

# Tổng hợp vật liệu nanocomposite từ tính Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có khả năng thu hồi làm xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol và phân hủy methylene blue

Vũ Năng An<sup>1,2,\*</sup>, Lê Thị Ngọc Hoa<sup>1,2</sup>, Đặng Tấn Phát<sup>1,2</sup>, Lê Đặng Thanh An<sup>1,2</sup>, Đỗ Ngọc Hậu<sup>1,2</sup>, Lê Văn Hiếu<sup>1,2</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có từ tính đã được điều chế thành công bằng quá trình nhiệt dung môi một giai đoạn nhằm làm xúc tác cho hai phản ứng là phản ứng khử 4-nitrophenol (4-NP) và phản ứng phân hủy methylene blue (MB). Cấu trúc, hình thái bề mặt và tính chất của vật liệu được phân tích bằng các phương pháp hóa lý bao gồm giản đồ nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS), Brunauer–Emmett–Teller (BET), ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), ảnh EDX mapping và từ kế mẫu rung (VSM). Xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có dạng hạt cầu với đường kính trung bình khoảng 145 nm và diện tích bề mặt BET ( $S_{BET}$ ) là 52 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Trong cả hai phản ứng khử 4-NP và phân hủy MB, vật liệu đều có hoạt tính xúc tác cao. Hiệu suất phản ứng khử 4-NP khi có mặt của NaBH<sub>4</sub> là 82% sau thời gian 5 phút. Trong phản ứng này, kim loại Cu vừa đóng vai trò chuyển electron trực tiếp từ ion BH<sub>4</sub><sup>-</sup> sang 4-NP vừa tham gia và thúc đẩy quá trình chuyển electron giữa các cặp ion Cu<sup>+</sup>-Cu<sup>2+</sup> và Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> trong CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Đối với phản ứng phân hủy MB, dưới sự kích thích của bức xạ UVA cùng sự có mặt của oxalic acid (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) đóng vai trò tác nhân tạo gốc tự do, hiệu suất phản ứng đạt được là 98% sau thời gian 40 phút. Trong quá trình này, Cu là chất cho electron để khử Fe<sup>3+</sup> thành Fe<sup>2+</sup> trong cấu trúc CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, góp phần thúc đẩy sự tạo thành các gốc tự do có hoạt tính cao để phân hủy MB. Hiệu quả xúc tác, cấu trúc tinh thể và hình thái của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được duy trì qua năm lần sử dụng liên tiếp nhau trong cả hai phản ứng.

**Từ khoá:** nhiệt dung môi một giai đoạn, hạt nano CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> từ tính, phản ứng khử 4-nitrophenol, phản ứng phân hủy methylene blue, xử lý nước thải

<sup>1</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP. Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

## Liên hệ

Vũ Năng An, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP. Hồ Chí Minh

Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Email: vnana@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 21-5-2022
- Ngày chấp nhận: 22-11-2022
- Ngày đăng: 31-12-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i4.1190



## Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## MỞ ĐẦU

Thế kỷ 21 đánh dấu sự phát triển của nhiều ngành công nghiệp trên phạm vi toàn cầu. Một số ngành phát triển với tốc độ khá nhanh có thể kể đến như dược phẩm, thực phẩm, dệt nhuộm, sản xuất pin, sản xuất giấy, và công nghiệp nhựa... Tuy nhiên, cùng với sự phát triển thì những ngành công nghiệp trên cũng gây ra hệ lụy lớn đó chính là lượng nước thải được thải ra môi trường. Nguồn nước thải này bao gồm các chất độc vô cơ và hữu cơ, gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến nguồn nước ngầm, môi trường tự nhiên, đời sống thủy sinh cũng như sức khỏe của con người. Riêng đối với chất độc hữu cơ thì thuốc nhuộm, hay phẩm màu hữu cơ là một trong những tác nhân chiếm hàm lượng chủ yếu<sup>1,2</sup>. Thuốc nhuộm hữu cơ là các hợp chất có cấu tạo gồm các vòng benzen cùng các nhóm phức chất mang màu khá bền và không bị phân hủy ở điều kiện thông thường. Đây là loại hóa chất được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt may, da, giấy, dược phẩm, mỹ phẩm... Sau quá trình

sản xuất, chúng được thải ra môi trường và nếu không được xử lý bằng quy trình phù hợp thì thuốc nhuộm sẽ trộn lẫn với mạch nước trên bề mặt, tiếp đến là mạch nước ngầm của trái đất gây độc hại, tác động tiêu cực đến môi trường sống của con người và hệ sinh thái<sup>3</sup>. Một ví dụ cụ thể có thể kể đến là methylene blue (MB). Khi nồng độ MB trong nước quá cao sẽ gây cản trở sự hấp thụ oxy từ không khí vào nước. Điều này làm ảnh hưởng quá trình sinh trưởng của các động thực vật, gây ra hiện tượng xáo trộn hoạt động của vi sinh vật và ảnh hưởng đến quá trình tự làm sạch của nước. Khi phơi nhiễm với MB, con người có thể bị các bệnh về mắt, da, đường hô hấp, đường tiêu hóa và thậm chí gây ra ung thư.

Ngoài ra, một trong những hợp chất quan trọng đóng vai trò trung gian trong tổng hợp hữu cơ, là nguồn nguyên liệu chính trong sản xuất dược phẩm, thuốc trừ sâu và phẩm nhuộm đó chính là các dẫn xuất nitro của phenol<sup>4-6</sup>. Các dẫn xuất này bao gồm ba loại đồng phân là *o*-nitrophenol, *m*-nitrophenol và

**Trích dẫn bài báo này:** An V N, Hoa L T N, Phát D T, An L D T, Hậu D N, Hiếu L V. Tổng hợp vật liệu nanocomposite từ tính Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có khả năng thu hồi làm xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol và phân hủy methylene blue. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(4):2431-2445.

*p*-nitrophenol hay còn được gọi là 4-nitrophenol (4-NP). Trong số các đồng phân này, 4-NP có độc tính cao cùng cấu trúc bền vững nhất. Đây là một trong những chất gây ô nhiễm chính trong nước thải công nghiệp và nông nghiệp<sup>7</sup>, gây nguy hiểm đến cả môi trường sinh thái và sức khỏe con người.

Chính vì lý do đó, việc xử lý loại bỏ MB cùng 4-NP ra khỏi nguồn nước sinh hoạt đang trở nên vô cùng cấp thiết đối với đời sống con người. Cho đến nay, một số phương pháp bao gồm cả vật lý, hóa học và sinh học đã được nghiên cứu nhằm loại bỏ các hợp chất nguy hiểm này<sup>8</sup>. Đối với 4-NP, hướng nghiên cứu đang thu hút được nhiều sự quan tâm đó là thực hiện phản ứng khử 4-NP độc hại để tạo thành 4-aminophenol (4-AP) thân thiện với môi trường<sup>9,10</sup>. Quá trình chuyển hóa 4-NP thành 4-AP có thể sử dụng phản ứng khử kim loại/bazơ<sup>11</sup>, sử dụng xúc tác đồng thể<sup>12</sup>, xúc tác hydro hóa dị thể<sup>13</sup> và phản ứng khử quang hóa<sup>13,14</sup>. Tuy nhiên, hiệu quả của các phương pháp này còn khá thấp, quá trình thu hồi chất xúc tác và loại bỏ bùn oxide kim loại sinh ra trong phản ứng còn khó khăn và tiêu tốn thời gian. Ngoài ra, những phản ứng này có sử dụng các tác chất độc hại, có thể gây ung thư và đột biến<sup>15</sup>. Những kết quả nghiên cứu gần đây nhất cho thấy, phản ứng khử 4-NP trong dung dịch nước khi sử dụng lượng dư natri borohydride (NaBH<sub>4</sub>) và các chất xúc tác ferrite được xem là tối ưu do phản ứng đơn giản cùng hiệu quả khử 4-NP cao<sup>16-19</sup>. Riêng đối với MB, đã có rất nhiều phương pháp được đề nghị để xử lý loại phẩm nhuộm hữu cơ này trong nước thải<sup>20-24</sup>. Trong số đó, phương pháp đang được sử dụng khá phổ biến là phân hủy MB thông qua các quá trình oxi hóa nâng cao dựa trên các phản ứng có sử dụng xúc tác Fenton, cả Fenton đồng thể và dị thể<sup>25-27</sup>. So với Fenton dị thể thì nhược điểm lớn của Fenton đồng thể là khó xử lý lượng bùn sắt được sinh ra sau quá trình phản ứng. Chính vì vậy, trong phương pháp này xúc tác Fenton dị thể được sử dụng phổ biến hơn. Có thể kể đến một số loại xúc tác Fenton dị thể điển hình như oxide sắt<sup>28</sup>, goethite (α-FeOOH)<sup>29</sup>, Fe được cố định trên giá mang đất sét<sup>30</sup> hoặc zeolites<sup>31</sup> và đồng ferrite (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>32</sup>. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là loại vật liệu ferrite có tính chất cơ lý tốt, độ dẫn điện cao, bền nhiệt và dễ dàng thu hồi khỏi dung dịch bằng từ trường ngoài nhờ có từ tính tốt<sup>33</sup>. Tuy nhiên, khi sử dụng làm xúc tác Fenton dị thể thì CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có hiệu suất xúc tác không cao do vận tốc truyền tải electron thấp<sup>34,35</sup>. Những công bố gần đây cho thấy các hạt nano kim loại Cu cũng thực hiện được quá trình Fenton trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải<sup>36-39</sup>. Vì vậy, việc kết hợp giữa Cu và CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được xem là cách khả thi để tăng cường hiệu suất xúc tác của CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ngoài ra, khi sử dụng làm xúc tác trong phản ứng khử 4-NP,

một số công bố đã cho thấy CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có hiệu suất xúc tác cao so với các loại vật liệu ferrite khác nhờ vào sự di chuyển hiệu quả của electron giữa các cặp ion Cu<sup>+</sup>-Cu<sup>2+</sup> và Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> tại vị trí bát diện<sup>40-42</sup>. Đồng thời, hoạt tính xúc tác của CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> còn được tăng cường khi chế tạo nanocomposite trên cơ sở kim loại quý/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>43-45</sup>. Tuy nhiên, giá thành cao cùng sự khan hiếm của kim loại quý đã gây trở ngại cho việc ứng dụng của loại vật liệu này trong thực tế. Với mục đích thay thế các kim loại quý này bằng một vật liệu dễ kiếm, giá thành rẻ và thân thiện với môi trường thì các hạt nano Cu kim loại là một lựa chọn đầy triển vọng. Gần đây nhất, Li và các cộng sự đã tổng hợp nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp nhiệt dung môi để làm xúc tác Fenton trong phản ứng phân hủy MB<sup>46</sup>. Kết quả đã chứng minh nhờ hiệu ứng đồng vận giữa Cu và CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đã thúc đẩy quá trình phân hủy của MB. Nhóm của Koley cùng các cộng sự cũng sử dụng composite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@C làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp 2-methylfuran từ furfural có nguồn gốc từ sinh khối<sup>47</sup>. Tuy nhiên cho đến nay vẫn còn khá ít các nghiên cứu sử dụng nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> làm xúc tác cho phản ứng khử 4-NP.

Trong nghiên cứu này, nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> từ tính được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi đơn giản một giai đoạn. Vật liệu được sử dụng làm xúc tác trong cả hai phản ứng, bao gồm phản ứng khử 4-NP thành 4-AP khi có mặt NaBH<sub>4</sub> là chất cho electron và phản ứng phân hủy MB, với sự có mặt của oxalic acid (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) đóng vai trò tác nhân tạo gốc tự do. Vai trò của từng hợp phần Cu và CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trong xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đã được đề cập đến trong hai cơ chế phản ứng đề nghị trong nghiên cứu này. Ngoài ra, khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu xúc tác cũng được khảo sát.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu

Hai tiền chất của đồng và sắt là copper (II) chloride dihydrate (CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) và iron (III) chloride hexahydrate (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) có xuất xứ từ Trung Quốc với độ tinh khiết 99,0%, polyethylene glycol (PEG-6.000) 99,0%, ammonium acetate (NH<sub>4</sub>OAc) 98,0%, dung môi ethylene glycol (EG) 96,0% và phẩm nhuộm methylene blue (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>ClS) 99,6% đều là dạng thương mại của Trung Quốc. Polyvinylpyrrolidone (PVP-1.300.000), sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) và 4-nitrophenol (4-NP) đều có độ tinh khiết 99,0%, là hàng thương mại của Sigma-Aldrich. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần phải tinh chế lại.

### Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của vật liệu được xác định từ giản đồ nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) với đối âm cực là đồng (Cu). Giản đồ PXRD được phân tích trên thiết bị D2 PHASER (Bruker, Đức). Quá trình phân tích được thực hiện khi thay đổi góc  $2\theta$  từ  $10^\circ$  đến  $80^\circ$  với bước chuyển  $0,02^\circ/\text{phút}$ . Thành phần hóa học được phân tích bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), được đo trên máy quang phổ TENSOR 27 (Bruker, Đức) trong vùng số sóng từ  $4000\text{ cm}^{-1}$  đến  $400\text{ cm}^{-1}$  với độ phân giải là  $4\text{ cm}^{-1}$ . Vật liệu dạng bột trước khi phân tích được nghiền mịn và sấy trong 24 giờ ở  $80^\circ\text{C}$ . Sau đó một lượng nhỏ mẫu ( $\sim 2\text{-}3\text{ mg}$ ) được ép viên với KBr theo tỷ lệ khối lượng mẫu và KBr là 1:100 ở lực nén 250 kN. Hình thái học vật liệu được phân tích bằng ảnh hiển vi điện tử quét (FE-SEM) trên thiết bị S-4800 với thể gia tốc 5 kV. Sự phân bố của các nguyên tố hiện diện trên bề mặt được xác định bằng ảnh EDX mapping, được phân tích từ hệ EMAX ENERGY kết hợp trên thiết bị S-4800. Các tính chất từ của vật liệu bao gồm độ từ hóa bão hòa ( $M_s$ ), độ từ dư ( $M_r$ ), lực kháng từ ( $H_c$ ) và đường cong từ trễ được phân tích bằng phương pháp từ kế mẫu rung (VSM) trên thiết bị System ID: EV11, SN:2010062. Quá trình phân tích được đo với giá trị từ trường ngoài từ  $-12.000$  đến  $+12.000\text{ Oe}$ . Diện tích bề mặt vật liệu được xác định từ đường cong hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen, được phân tích trên máy NOVA 1000e analyzer (Quantachrome Instruments). Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS), đo trên máy quang phổ Perkin-Elmer Lambda 850, được sử dụng để tính giá trị năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) của vật liệu. Phổ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) được đo bằng máy UV-Vis V-670\_Jasco trong vùng bước sóng từ  $200\text{ -}800\text{ nm}$ , với tốc độ  $400\text{ nm}/\text{phút}$ .

### Tổng hợp Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp nhiệt dung môi

Quy trình tổng hợp vật liệu nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được tiến hành theo các bước như được mô tả trên Hình 1. Đầu tiên, dung dịch tiền chất kim loại được điều chế bằng cách hòa tan  $1,60\text{ mmol CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  và  $3,20\text{ mmol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  trong  $20\text{ mL}$  ethylene glycol. Tiếp đến,  $0,75\text{ g}$  polyethylene glycol (PEG-6.000) và  $0,20\text{ g}$  polyvinylpyrrolidone (PVP-1.300.000) được lần lượt thêm vào và hỗn hợp được tiếp tục khuấy trong  $0,5\text{ giờ}$ . Sau đó,  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ( $180\text{ mmol}$ ) được thêm vào và hỗn hợp lại tiếp tục được khuấy cho đến khi thu được dung dịch màu xanh đồng nhất. Cuối cùng, dung dịch được chuyển vào bình thủy nhiệt bằng Teflon - thép không gỉ (dung tích  $80\text{ mL}$ ) và ủ nhiệt ở  $200^\circ\text{C}$  trong  $11\text{ giờ}$ .

Sau phản ứng, bình thủy nhiệt được làm lạnh đến nhiệt độ phòng, lọc và rửa sạch sản phẩm bằng nước và ethanol ba lần. Cuối cùng, sản phẩm được sấy đông khô trong  $8\text{ giờ}$ , thu được vật liệu Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### Khảo sát hoạt tính xúc tác khử 4-NP

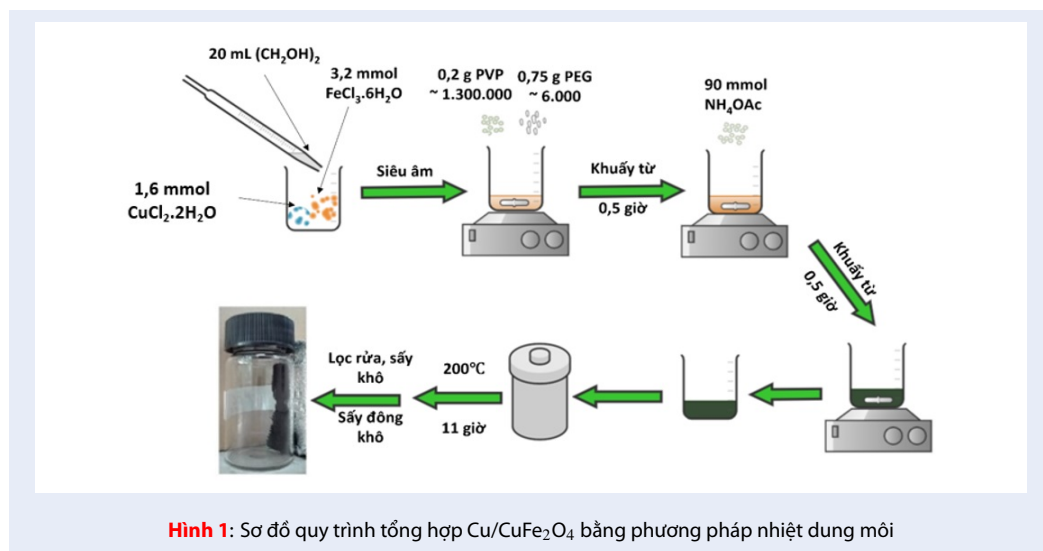
Hoạt tính xúc tác của vật liệu Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được khảo sát thông qua phản ứng khử 4-NP thành 4-AP. Đầu tiên hỗn hợp gồm  $10\text{ mL}$  nước khử ion và  $250\text{ }\mu\text{L}$  dung dịch 4-NP ( $0,005\text{ mol.L}^{-1}$ ) được trộn với  $10\text{ mL}$  dung dịch  $\text{NaBH}_4$  ( $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ ). Tiếp đến,  $750\text{ }\mu\text{L}$  huyền phù của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $40\text{ mg.mL}^{-1}$ ) được cho vào dung dịch trên để xúc tác cho phản ứng xảy ra. Sự thay đổi nồng độ của 4-NP được xác định bằng phổ UV-Vis thông qua sự thay đổi cường độ hấp thụ của đỉnh ở vị trí  $400\text{ nm}$  theo thời gian và phương trình đường chuẩn của 4-NP. Khả năng khử 4-NP thành 4-AP được tính theo công thức (1):

$$\%R = \frac{C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó %R là khả năng khử,  $C_t$  và  $C_0$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) lần lượt là nồng độ tại thời điểm  $t$  và nồng độ ban đầu của 4-NP, được xác định thông qua phương pháp dựng đường chuẩn.

### Khảo sát hoạt tính xúc tác phân hủy MB

Hoạt tính Fenton quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua sự phân hủy MB với tác nhân tạo gốc tự do cho phản ứng là  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ ) dưới bức xạ UVA ( $320 < \lambda < 400\text{ nm}$ ). Toàn bộ thời gian trong suốt quá trình khảo sát, phản ứng được thực hiện trong một buồng kín với nhiệt độ luôn được duy trì ở  $29\text{ -}31^\circ\text{C}$ . Đầu tiên,  $0,050\text{ g}$  chất xúc tác được thêm vào  $250\text{ mL}$  dung dịch có chứa MB ( $5 \times 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$ ) và  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ ). Hỗn hợp phản ứng có giá trị pH ở khoảng 7 và được khuấy liên tục bằng máy khuấy trục IKA RW 20 digital. Để đảm bảo quá trình hấp phụ MB lên bề mặt xúc tác đạt trạng thái cân bằng, hỗn hợp được khuấy đều trong bóng tối suốt 25 phút (thời gian cân bằng hấp phụ 25 phút được xác định thông qua các khảo sát sơ bộ trước đó, khi theo dõi nồng độ MB ban đầu gần như không thay đổi trong hệ xúc tác dưới điều kiện không chiếu sáng). Sau đó, hệ phản ứng được chiếu xạ dưới nguồn sáng UVA (9 W Radium 78) được đặt cách bề mặt hỗn hợp phản ứng  $17\text{ cm}$ . Sau mỗi 5 phút,  $10\text{ mL}$  dung dịch được rút ra khỏi hệ, xúc tác được tách ra khỏi dung dịch này bằng nam châm đất hiếm. Nồng độ MB còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis ở bước sóng  $664\text{ nm}$  trên thiết bị Helios Omega UV-VIS (Thermo Fisher Scientific, USA). Từ giá trị độ hấp thụ và dựa vào đường chuẩn



của MB để xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch. Khả năng phân hủy MB được tính theo công thức (2):

$$\%H = \frac{C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó %H là khả năng phân hủy,  $C_t$  và  $C_0$  (mol.L<sup>-1</sup>) lần lượt là nồng độ tại thời điểm t và nồng độ ban đầu của MB, được xác định thông qua phương pháp dựng đường chuẩn.

### Khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu

Khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được đánh giá trong cả hai phản ứng khử 4-NP và phân hủy MB. Vật liệu sau quá trình khảo sát được thu hồi bằng nam châm đất hiếm, được rửa lại bằng cách khuấy trong nước và ethanol. Sau đó, xúc tác được cô lập, sấy khô trong 12 giờ ở 90°C và tiếp đến là thực hiện lại cả hai phản ứng trong điều kiện tương tự như ban đầu.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Giản đồ PXRD

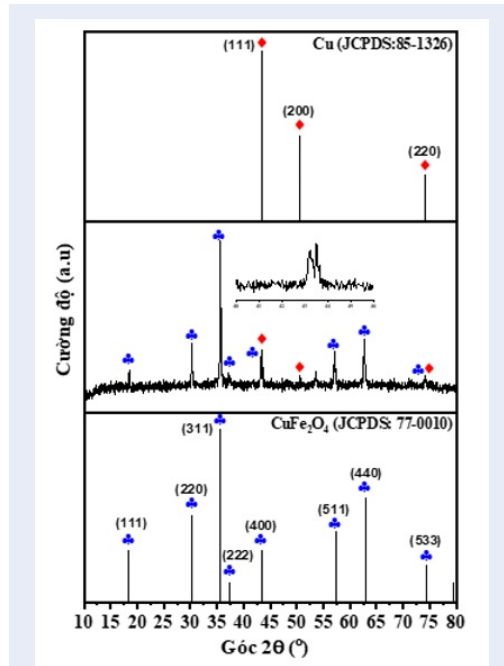
Giản đồ PXRD của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được trình bày trên Hình 2. Cấu trúc spinel lập phương của CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS: 77-0010) được đặc trưng bởi các đỉnh nhiễu xạ ở  $2\theta = 18,5^\circ; 30,2^\circ; 35,6^\circ; 37,3^\circ; 57,1^\circ$  và  $62,8^\circ$  lần lượt tương ứng với các mặt mạng (111), (220), (311), (222), (511) và (440)<sup>17,48</sup>. Kết quả PXRD cũng quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ (được ký hiệu  $\blacklozenge$ ) đặc trưng cho tinh thể Cu (JCPDS: 85-1326). Đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho mặt mạng (220) của Cu và (533) của CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bị chồng chập

tại  $2\theta = 74,5^\circ$ . Giản đồ PXRD của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cho một đỉnh nhiễu xạ có dạng đỉnh đôi tại  $2\theta$  khoảng  $43,0^\circ$ . Nguyên nhân của hiện tượng này có thể là do đây là vị trí xuất hiện đồng thời đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cả mặt mạng (111) của Cu và (400) của CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>17</sup>. Sự hiện diện của tinh thể Cu trong thành phần của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> còn được xác nhận bằng tín hiệu đỉnh nhiễu xạ tại  $2\theta = 50,8^\circ$ , tương ứng với mặt phẳng tinh thể (200) trong cấu trúc lập phương của Cu. Sự tồn tại của Cu kim loại là do trong quá trình nhiệt dung môi này, dung môi sử dụng là ethylene glycol. Đây là loại dung môi có tính khử mạnh, nên ở 200°C một số ion Cu<sup>2+</sup> bị khử xuống Cu<sup>0</sup>. Kim loại Cu không những có tính chất hóa lý tốt cùng độ dẫn điện cao mà còn có hoạt tính xúc tác cao trong việc khử 4-NP với chất khử NaBH<sub>4</sub>. Gần đây một số nghiên cứu cho thấy hạt nano Cu xúc tác rất hiệu quả cho quá trình khử 4-NP thành 4-AP<sup>49-52</sup>.

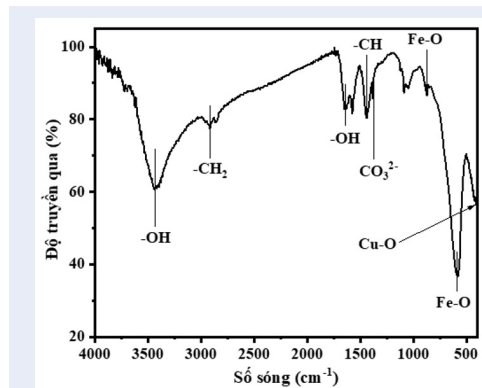
### Phổ FT-IR

Hình 3 là phổ FT-IR của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Mũi hấp thụ tại 3440 cm<sup>-1</sup> và 1640 cm<sup>-1</sup> là dao động kéo dãn và dao động biến dạng liên kết O-H của H<sub>2</sub>O được hấp phụ trên bề mặt của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Mũi hấp thụ yếu tại 2910 cm<sup>-1</sup> và mũi tại 1440 cm<sup>-1</sup> là dao động kéo dãn và dao động biến dạng của nhóm -CH<sub>2</sub> do dư lượng PEG còn lại trong vật liệu. Tín hiệu PEG còn quan sát thấy trên phổ FT-IR tại các số sóng 1572, 1104 và 1041 cm<sup>-1</sup>. Mũi tại số sóng 1375 cm<sup>-1</sup> là dao động kéo dãn của nhóm CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Nguyên nhân có sự xuất hiện của mũi hấp thụ trên là do các oxide sắt (III) hoặc sắt (III) hydroxide dễ bị carbon hóa bởi CO<sub>2</sub> trong khí quyển<sup>53</sup>. Sự hình thành của liên kết Fe-O và Cu-O

trong  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  được xác định thông qua hai mũi hấp thụ tại  $590\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho liên kết Fe-O trong cấu trúc tứ diện và  $430\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho liên kết Cu-O trong cấu trúc bát diện<sup>19,54</sup>. Mũi hấp thụ yếu tại  $890\text{ cm}^{-1}$  là dao động biến dạng trong mặt phẳng của liên kết Fe-O<sup>55</sup>.



**Hình 2:** Giản đồ PXRD của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



**Hình 3:** Phổ FT-IR của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### Ảnh FE-SEM và ảnh EDX mapping

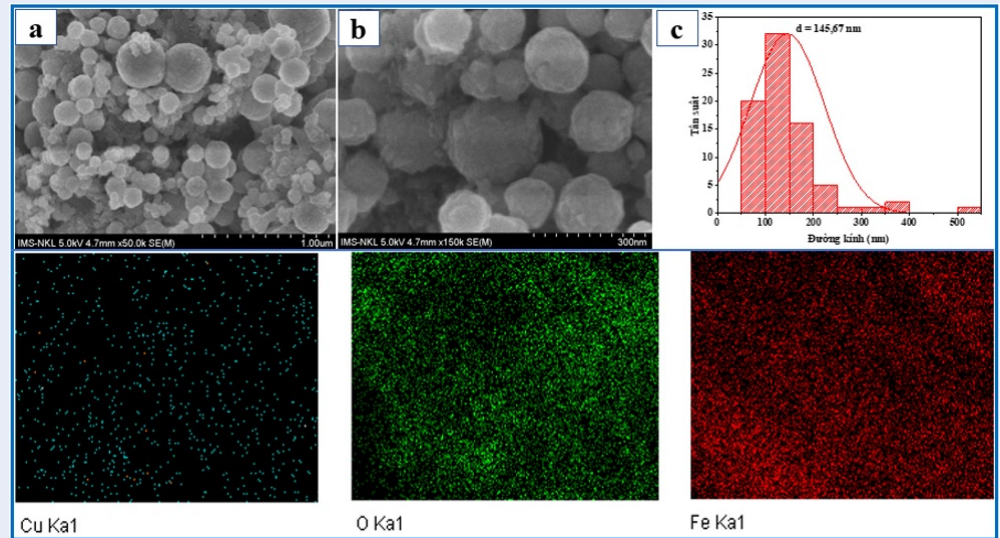
Hình thái học và sự phân bố các nguyên tử trong nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được phân tích bằng ảnh FE-SEM và ảnh EDX mapping. Kết quả FE-SEM

(Hình 4a, b) cho thấy Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có dạng hình cầu với bề mặt hạt tương đối nhẵn và ít gồ ghề. Các hạt ở trạng thái đa phân tán với kích thước không đồng đều. Nguyên nhân là do sự hình thành và tái sắp xếp của hai thành phần là Cu và CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trong vật liệu. Đầu tiên, hỗn hợp hai muối gồm CuCl<sub>2</sub> và FeCl<sub>3</sub> được hòa tan trong dung môi ethylene glycol. Tiếp đến, các chất bảo vệ bề mặt là PEG và PVP cùng NH<sub>4</sub>OAc được thêm vào dung dịch ethylene glycol đã có chứa các cation hòa tan là Cu<sup>2+</sup> và Fe<sup>3+</sup>. Quá trình dung nhiệt xảy ra, NH<sub>4</sub>OAc sẽ bị phân hủy và hình thành các bong bóng khí NH<sub>3</sub>. Ở nhiệt độ cao, các cation Cu<sup>2+</sup> và Fe<sup>3+</sup> sẽ hình thành các mầm kết tinh và phát triển thành các tinh thể CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Một số hạt CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sẽ kết tụ lại và gắn kết trên bề mặt các bong bóng NH<sub>3</sub>. Ngoài ra, trong hỗn hợp phản ứng còn có sự tạo thành của Cu kim loại, do cation Cu<sup>2+</sup> bị khử bởi dung môi ethylene glycol ở nhiệt độ cao. Chính sự hình thành, phát triển và gắn kết của hai thành phần Cu và CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> xảy ra đồng thời đã làm cho kích thước của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> không đồng đều.

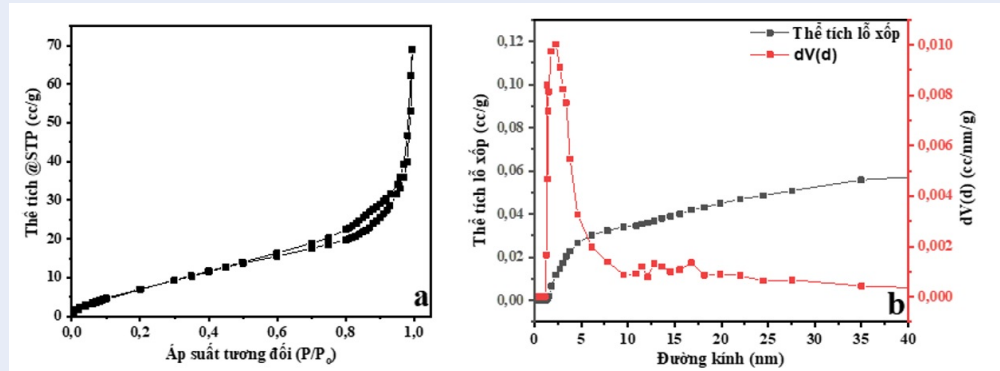
Biểu đồ phân bố kích thước hạt (Hình 4c) thu được sau khi xử lý ảnh FE-SEM bằng phần mềm *ImageJ* cho thấy vật liệu có đường kính phân bố trong khoảng 50- 250 nm, với đường kính trung bình ~145 nm. Qua phân tích EDX mapping thì vật liệu chỉ bao gồm các nguyên tố là Cu, Fe và O; không có sự hiện diện của nguyên tố lạ. Đồng thời các nguyên tố Cu, Fe và O phân bố đồng đều trong toàn bộ khối cấu trúc vật liệu. Như vậy, từ các kết quả trên cho thấy qua quá trình nhiệt dung môi một giai đoạn đã tổng hợp thành công nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có dạng hạt cầu với đường kính trung bình ~145 nm.

### Xác định diện tích bề mặt bằng phép đo đường cong hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen

Diện tích bề mặt của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được xác định từ đường cong đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen bằng phương pháp phân tích BET (Brunauer-Emmett-Teller) đa điểm. Sự phân bố kích thước lỗ xốp trong vật liệu được tính toán dựa trên phương pháp BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Đường cong hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Hình 5a) thuộc loại IV, dạng H, đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình. Tại vùng áp suất thấp là quá trình hấp phụ trên bề mặt vật liệu, tiếp đến hàm lượng khí hấp phụ tăng khi áp suất tăng. Điều này gây ra bởi sự ngưng tụ mao quản, và từ đó xuất hiện vòng trễ. Diện tích bề mặt BET của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*S<sub>BET</sub>*) được xác định là  $52\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Kích thước và sự phân bố lỗ xốp trong vật liệu (Hình 5b) được tính toán bằng



Hình 4: Ảnh FE-SEM (a, b), biểu đồ phân bố kích thước (c) và ảnh EDX mapping của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



Hình 5: Đường cong hấp phụ-giải hấp phụ nitrogen và giản đồ phân bố kích thước lỗ xốp của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

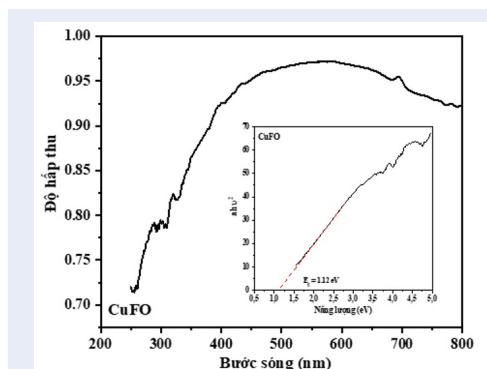
phương pháp BJH cho kết quả giá trị lớn nhất của đường kính lỗ xốp là khoảng 2 nm, với thể tích lỗ xốp là 0,117 cc.g<sup>-1</sup>.

### Tính chất quang và từ tính của vật liệu

Tính chất quang của vật liệu được phân tích bằng phổ DRS trong vùng bước sóng từ 250 đến 800 nm. Kết quả DRS (Hình 6) của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cho thấy vật liệu có thể hấp thụ ánh sáng tốt cả trong vùng tử ngoại và vùng ánh sáng khả kiến. Năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) được xác định bằng cách áp dụng công thức Tauc (3):

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

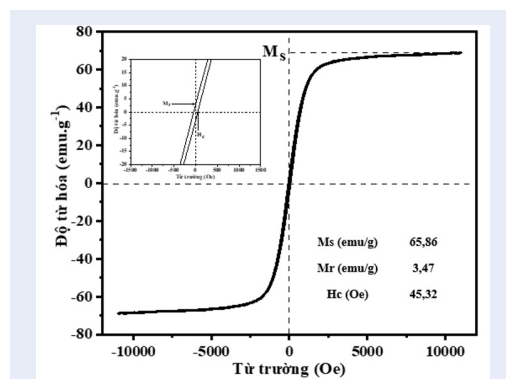
Trong đó,  $\alpha$  là hệ số hấp thụ, A là hằng số, h (eV × giây) là hằng số Planck,  $\nu$  (giây<sup>-1</sup>) là tần số photon và  $E_g$  (eV) là năng lượng vùng cấm. Giá trị  $n = 1/2$  cho vật



Hình 6: Phổ DRS và đồ thị Tauc (hình trong) của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

liệu bán dẫn có vùng cấm trực tiếp. Giá trị  $E_g$  được xác định từ phép ngoại suy tuyến tính của đồ thị  $(\alpha h\nu)^2$  theo năng lượng E ( $E = h\nu = 1240/\lambda$ ), với  $\lambda$  (nm) là bước sóng<sup>56</sup>. Giá trị  $E_g$  của vật liệu Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được xác định là 1,22 eV.

Kết quả đo từ tính của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp VSM được thể hiện qua đường cong từ trễ cùng các giá trị độ từ hóa bão hòa ( $M_s$ ), độ từ dư ( $M_r$ ) và lực kháng từ ( $H_c$ ) được cho trong bảng trên Hình 7. Kết quả đường cong VSM cho thấy Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có độ kháng từ thấp với độ trễ không rõ ràng, giá trị  $M_s$  của CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là 68,86 emu.g<sup>-1</sup>. Như vậy, kết quả này đã xác minh được sự tổng hợp thành công nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có tính chất thuận từ<sup>48</sup>. Điều này sẽ giúp cho vật liệu được cô lập dễ dàng khỏi dung dịch bằng từ trường ngoài sau quá trình phản ứng.

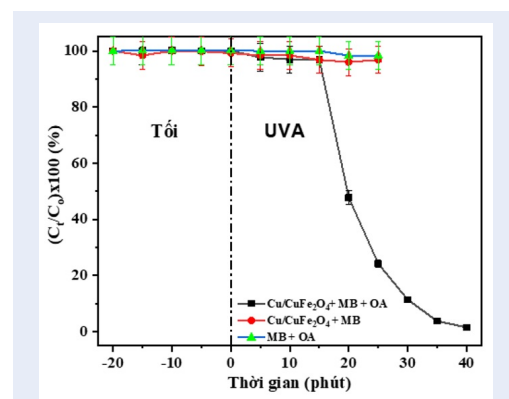


**Hình 7:** Đường cong VSM của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

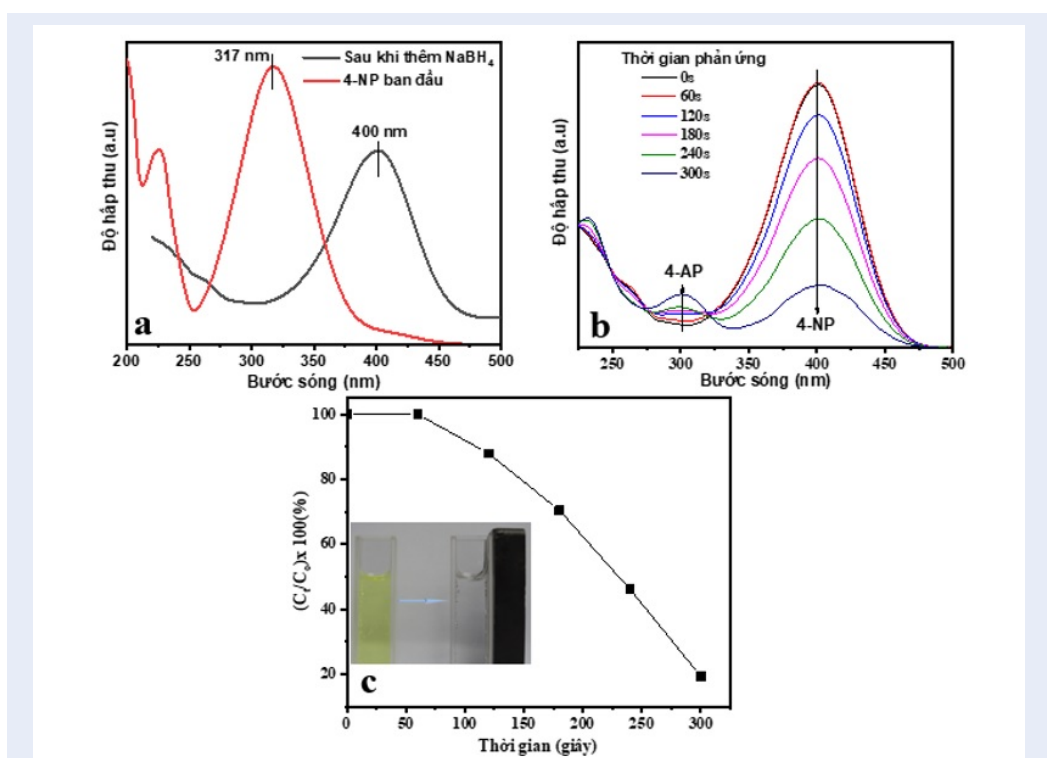
### Hoạt tính xúc tác của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Hoạt tính xúc tác của vật liệu Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được khảo sát trong phản ứng khử 4-NP khi có mặt lượng dư NaBH<sub>4</sub> và phản ứng phân hủy MB với tác nhân tạo gốc tự do là H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Trong phản ứng khử 4-NP, quá trình phản ứng được đánh giá qua sự thay đổi cường độ của đỉnh hấp thụ ở vị trí 400 nm trên phổ UV-Vis của 4-NP theo thời gian. Kết quả phổ UV-Vis trên Hình 8a cho thấy sau khi thêm NaBH<sub>4</sub>, đỉnh hấp thụ đặc trưng của 4-NP ở bước sóng 317 nm đã dịch chuyển về bước sóng 400 nm. Điều này là do sự hình thành của ion 4-nitrophenolate từ 4-NP khi có mặt NaBH<sub>4</sub>, kèm theo là hiện tượng dung dịch chuyển từ màu vàng nhạt sang màu vàng sáng<sup>17</sup>. Tiếp đến xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được thêm vào. Khi có mặt chất xúc tác thì mũi hấp thụ ở bước sóng 400 nm, đặc trưng của 4-nitrophenolate, giảm theo thời gian. Trong khi đó, cường độ mũi hấp thụ ở bước sóng 317 nm, là mũi hấp thụ của 4-AP, lại tăng theo thời gian (Hình 8b).

Sau thời gian phản ứng là 5 phút, theo công thức (1), hiệu suất khử 4-NP thành 4-AP khi sử dụng xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đạt được là khoảng 82% (Hình 8c). Quá trình khử 4-NP thành 4-AP xảy ra theo cơ chế xúc tác dị thể trên bề mặt nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> như được mô tả trên Hình 9. Trong phản ứng này ion BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, được tạo ra sau quá trình ion hóa NaBH<sub>4</sub>, đóng vai trò vừa là chất cho điện tử cũng vừa là nguồn cung cấp hydrogen đang sinh<sup>17</sup>. Khi xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được thêm vào phản ứng, thì trước tiên BH<sub>4</sub><sup>-</sup> và 4-NP sẽ khuếch tán từ dung dịch đến hấp phụ trên bề mặt Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Vật liệu Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đóng vai trò làm chất trung gian để chuyển electron từ chất cho là BH<sub>4</sub><sup>-</sup> sang chất nhận là 4-NP. Về mặt nhiệt động học, phản ứng tự xúc tác giữa 4-NP và NaBH<sub>4</sub> là có thể xảy ra. Tuy nhiên, phản ứng này bị khống chế lớn về mặt động học do sự khác nhau về thế oxy hóa khử giữa cặp borate/borohydride và cặp 4-NP/4-AP<sup>57-59</sup>. Chính vì vậy, việc sử dụng xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> làm chất trung gian để chuyển electron sẽ giúp cho phản ứng vượt được rào cản động học và tạo thành 4-AP<sup>60</sup>. Ngoài ra, Cu<sup>2+</sup> rất dễ chuyển về Cu<sup>+</sup> khi có mặt NaBH<sub>4</sub> và Cu cũng đóng vai trò là chất cho electron để khử Fe<sup>3+</sup> thành Fe<sup>2+</sup> trong cấu trúc CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, để từ đó Fe<sup>2+</sup> tham gia vào phản ứng khử 4-NP. Chính sự thay đổi trạng thái oxy hóa khử giữa các cặp ion Cu<sup>+</sup>-Cu<sup>2+</sup> và Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> này đã góp phần tăng cường hoạt tính xúc tác của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>40-42</sup>. Như vậy, trong cơ chế này hạt nano kim loại Cu đóng hai vai trò trong quá trình xúc tác của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Vai trò thứ nhất là chuyển electron trực tiếp từ ion BH<sub>4</sub><sup>-</sup> sang 4-NP và vai trò thứ hai là hạt nano Cu kim loại tham gia và thúc đẩy quá trình chuyển electron giữa các cặp ion Cu<sup>+</sup>-Cu<sup>2+</sup> và Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> trong CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>17</sup>.

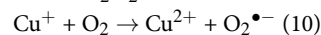
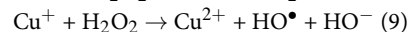
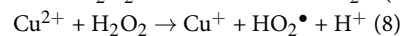
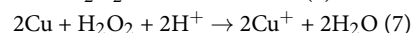
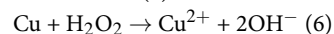
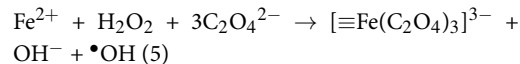
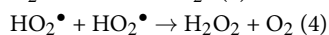
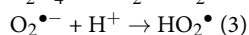
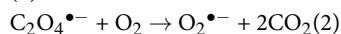
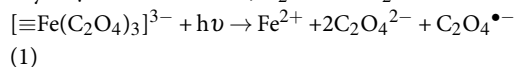


**Hình 10:** Độ thị phân hủy MB theo thời gian trong các điều kiện khác nhau

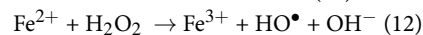
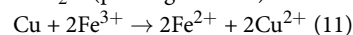


**Hình 8:** Phổ UV-Vis của (a) dung dịch 4-NP ban đầu và sau khi thêm NaBH<sub>4</sub>, (b) trong quá trình phản ứng với chất xúc tác là Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và (c) hàm lượng 4-NP phân hủy theo thời gian trong quá trình phản ứng

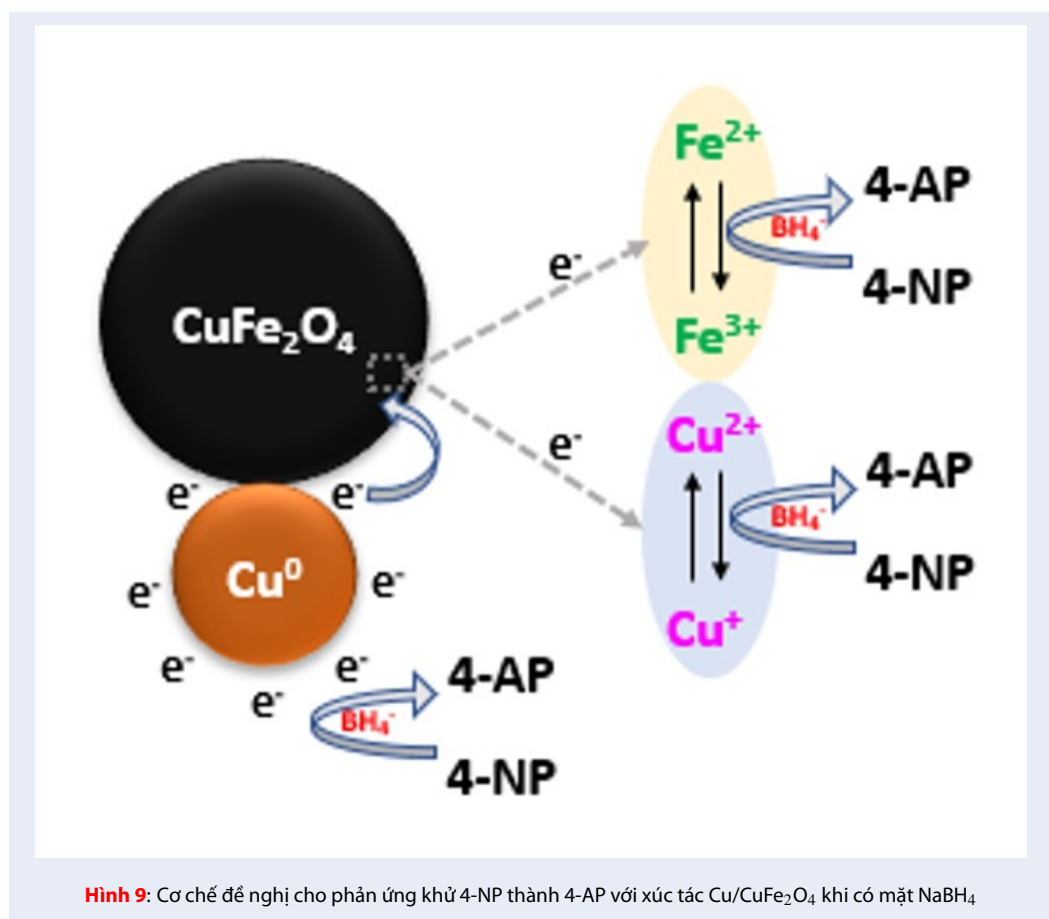
Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trong phản ứng phân hủy MB ở các điều kiện khác nhau được thể hiện trong Hình 10. Thông qua sự thay đổi nồng độ của MB, có thể thấy quá trình Fenton quang xúc tác chỉ xảy ra khi có mặt đầy đủ các yếu tố gồm Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dung dịch OA cùng sự kích thích của bức xạ UVA. Sau thời gian chiếu xạ 40 phút, hiệu suất phân hủy MB, tính theo công thức (2), khi sử dụng xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đạt được là 98%. Quá trình xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tham gia vào phản ứng phân hủy MB được mô tả trên Hình 11. Khi có mặt H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tâm Fe hoạt tính trên bề mặt của tinh thể CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đã tương tác với H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> để tạo ra phức chất trung gian [≡Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>. Dưới sự kích thích của bức xạ UVA, các phức chất sẽ bị kích thích và sản sinh ra gốc tự do •OH, O<sub>2</sub><sup>•-</sup> và hợp chất trung gian là H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (phương trình 1-5<sup>61,62</sup>). Hợp chất trung gian H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sau đó sẽ phản ứng với Cu kim loại (phương trình 6-10<sup>39,63</sup>) để tiếp tục tạo thành các tiểu phân có chứa oxy hoạt tính cao là •OH, O<sub>2</sub><sup>•-</sup> và HO<sub>2</sub><sup>•</sup>.



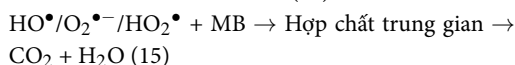
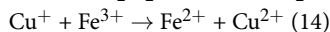
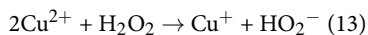
Ngoài ra, Cu cũng đóng vai trò là chất cho electron để khử Fe<sup>3+</sup> thành Fe<sup>2+</sup> trong cấu trúc CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và Fe<sup>2+</sup> lại tiếp tục xúc tiến sự tạo thành của gốc tự do •OH (phương trình 11, 12). Cũng vào thời điểm này, Cu<sup>2+</sup> trong CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cũng bị khử thành Cu<sup>+</sup> (phương trình 13), sau đó Cu<sup>+</sup> lại phản ứng với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và lại tiếp tục tạo ra gốc tự do •OH (phương trình 9). Ngoài ra, về mặt nhiệt động học, Cu<sup>+</sup> vẫn có khả năng khử Fe<sup>3+</sup> xuống Fe<sup>2+</sup> (phương trình 14), và sản phẩm của quá trình này tiếp đến lại hình thành thêm gốc •OH và HO<sub>2</sub><sup>•</sup><sup>64</sup>. Như vậy, trong hệ phản ứng Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tất cả các tiểu phân có chứa oxy hoạt tính sinh ra, bao gồm cả •OH, O<sub>2</sub><sup>•-</sup> và HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, sẽ tấn công MB, hình thành các hợp chất trung gian, và cuối cùng là quá trình khoáng hóa tạo ra CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O (phương trình 15).







Hình 9: Cơ chế đề nghị cho phản ứng khử 4-NP thành 4-AP với xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> khi có mặt NaBH<sub>4</sub>

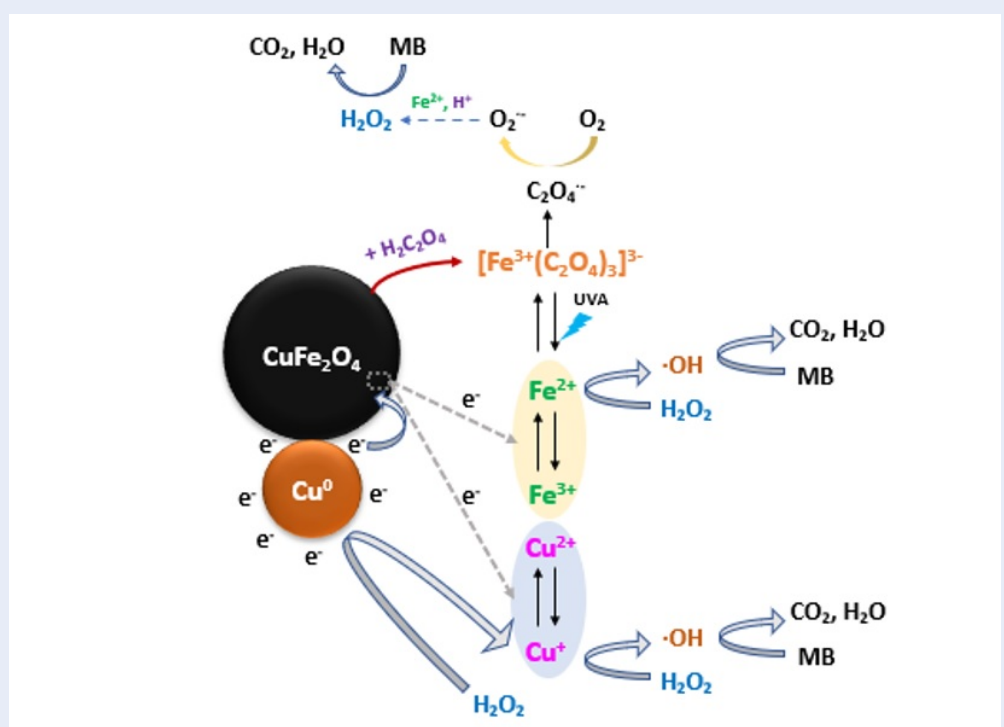


### Khả năng thu hồi và tái sử dụng

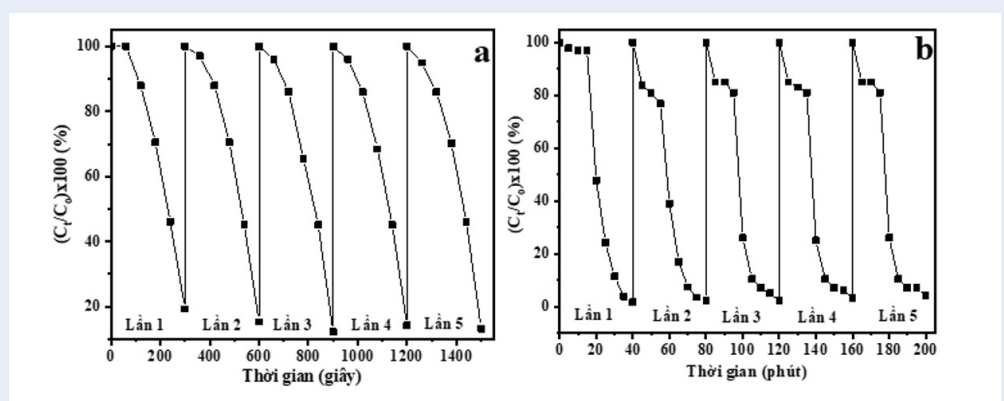
Khả năng tái sử dụng của vật liệu được đánh giá thông qua khảo sát hoạt tính xúc tác của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ở năm lần sử dụng liên tiếp nhau. Trong cả hai phản ứng khử 4-NP và phân hủy MB, vật liệu sau quá trình khảo sát đầu tiên đã được thu hồi bằng nam châm đất hiếm và rửa lại với nước và ethanol. Tiếp đến, xúc tác rắn được cô lập, sấy khô trong 12 giờ ở 90°C và thực hiện lại quá trình phản ứng trong điều kiện tương tự như ban đầu. Hoạt tính xúc tác của vật liệu trong cả hai phản ứng sau năm lần sử dụng được thể hiện trên Hình 12. Kết quả cho thấy sau năm lần sử dụng liên tiếp, hiệu quả xúc tác của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trong cả hai phản ứng vẫn được duy trì, không thay đổi. Độ ổn định về mặt thành phần, cấu trúc tinh thể và hình thái học của xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sau khi thực hiện năm phản ứng liên tiếp nhau cũng gần như không có sự thay đổi. Điều này được thể hiện thông qua kết quả

của giảm độ PXRD, phổ FT-IR và ảnh FESEM của vật liệu trước và sau khi xúc tác như được trình bày tại Hình 13.

Kết quả PXRD cho thấy Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sau quá trình xúc tác vẫn giữ được cấu trúc đặc trưng cho cấu trúc spinel ferrite của CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Các đỉnh nhiễu xạ của Cu kim loại vẫn còn quan sát được trên giảm độ. Tuy nhiên, cường độ của các đỉnh này khá yếu và đường nền của giảm độ PXRD bị nhiễu khá nhiều so với giảm độ PXRD của vật liệu trước khi xúc tác. Nguyên nhân có thể là do sau các chu kỳ xúc tác liên tiếp nhau, sự trao đổi electron và sự thay đổi trạng thái oxi hóa – khử của các tiểu phân trong tinh thể xảy ra liên tục đã làm cho tinh thể kém ổn định và sự sắp xếp các tiểu phân không còn chặt chẽ so với ban đầu. Thành phần của vật liệu sau xúc tác gần như không có sự thay đổi. Phổ FT-IR của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sau xúc tác vẫn giữ nguyên các mũi hấp thụ mạnh tại 590 cm<sup>-1</sup> ( $\text{Fe}_{\text{tet}}\text{-O}$ ) và 430 cm<sup>-1</sup> ( $\text{Cu}_{\text{tet}}\text{-O}$ )<sup>19,54</sup>. Kết quả ảnh FE-SEM cho thấy sau năm lần phản ứng liên tiếp, nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vẫn giữ được hình thái hạt cầu. Như vậy, các kết quả trên đã chứng tỏ rằng vật liệu Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có khả năng thu hồi và tái



Hình 11: Cơ chế đề nghị cho phản ứng phân hủy MB với xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> khi có sự hiện diện của H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



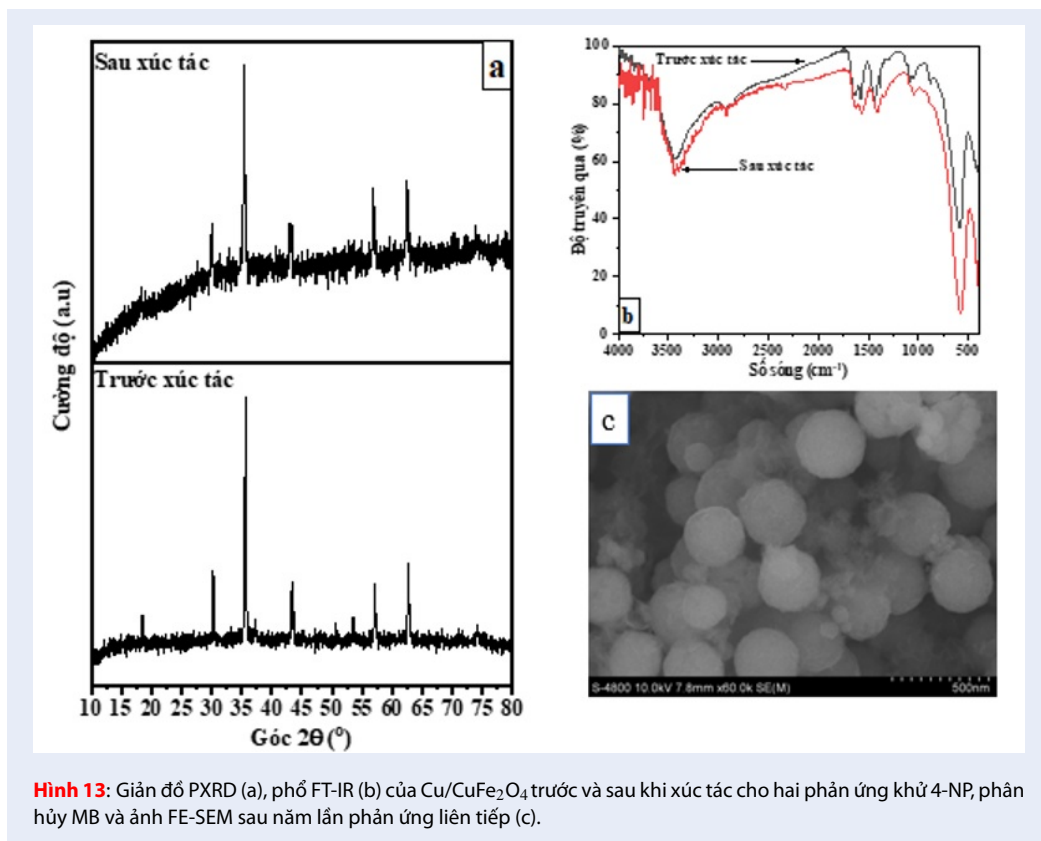
Hình 12: Hoạt tính xúc tác của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ở năm lần sử dụng liên tiếp nhau trong phản ứng khử 4-NP (a) và phản ứng phân hủy MB (b)

sử dụng tốt. Ngoài ra, xúc tác được chế tạo bằng phương pháp nhiệt dung môi có độ ổn định cao trong điều kiện phản ứng. Điều này hứa hẹn sẽ mang lại hiệu quả về mặt kinh tế khi đưa vật liệu ứng dụng vào thực tế.

## KẾT LUẬN

Vật liệu nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có từ tính đã được điều chế thành công bằng quá trình nhiệt dung

môi một giai đoạn nhằm làm xúc tác cho hai phản ứng là phản ứng khử 4-nitrophenol (4-NP) và phản ứng phân hủy phẩm nhuộm methylene lue (MB). Xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có dạng hạt cầu với đường kính trung bình khoảng 145 nm. Kết quả phân tích EDX mapping cho thấy các nguyên tố Cu, Fe và O phân bố đồng đều trong toàn bộ khối cấu trúc vật liệu. Nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình, với diện tích bề mặt BET ( $S_{BET}$ ) là



**Hình 13:** Giản đồ PXRD (a), phổ FT-IR (b) của Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trước và sau khi xúc tác cho hai phản ứng khử 4-NP, phân hủy MB và ảnh FE-SEM sau năm lần phản ứng liên tiếp (c).

52 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Trong cả hai phản ứng là khử 4-NP và phân hủy MB, vật liệu đều có hoạt tính xúc tác cao. Hiệu suất phản ứng khử 4-NP khi sử dụng xúc tác với sự có mặt của NaBH<sub>4</sub> là 82% sau thời gian 5 phút. Trong phản ứng này, kim loại Cu vừa đóng vai trò là chuyển electron trực tiếp từ ion BH<sub>4</sub><sup>-</sup> sang 4-NP vừa tham gia và thúc đẩy quá trình chuyển electron giữa các cặp ion Cu<sup>+</sup> - Cu<sup>2+</sup> và Fe<sup>2+</sup> - Fe<sup>3+</sup> trong CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Đối với phản ứng phân hủy MB, hiệu suất phản ứng đạt được là 98% sau thời gian 40 phút, dưới sự kích thích của bức xạ UVA cùng sự có mặt của oxalic acid (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) đóng vai trò tác nhân tạo gốc tự do. Trong quá trình này, Cu là chất cho electron để khử Fe<sup>3+</sup> thành Fe<sup>2+</sup> trong cấu trúc CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, góp phần thúc đẩy sự tạo thành các gốc tự do có hoạt tính cao để phân hủy MB. Hiệu quả xúc tác, cấu trúc tinh thể và hình thái của nanocomposite Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được duy trì qua năm lần sử dụng liên tiếp nhau trong cả hai phản ứng. Như vậy, xúc tác Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> không chỉ có từ tính tốt để dễ dàng thu hồi mà còn có độ ổn định cao trong điều kiện phản ứng. Đây sẽ là những ưu điểm về mặt kinh tế khi đưa vật liệu ứng dụng vào thực tế.

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số VL2022-18-04. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

## DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

BET Brunauer–Emmett–Teller  
 DRS Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis  
 EDX Phổ tán sắc năng lượng tia X  
 FT-IR Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier  
 FE-SEM Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường  
 UV-Vis Phổ tử ngoại khả kiến  
 VSM Từ kế mẫu rung  
 PXRD Nhiễu xạ tia X dạng bột

## CAM KẾT XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích

## ĐÓNG GÓP TÁC GIẢ

Lê Thị Ngọc Hoa, Đặng Tấn Phát, Lê Đặng Thanh An,  
 Đỗ Ngọc Hậu: thực nghiệm  
 Vũ Năng An, Lê Văn Hiếu: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Silva EdN, Brasileiro ILO, Madeira VS, de Farias BA, Ramalho MLA, Rodríguez-Aguado E, et al. Reusable CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst synthesis and application for the heterogeneous photo-Fenton degradation of methylene blue in visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8(5):104132; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104132>.
- Karthik KV, Raghu AV, Reddy KR, Ravishankar R, Sangeeta M, Shetti NP, et al. Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants. *Chemosphere*. 2022;287:132081; PMID: 34500333. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132081>.
- Karim Z, et al. Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: Removal of dyes from water. *Carbohydrate polymers*. 2014;112:668-76; PMID: 25129796. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.048>.
- Krishna R, Fernandes DM, Dias C, Ventura J, Venkata Ramana E, Freire C, et al. Novel synthesis of Ag@Co/RGO nanocomposite and its high catalytic activity towards hydrogenation of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(14):4996-5005; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.045>.
- Parmekar MV, Salker AV. Room temperature complete reduction of nitroarenes over a novel Cu/SiO<sub>2</sub>@NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocatalyst in an aqueous medium - a kinetic and mechanistic study. *RSC Advances*. 2016;6(110):108458-67; Available from: <https://doi.org/10.1039/C6RA21942J>.
- Hasan K, Shehadi IA, Al-Bab ND, Elgamouz A. Magnetic Chitosan-Supported Silver Nanoparticles: A Heterogeneous Catalyst for the Reduction of 4-Nitrophenol. *Catalysts*. 2019;9(10); Available from: <https://doi.org/10.3390/catal9100839>.
- Goyal A, Bansal S, Singhal S. Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Cu, Zn) nano ferrites. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:4895-908; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.050>.
- Garba ZN, Lawan I, Zhou W, Zhang M, Wang L, Yuan Z. Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals - A review. *Science of The Total Environment*. 2020;717:135070; PMID: 31839314. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135070>.
- Chen Y, Wu T, Xing G, Kou Y, Li B, Wang X, et al. Fundamental Formation of Three-Dimensional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Microcrystals and Practical Application in Anchoring Au as Recoverable Catalyst for Effective Reduction of 4-Nitrophenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019;58(33):15151-61; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02777>.
- Botsa SM, Kumar YP, Basavaiah K. Facile simultaneous synthesis of tetraaniline nanostructures/silver nanoparticles as heterogeneous catalyst for the efficient catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *RSC Advances*. 2020;10(37):22043-53; PMID: 35516604. Available from: <https://doi.org/10.1039/D0RA03327H>.
- Polat K, Aksu ML, Pekel AT. Electroreduction of nitrobenzene to p-aminophenol using voltammetric and semipilot scale preparative electrolysis techniques. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002;32(2):217-23; Available from: <https://doi.org/10.1023/A:1014725116051>.
- Taghavi F, Falamaki C, Shabanov A, Bayrami L, Roumianfar A. Kinetic study of the hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol over micro-aggregates of nano-Ni<sub>2</sub>B catalyst particles. *Applied Catalysis A: General*. 2011;407(1-2):173-80; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.036>.
- Chen R, Wang Q, Du Y, Xing W, Xu N. Effect of initial solution apparent pH on nano-sized nickel catalysts in p-nitrophenol hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*. 2009;145(3):371-6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2008.07.042>.
- Gazi S, Ananthakrishnan R. Metal-free-photocatalytic reduction of 4-nitrophenol by resin-supported dye under the visible irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;105(3-4):317-25; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.025>.
- Ibrahim I, Ali IO, Salama TM, Bahgat A, Mohamed MM. Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M= Zn, Co, Mn) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;181:389-402; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.005>.
- Xiong LL, Huang R, Chai HH, Yu L, Li CM. Facile Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Tannic Acid@Au Nanocomposites as a Catalyst for 4-Nitrophenol and Methylene Blue Removal. *ACS Omega*. 2020;5(33):20903-11; PMID: 32875225. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02347>.
- Zheng H, Huang J, Zhou T, Jiang Y, Jiang Y, Gao M, et al. Recyclable Magnetic Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites for the Rapid Degradation of 4-NP. *Catalysts*. 2020;10(12); Available from: <https://doi.org/10.3390/catal10121437>.
- Zhang S, Zhao D, Hou C, Liang C, Li H. Facile one-pot synthesis of cellulose nanocrystal-supported hollow CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction. *Journal of Nanoparticle Research*. 2018;20(6):161; Available from: <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4259-6>.
- Dey C, De D, Nandi M, Goswami MM. A high performance recyclable magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocatalyst for facile reduction of 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;242:122237; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122237>.
- Sun M, Han X, Chen S. Synthesis and photocatalytic activity of nano-cobalt ferrite catalyst for the photo-degradation various dyes under simulated sunlight irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;91:367-76; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.12.005>.
- Guo X, Wang D. Photo-Fenton degradation of methylene blue by synergistic action of oxalic acid and hydrogen peroxide with NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(1):102814; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102814>.
- Balcha A, Yadav OP, Dey T. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23(24):25485-93; PMID: 27704379. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7750-6>.
- Elfeky AS, Salem SS, Elzeref AS, Owda ME, Eladawy HA, Saeed AM, et al. Multifunctional cellulose nanocrystal /metal oxide hybrid, photo-degradation, antibacterial and larvicidal activities. *Carbohydrate Polymers*. 2020;230:115711; PMID: 31887890. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115711>.
- Torlopov MA, Martakov IS, Mikhaylov VI, Golubev YA, Sitnikov PA, Udoratina EV. A Fenton-like System (Cu(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) for the Preparation of Cellulose Nanocrystals with a Slightly Modified Surface. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019;58(44):20282-90; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03226>.
- Moncayo-Lasso A, Sanabria J, Pulgarin C, Benítez N. Simultaneous E. coli inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water. *Chemosphere*. 2009;77(2):296-300; PMID: 19716153. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.007>.
- Nidheesh P. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *Rsc Advances*. 2015;5(51):40552-77; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5RA12347G>.

- [doi.org/10.1039/C5RA02023A](https://doi.org/10.1039/C5RA02023A).
27. Sahoo B, Sahu SK, Nayak S, Dhara D, Pramanik P. Fabrication of magnetic mesoporous manganese ferrite nanocomposites as efficient catalyst for degradation of dye pollutants. *Catalysis Science & Technology*. 2012;2(7):1367-74; Available from: <https://doi.org/10.1039/c2cy20026k>.
  28. Zhang S, Zhao X, Niu H, Shi Y, Cai Y, Jiang G. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. *Journal of hazardous materials*. 2009;167(1-3):560-6; PMID: 19201085. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.024>.
  29. Qian X, Ren M, Zhu Y, Yue D, Han Y, Jia J, et al. Visible light assisted heterogeneous Fenton-like degradation of organic pollutant via  $\alpha$ -FeOOH/mesoporous carbon composites. *Environmental Science & Technology*. 2017;51(7):3993-4000; PMID: 28257179. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06429>.
  30. Zhang G, Gao Y, Zhang Y, Guo Y. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pillared rectorite as an efficient and stable Fenton-like heterogeneous catalyst for photodegradation of organic contaminants. *Environmental science & technology*. 2010;44(16):6384-9; PMID: 20704239. Available from: <https://doi.org/10.1021/es1011093>.
  31. Gonzalez-Olmos R, Martin MJ, Georgi A, Kopinke F-D, Oller I, Malato S. Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;125:51-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.022>.
  32. Wang Y, Zhao H, Li M, Fan J, Zhao G. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;147:534-45; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.017>.
  33. Li Y, Shen J, Hu Y, Qiu S, Min G, Song Z, et al. General flame approach to chainlike MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel (M= Cu, Ni, Co, Zn) nanoaggregates for reduction of nitroaromatic compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015;54(40):9750-7; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02090>.
  34. Zhao Y, He G, Dai W, Chen H. High catalytic activity in the phenol hydroxylation of magnetically separable CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014;53(32):12566-74; Available from: <https://doi.org/10.1021/ie501624u>.
  35. Qin Q, Liu Y, Li X, Sun T, Xu Y. Enhanced heterogeneous Fenton-like degradation of methylene blue by reduced CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *RSC advances*. 2018;8(2):1071-7; PMID: 35538971. Available from: <https://doi.org/10.1039/C7RA12488K>.
  36. Wang Y, Zhao H, Zhao G. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;164:396-406; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.047>.
  37. Zhou P, Zhang J, Zhang Y, Liang J, Liu Y, Liu B, et al. Activation of hydrogen peroxide during the corrosion of nanoscale zero valent copper in acidic solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016;424:115-20; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.022>.
  38. Ma X, Cheng Y, Ge Y, Wu H, Li Q, Gao N, et al. Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of norfloxacin. *Ultrasonics sonochemistry*. 2018;40:763-72; PMID: 28946483. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.025>.
  39. Wen G, Wang S-J, Ma J, Huang T-L, Liu Z-Q, Zhao L, et al. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition. *Journal of Hazardous Materials*. 2014;275:193-9; PMID: 24857902. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.002>.
  40. Gao Q, Sun Z. Facile fabrication of uniform MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Co, Ni, Cu) hollow spheres and their recyclable superior catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2018;18(8):5645-53; PMID: 29458620. Available from: <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15367>.
  41. Li X, Liu A, Chu D, Zhang C, Du Y, Huang J, et al. High performance of manganese porphyrin sensitized p-type CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocathode for solar water splitting to produce hydrogen in a tandem photoelectrochemical cell. *Catalysts*. 2018;8(3):108; Available from: <https://doi.org/10.3390/catal8030108>.
  42. Goyal A, Bansal S, Singhal S. Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Ni, Cu, Zn) nano ferrites. *International journal of hydrogen energy*. 2014;39(10):4895-908; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.050>.
  43. Hou C, Zhao D, Chen W, Li H, Zhang S, Liang C. Covalent organic framework-functionalized magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag nanoparticles for the reduction of 4-nitrophenol. *Nanomaterials*. 2020;10(3):426; PMID: 32121177. Available from: <https://doi.org/10.3390/nano10030426>.
  44. Frusteri L, Cannilla C, Todaro S, Frusteri F, Bonura G. Tailoring of Hydrotalcite-derived Cu-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Catalysts*. 2019;9(12):1058; Available from: <https://doi.org/10.3390/catal9121058>.
  45. Gao J, Gao S, Wei J, Zhao H, Zhang J. Catalytic combustion of dimethyl disulfide on bimetallic supported catalysts prepared by the wet-impregnation method. *Catalysts*. 2019;9(12):994; Available from: <https://doi.org/10.3390/catal9120994>.
  46. Li Z, Lyu J, Ge M. Synthesis of magnetic Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a highly efficient Fenton-like catalyst for methylene blue degradation. *Journal of Materials Science*. 2018;53(21):15081-95; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2699-0>.
  47. Koley P, Chandra Shit S, Joseph B, Pollastri S, Sabri YM, Mayes EL, et al. Leveraging Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-catalyzed biomass-derived furfural hydrodeoxygenation: a nanoscale metal-organic-framework template is the prime key. *ACS applied materials & interfaces*. 2020;12(19):21682-700; PMID: 32314915. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03683>.
  48. Zhang S, Zhao D, Hou C, Liang C, Li H. Facile one-pot synthesis of cellulose nanocrystal-supported hollow CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction. *Journal of Nanoparticle Research*. 2018;20(6):161; Available from: <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4259-6>.
  49. Liu W-J, Tian K, Jiang H, Yu H-Q. Harvest of Cu NP anchored magnetic carbon materials from Fe/Cu preloaded biomass: their pyrolysis, characterization, and catalytic activity on aqueous reduction of 4-nitrophenol. *Green Chemistry*. 2014;16(9):4198-205; Available from: <https://doi.org/10.1039/C4GC00599F>.
  50. Deka P, Deka RC, Bharali P. In situ generated copper nanoparticle catalyzed reduction of 4-nitrophenol. *New Journal of Chemistry*. 2014;38(4):1789-93; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3nj01589k>.
  51. Bai Y, Wang Q, Du C, Bu T, Liu Y, Sun X, et al. Three-dimensional Cu/C porous composite: Facile fabrication and efficient catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;553:768-77; PMID: 31254874. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.079>.
  52. Kang X, Teng D, Wu S, Tian X, Liu J, Li P, et al. Ultrafine copper nanoparticles anchored on reduced graphene oxide present excellent catalytic performance toward 4-nitrophenol reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020;566:265-70; PMID: 32007738. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.097>.
  53. Oulego P, Villa-García MA, Laca A, Diaz M. The effect of the synthetic route on the structural, textural, morphological and catalytic properties of iron(III) oxides and oxyhydroxides. *Dalton Transactions*. 2016;45(23):9446-59; PMID: 27187786. Available from: <https://doi.org/10.1039/C6DT00247A>.
  54. Zhang X, Feng M, Qu R, Liu H, Wang L, Wang Z. Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate

- fate activated with nano-scaled magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs. Chemical engineering journal. 2016;301:1-11;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2016.04.096>.
55. Tian C, Fu S, Lucia LA. Magnetic Cu<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles immobilized in situ on the surfaces of cellulose nanocrystals. Cellulose. 2015;22(4):2571-87;Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0658-3>.
  56. Parhizkar J, Habibi MH, Mosavian SY. Synthesis and Characterization of Nano CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Prepared by Sol-Gel Auto-Combustion with Ultrasonic Irradiation and Evaluation of Photocatalytic Removal and Degradation Kinetic of Reactive Red 195. Silicon. 2019;11(2):1119-29;Available from: <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9922-0>.
  57. Gangula A, Podila R, M R, Karanam L, Janardhana C, Rao AM. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol using Biogenic Gold and Silver Nanoparticles Derived from Breynia rhamnoides. Langmuir. 2011;27(24):15268-74;PMID: 22026721. Available from: <https://doi.org/10.1021/la2034559>.
  58. Guo Y, Zhang L, Liu X, Li B, Tang D, Liu W, et al. Synthesis of magnetic core-shell carbon dot@MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Zn and Cu) hybrid materials and their catalytic properties. Journal of Materials Chemistry A. 2016;4(11):4044-55;Available from: <https://doi.org/10.1039/C5TA10708C>.
  59. Hao P, Hu M, Xing R, Zhou W. Synergistic degradation of methylparaben on CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-rGO composite by persulfate activation. Journal of Alloys and Compounds. 2020;823:153757;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153757>.
  60. Wissmeyer G, Pleitez MA, Rosenthal A, Ntziachristos V. Looking at sound: optoacoustics with all-optical ultrasound detection. Light: Science & Applications. 2018;7(1):53;PMID: 30839640. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41377-018-0036-7>.
  61. Mulazzani QG, D'Angelantonio M, Venturi M, Hoffman MZ, Rodgers MA. Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe. The Journal of Physical Chemistry. 1986;90(21):5347-52;Available from: <https://doi.org/10.1021/j100412a090>.
  62. Liu S-Q, Feng L-R, Xu N, Chen Z-G, Wang X-M. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. Chemical Engineering Journal. 2012;203:432-9;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2012.07.071>.
  63. Wang Y, Li J, Sun J, Wang Y, Zhao X. Electrospun flexible self-standing Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibrous membranes as Fenton catalysts for bisphenol A degradation. Journal of Materials Chemistry A. 2017;5(36):19151-8;Available from: <https://doi.org/10.1039/C7TA04386D>.
  64. Ge M, Li Y, Liu L, Zhou Z, Chen W. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite microspheres: hydrothermal synthesis and photocatalytic performances. The Journal of Physical Chemistry C. 2011;115(13):5220-5;Available from: <https://doi.org/10.1021/jp108414e>.

# Magnetic recoverable Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as an efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction and methylene blue degradation

Vu Nang An<sup>1,2,\*</sup>, Le Thi Ngoc Hoa<sup>1,2</sup>, Dang Tan Phat<sup>1,2</sup>, Le Dang Thanh An<sup>1,2</sup>, Do Ngoc Hau<sup>1,2</sup>, Le Van Hieu<sup>1,2</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## ABSTRACT

In this study, the magnetic Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite was successfully prepared by a one-pot solvothermal method and evaluated for catalytic activity in the 4-nitrophenol (4-NP) reduction reaction and methylene blue (MB) degradation reaction. The structure, surface morphology, and properties of this catalyst were characterized by using several physicochemical methods such as Powder X-ray diffraction (PXRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), Brunauer–Emmett–Teller (BET), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), EDX mapping, and vibrating sample magnetometer (VSM). The Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst is spherical in shape with an average diameter of about 145 nm and a BET surface area ( $S_{BET}$ ) of 52 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. In both the 4-NP reduction and MB degradation reactions, this nanocomposite material showed high catalytic activity. The yield of 4-NP reduction reaction in the presence of NaBH<sub>4</sub> was 82% after 5 minutes. In this reaction, Cu metal both plays the role of direct electron transfer from BH<sub>4</sub><sup>-</sup> ions to 4-NP and participates in and promotes the electron transfer process between Cu<sup>+</sup>-Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> ion pairs in CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. For MB degradation reaction, under the stimulation of UVA radiation with the presence of oxalic acid (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) as a free radical-generating agent, the reaction yield was 98% after 40 minutes. In this process, Cu is an electron donor to reduce Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>2+</sup> in the CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> structure, contributing to promoting the formation of highly active free radicals to decompose MB. The catalytic efficiency, crystal structure, and morphology of Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite were stable over five consecutive uses in both two reactions.

**Key words:** magnetic Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite, MB degradation, one-pot solvothermal, 4-nitrophenol reduction, wastewater treatment

<sup>1</sup>University of Science, Ho Chi Minh City

<sup>2</sup>Vietnam National University Ho Chi Minh City

## Correspondence

**Vu Nang An**, University of Science, Ho Chi Minh City

Vietnam National University Ho Chi Minh City

Email: vnan@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 21-5-2022
- Accepted: 22-11-2022
- Published: 31-12-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i4.1190



## Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Cite this article :** An V N, Hoa L T N, Phat D T, An L D T, Hau D N, Hieu L V. **Magnetic recoverable Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as an efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction and methylene blue degradation.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(4):2431-2445.