (Hình 3). Tỉ lệ tương đối của Co và Fe phù hợp với công thức $CoFe_2O_4$, trong khi tín hiệu của C chứng tỏ sự tồn tại của CQDs. Không phát hiện các nguyên tố lạ hay tạp chất, cho thấy quy trình tổng hợp đã tạo ra vật liệu có độ tinh khiết cao. Kết quả này tương đồng với các báo cáo trước đây về composite ferrite/carbon tổng hợp bằng phương pháp sinh học [1, 7].



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở 77K của mẫu CF/CQDs

Đặc trưng diện tích bề mặt riêng và cấu trúc mao quản của vật liệu CF/CQDs được khảo sát bằng phương pháp hấp phụ–khử hấp phụ N_2 (Hình 4). Đường đẳng nhiệt hấp phụ–khử hấp phụ của mẫu thuộc dạng IV kèm theo vòng trễ đặc trưng, cho thấy vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình, phù hợp với các vật liệu quang xúc tác nền ferrite đã được báo cáo trong tài liệu [7]. Diện tích bề mặt riêng của mẫu CF/CQDs đạt giá trị 71,1 m^2/g, cho thấy vật liệu sở hữu diện tích bề mặt tương đối lớn. Giá trị này được cho là liên quan đến sự hiện diện của CQDs trên bề mặt $CoFe_2O_4$, góp phần hạn chế sự kết tụ hạt và tạo thêm các tâm hoạt động, từ đó hỗ trợ quá trình hấp phụ và nâng cao hiệu quả quang xúc tác trong xử lý MB [5, 8].

Phổ FT-IR (Hình 5) của vật liệu CF/CQDs thể hiện các dải hấp thụ đặc trưng trong vùng 400–600 cm^{-1}, được gán cho dao động kéo giãn của các liên kết kim loại–oxy (Co–O và Fe–O) tại các vị trí tứ diện và bát diện trong cấu trúc spinel. Sự xuất hiện rõ ràng của các dải này khẳng định sự hình thành của mạng tinh thể $CoFe_2O_4$, phù hợp với kết quả XRD. Ngoài ra, các dải hấp thụ trong vùng 1000–1700 cm^{-1} được quy cho các dao động của nhóm chức chứa oxy như C–O, C=O và $–COO^-$, đặc trưng cho bề mặt CQDs. Sự tồn tại của các nhóm chức phân cực này đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện khả năng phân tán của vật liệu trong môi trường nước, đồng thời tăng cường tương tác tĩnh điện và liên kết hydro với phân tử MB.

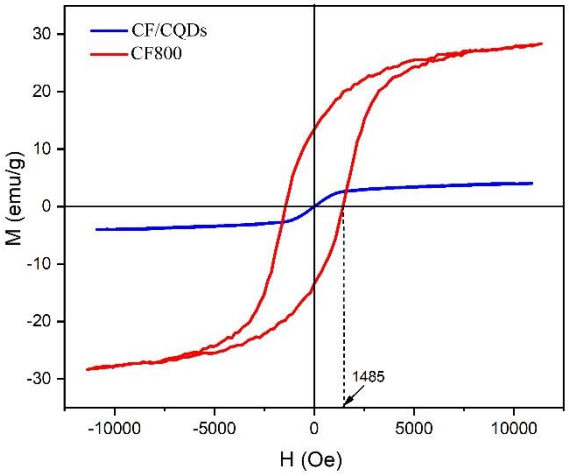


Hình 5. Phổ hồng ngoại của các mẫu CF800 và CF/CQDs

Theo các nghiên cứu trước đây, các nhóm chức bề mặt trên CQDs không chỉ góp phần nâng cao khả năng hấp phụ chất màu mà còn tham gia vào quá trình chuyển điện tích và hình thành các gốc oxy hóa mạnh trong phản ứng quang xúc tác [3, 8]. Do đó, kết quả FT-IR cho thấy sự kết hợp giữa $CoFe_2O_4$ và CQDs là yếu tố then chốt quyết định hiệu quả xử lý MB của vật liệu composite.

Kết quả đo VSM (Hình 6) cho thấy mẫu CF/CQDs có lực kháng từ rất nhỏ (Hc < 5 Oe), độ từ dư gần như bằng không (Mr ≈ 0 emu/g) và độ từ hóa bão hòa thấp (Ms ≈ 4

emu/g), cho thấy vật liệu tồn tại ở trạng thái siêu thuận từ. Giá trị Ms thấp được quy cho sự hiện diện của các chấm lượng tử carbon (CQDs) không có từ tính, gây hiệu ứng pha loãng mômen từ và làm tăng rối loạn spin bề mặt. Ngược lại, mẫu CF800 thể hiện rõ tính từ trễ với lực kháng từ lớn (Hc ≈ 1485 Oe), độ từ dư đáng kể (Mr ≈ 13,5 emu/g) và độ từ hóa bão hòa cao hơn (Ms ≈ 28,2 emu/g). Các thông số này cho thấy quá trình nung thiêu kết đã thúc đẩy sự tinh thể hóa và làm tăng kích thước hạt $CoFe_2O_4$, dẫn đến sự hình thành các miền từ ổn định hơn. Tính từ mềm là một ưu điểm lớn đối với vật liệu quang xúc tác từ tính, bởi nó cho phép thu hồi vật liệu nhanh chóng và hiệu quả bằng nam châm ngoài sau quá trình xử lý nước. Kết quả này phù hợp với các báo cáo của Gingasu và cộng sự [7] cũng như Cao và cộng sự [4], trong đó $CoFe_2O_4$ tổng hợp theo phương pháp xanh thường thể hiện tính từ thuận lợi cho tái sử dụng xúc tác.



Hình 6. Vòng từ trễ (M–H) của các mẫu CF800 và CF/CQDs

Hình 7. Ảnh phát huỳnh quang của dung dịch CF/CQDs dưới chiếu xạ tia UV

Một đặc trưng quan trọng của CQDs là khả năng phát quang dưới chiếu xạ tử ngoại. Thí nghiệm quan sát định tính cho thấy dung dịch phân tán CF/CQDs phát ra ánh sáng phát quang rõ rệt khi chiếu đèn UV ở bước sóng 254 nm, trong khi không thể hiện hiện tượng này dưới ánh sáng thường (Hình 7). Hiện tượng phát quang là hệ quả của hiệu ứng giam giữ lượng tử do kích thước rất nhỏ của CQDs, đồng thời chịu ảnh hưởng mạnh của các mức năng lượng bề mặt liên quan đến nhóm chức chứa oxy [8]. Khả năng phát quang này không chỉ khẳng định sự hiện diện của CQDs trong composite mà còn gián tiếp phản ánh khả năng tham gia vào các quá trình chuyển điện tích quang sinh. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng CQDs có thể đóng vai trò như các "bể chứa electron", giúp thu nhận và vận chuyển electron từ bán dẫn nền, qua đó làm giảm tốc độ tái hợp electron–lỗ trống [1, 3].

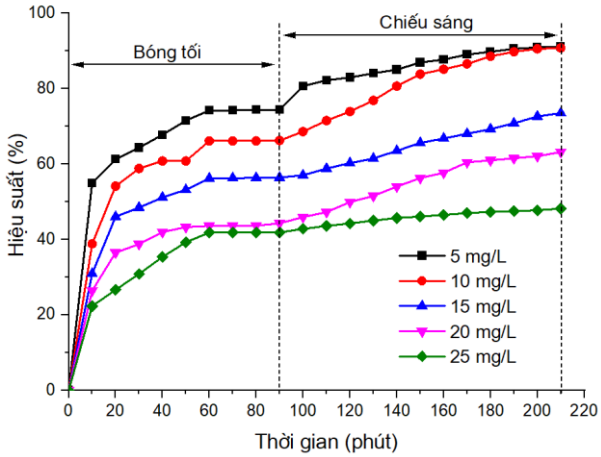
3.2. Khả năng hấp phụ và quang xúc tác phân hủy methylene blue

Khả năng xử lý MB của vật liệu CF/CQDs được đánh giá thông qua hai giai đoạn: hấp phụ trong điều kiện tối và quang xúc tác dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến. Trước

khi chiếu sáng, hệ phản ứng được khuấy trong bóng tối nhằm đạt cân bằng hấp phụ–giải hấp phụ giữa vật liệu và dung dịch MB.

Kết quả thực nghiệm cho thấy trong giai đoạn tối, nồng độ MB giảm đáng kể trong khoảng 30–60 phút đầu, sau đó tiến dần đến trạng thái cân bằng (Hình 8). Điều này chứng tỏ vật liệu CF/CQDs có khả năng hấp phụ MB nhất định, góp phần làm tăng nồng độ chất ô nhiễm tại bề mặt xúc tác, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình quang xúc tác tiếp theo. Xu hướng này phù hợp với các báo cáo trước đây về vật liệu ferrite kết hợp với vật liệu carbon có diện tích bề mặt lớn và nhiều nhóm chức phân cực [1, 2].

Khi chiếu xạ ánh sáng khả kiến, nồng độ MB giảm nhanh theo thời gian, cho thấy hoạt tính quang xúc tác rõ rệt của vật liệu CF/CQDs. Sau 120 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy MB đạt trên 90% đối với dung dịch có nồng độ ban đầu 5–10 mg/L, cao hơn so với $CoFe_2O_4$ nguyên chất. Sự cải thiện này được quy cho vai trò của CQDs trong việc tăng cường hấp thụ ánh sáng khả kiến và ức chế sự tái hợp của các cặp electron–lỗ trống quang sinh [3–5].



Hình 8. Hiệu suất quá trình hấp phụ và quang xúc tác phân hủy MB

Trong giai đoạn chiếu xạ ánh sáng khả kiến, nồng độ MB giảm nhanh theo thời gian, cho thấy vật liệu CF/CQDs thể hiện hoạt tính quang xúc tác rõ rệt. Trước khi chiếu sáng, để làm rõ cơ chế hấp phụ MB trên bề mặt vật liệu trong điều kiện tối, dữ liệu thực nghiệm được xử lý theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir.

Lượng MB hấp phụ tại trạng thái cân bằng qe (mg/g) được xác định theo biểu thức [2]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m}$$

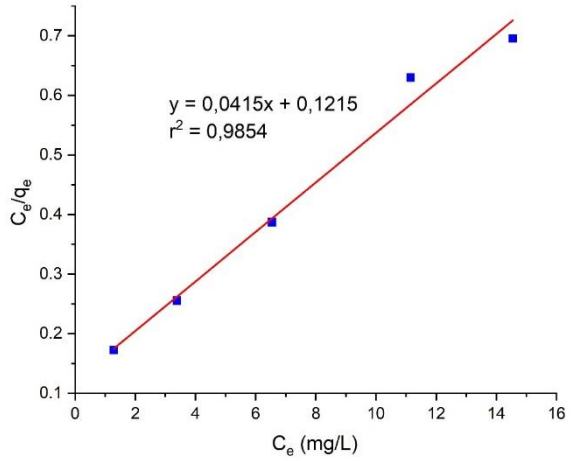
Trong đó: C_0 và C_e (mg/L) lần lượt là nồng độ MB ban đầu và tại trạng thái cân bằng, V (L) là thể tích dung dịch và m (g) là khối lượng vật liệu hấp phụ.

Mô hình Langmuir giả thiết rằng quá trình hấp phụ xảy ra trên các tâm hấp phụ đồng nhất và hình thành lớp hấp phụ đơn phân tử. Phương trình Langmuir dạng tuyến tính được biểu diễn như sau [2]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$$

Trong đó: q_e (mg/g) là lượng MB hấp phụ tại trạng thái cân bằng, q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại và K_L (L/mg) là hằng số Langmuir liên quan đến ái lực hấp phụ.

Kết quả cho thấy đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa C_e/q_e và C_e có độ tuyến tính tốt với hệ số tương quan cao, chứng tỏ quá trình hấp phụ MB phù hợp với mô hình Langmuir và chủ yếu xảy ra theo cơ chế hấp phụ đơn lớp trên các tâm hấp phụ tương đối đồng nhất.



Hình 9. Mối quan hệ giữa C_e/q_e và C_e theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max}) của vật liệu CF/CQDs đạt 24,1 mg/g, cho thấy ái lực hấp phụ tương đối cao đối với phân tử MB. Giá trị này có thể được lý giải bởi sự hiện diện của các nhóm chức hydroxyl và carboxyl trên bề mặt CQDs, tạo điều kiện thuận lợi cho tương tác tĩnh điện và liên kết hydro với phân tử MB mang điện tích dương trong dung dịch [3, 8].

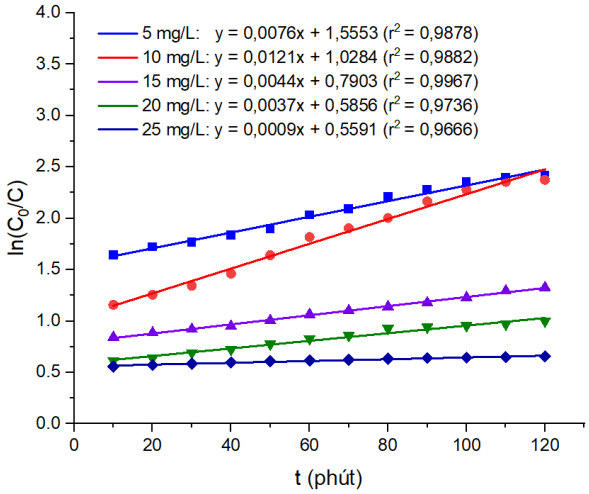
Bảng 1. Các thông số đẳng nhiệt Langmuir của quá trình hấp phụ MB trên vật liệu CF/CQDs

Mẫu vật liệu	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2
CF/CQDs	24,1	0,18	0,992

Động học của quá trình quang xúc tác phân hủy MB trên vật liệu CF/CQDs được phân tích theo mô hình Langmuir–Hinshelwood. Theo mô hình này, mối quan hệ giữa nồng độ MB và thời gian chiếu sáng được mô tả bởi phương trình [6]:

$$\ln\frac{C_0}{C} = K_L k_r t + K_L(C - C_0)$$

Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa $\ln(C_0/C)$ và thời gian chiếu sáng (Hình 10) cho thấy các đường thẳng có độ tuyến tính cao, chứng tỏ mô hình này mô tả phù hợp quá trình phân hủy MB trong điều kiện nghiên cứu.



Hình 10. Sự phụ thuộc giữa $\ln(C_0/C)$ và thời gian t theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir - Hinshelwood ở các nồng độ đầu của MB khác nhau

Giá trị hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến (k_r) tăng khi nồng độ MB ban đầu tăng từ 5 lên 10 mg/L, do sự gia tăng xác suất tương tác giữa các phân tử MB và các gốc oxy hóa quang sinh trên bề mặt xúc tác. Khi nồng độ MB tiếp tục tăng vượt quá 10 mg/L, giá trị k_r có xu hướng giảm, phản ánh hiện tượng che phủ bề mặt xúc tác, cạnh tranh chiếm chỗ của các phân tử MB và sự hạn chế của số lượng tâm hoạt động sẵn có (Bảng 2).

Bảng 2. Thông số động học biểu kiến của phản ứng quang xúc tác phân hủy MB trên vật liệu CF/CQDs

STT	Nồng độ đầu của MB (mg/L)	k_r (phút^{-1})	r^2
1	5	0,0171	0,9878
2	10	0,0237	0,9882
3	15	0,0099	0,9967
4	20	0,0083	0,9736
5	25	0,0020	0,9666

Các giá trị k_r thu được nằm trong khoảng tương đương với nhiều hệ vật liệu ferrite/composite carbon đã được công bố, cho thấy hiệu quả xúc tác của vật liệu CF/CQDs là đáng ghi nhận [4, 8].

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu CF/CQDs có thể được lý giải dựa trên hiệu ứng hiệp đồng giữa hai thành phần trong composite. Dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến, $CoFe_2O_4$ tạo ra các cặp electron–lỗ trống quang sinh; các electron quang sinh sau đó được chuyển sang CQDs nhờ khả năng dẫn điện và tích trữ electron của CQDs, qua đó góp phần hạn chế quá trình tái hợp điện tích và kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện [3, 5].

Bên cạnh đó, CQDs có thể đóng vai trò như chất nhạy quang, góp phần mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng khả kiến và thúc đẩy sự hình thành các gốc oxy hóa mạnh như ·OH và $\cdot O_2^-$, là những tác nhân chính tham gia vào quá trình phân hủy MB [3, 8]. Nhờ đặc tính từ của $CoFe_2O_4$, vật liệu composite CF/CQDs có thể được thu hồi dễ dàng khỏi dung dịch bằng nam châm ngoài và tái sử dụng, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải dệt nhuộm.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu CF/CQDs đã được tổng hợp thành công theo hướng xanh bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng dịch chiết lá bàng. Vật liệu thu được có cấu trúc spinel đặc trưng, kích thước nano và thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt trong phản ứng phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến. Sự hiện diện của CQDs góp phần tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng và hỗ trợ quá trình chuyển điện tích quang sinh của vật liệu. Nhờ tính chất từ, vật liệu có thể được thu hồi dễ dàng bằng từ trường ngoài, cho thấy triển vọng ứng dụng trong xử lý nước thải chứa chất màu hữu cơ theo hướng thân thiện với môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Ahmadian-Fard-Fini, S. et al. (2017). Hydrothermal green synthesis and photocatalytic activity of magnetic $CoFe_2O_4$–carbon quantum dots nanocomposite by turmeric precursor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 16205–16214.

[2] Ahmad, R. et al. (2012). Adsorption and photodegradation of methylene blue by using PAni/TiO_2 nanocomposite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33 (3), 380–386.

[3] Baker, S.N. et al. (2019). Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 2–17.

[4] Cao, Z. et al. (2020). Direct synthesis of magnetic $CoFe_2O_4$ nanoparticles as recyclable photo-Fenton catalysts for removing organic dyes. *ACS Omega*, 5(35), 22614–22620.

[5] Chong, M. N. et al. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology. *Water Research*, 44, 2997–3027.

[6] Fujishima, A. (2020). TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 75, 100450.

[7] Gingasu, D. et al. (2016). Green synthesis of $CoFe_2O_4$ nanoparticles using plant extracts and their structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 18, 228.

[8] Jing, H.H. et al. (2023). Green carbon dots: Synthesis, characterization, properties and biomedical applications. *Journal of Functional Biomaterials*, 14(1), 27.

[9] Pandit, V.A. et al. (2020). A review on green synthesis and characterization technique for ferrite nanoparticles and their applications. *Journal of Physics: Conference Series*, 1644, 012009.

[10] Revathi, J. et al. (2020). Synthesis and characterization of $CoFe_2O_4$ and Ni-doped $CoFe_2O_4$ nanoparticles by chemical co-precipitation technique for photo degradation of organic dyestuffs under direct sunlight. *Physica B: Condensed Matter*, 587, 412136.

GREEN HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF $CoFe_2O_4$/CQDs USING TROPICAL ALMOND LEAF EXTRACT FOR VISIBLE-LIGHT-DRIVEN METHYLENE BLUE DEGRADATION

Tran Ngoc Tuyen[1]*, Le Thi Loan Chi[2], Vo Chau Ngoc Anh[2], Nguyen Van Thang[3]

[1]University of Sciences, Hue University

[2]University of Medicine and Pharmacy, Hue University

[3]Chi Lang High School, Gia Lai

*Email: trntuyen@hueuni.edu.vn

ABSTRACT

The $CoFe_2O_4$/CQDs composite material was successfully synthesized via a green hydrothermal method using tropical almond (*Terminalia catappa*) leaf extract as a supporting agent. XRD patterns confirmed the formation of the spinel $CoFe_2O_4$ phase, indicating that crystallization occurred directly during the hydrothermal process without the need for post-calcination. SEM images revealed nanoparticles with sizes ranging from 50 to 100 nm, while EDX analysis confirmed the presence of Co, Fe, and C with no detectable impurities. The composite exhibited a specific surface area of 71 m^2/g and soft magnetic behavior, enabling easy recovery using an external magnetic field. The adsorption and visible-light-driven photocatalytic degradation of methylene blue were systematically investigated. The adsorption process followed the Langmuir isotherm model with a maximum adsorption capacity of 24.1 mg/g. The degradation efficiency exceeded 90% for solutions with initial concentrations of 5–10 mg/L after 120 min of irradiation, and the reaction kinetics were well described by the Langmuir–Hinshelwood model. These results demonstrate that the CoFe2O4/CQDs composite has strong potential for treating organic-dye-contaminated wastewater.

Keywords: $CoFe_2O_4$, carbon quantum dots, green synthesis, photocatalysis.