

# Tổng hợp vật liệu hạt nano oxit sắt từ trên nền graphen

- Hồ Thị Tuyết Trinh
- Mai Thanh Tâm
- Hà Thúc Huy

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

( Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 12 tháng 08 năm 2015)

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với phương pháp khử in situ để tổng hợp graphen/ $Fe_3O_4$  và ứng dụng vật liệu tổng hợp được để hấp phụ các chất nhuộm màu trong xử lý môi trường. Quá trình tổng hợp bao gồm phản ứng đồng kết tủa dung dịch muối  $FeCl_2$  và  $FeCl_3$  để tạo thành hạt nano  $Fe_3O_4$  và các hạt nano được phân tán ổn định trong môi trường nhờ hợp chất chitosan tan trong nước. Đồng thời, graphen oxit (GO) bị khử để tạo thành graphen nhờ chất khử là axit L-ascorbic. Cấu trúc, hình thái, từ tính và các tính chất của vật liệu được chứng minh bởi

các phương pháp phân tích như: FTIR, XRD, TEM, SEM, VSM và TGA. Với phương pháp tổng hợp hiệu quả, ổn định và thân thiện môi trường, chúng tôi đã tổng hợp được các hạt nano  $Fe_3O_4$  có kích thước hạt từ 9-15 nm phân bố đơn xen trên các tấm graphen có độ dày khoảng đơn lớp và vài đơn lớp. Vật liệu tổng hợp được có độ từ hóa bão hòa là 41 emu/g. Kết quả của thí nghiệm hấp phụ cho thấy mô hình hấp phụ Rhodamin B phù hợp với phương trình đẳng nhiệt Langmuir hơn là Freundlich. Độ hấp phụ cực đại đạt được 38 mg/g.

**Từ khóa:** Graphen, nano  $Fe_3O_4$ , nanocomposit, graphen/  $Fe_3O_4$

## GIỚI THIỆU

Trong những năm qua, hạt nano từ tính  $Fe_3O_4$ , ngoài các ứng dụng trong y sinh học như làm giá mang dẫn truyền thuốc, làm tác nhân tương phản ảnh cộng hưởng từ..., còn được biết đến như là vật liệu hấp phụ mới có từ tính để làm sạch môi trường và có khả năng thu hồi một cách đơn giản bằng việc áp một từ trường ngoài để tách chất hấp phụ ra khỏi dung dịch [3]. So với phương pháp truyền thống, chẳng hạn như lọc, ly tâm, tách nhờ trọng lực, tách bằng từ tính đòi hỏi ít năng lượng hơn và có thể đạt được hiệu quả phân tách tốt hơn đặc biệt là với các chất hấp phụ có kích thước hạt nhỏ [4, 5, 7].

Thêm vào đó, trong một thập kỷ qua, graphen đã trở thành vật liệu được sự quan tâm đặc biệt của các nhà nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực như vật lý, hóa học, khoa học vật liệu, và các ngành khác.... Graphen với những tính chất đặc biệt vượt trội như diện tích bề mặt riêng cao ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ), tính ổn định hóa học tốt và tương tác  $\pi$ - $\pi$  mạnh của vòng thơm hứa hẹn cho hiệu quả hấp phụ tốt đối các chất nhuộm màu, các ion kim loại nặng ...[5, 8]. Tuy nhiên, như đã biết, graphen sau khi điều chế có xu hướng kết tụ thành đa lớp, rất khó phân tán trong nước đồng thời khả năng thu hồi thấp sau khi sử dụng.

Do đó, nhóm nghiên cứu đã tổng hợp vật liệu nanocomposit graphen/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có cả ưu điểm và khắc phục được nhược điểm của cả graphen và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> riêng lẻ.

## THỰC NGHIỆM

### Hóa chất và dụng cụ

Các hóa chất chính: Graphit (Sigma), acid sulfuric 98 % (Trung Quốc), natri nitrat (Trung Quốc), kali permanganat (Việt Nam), muối sắt (III) clorur (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), muối sắt (II) clorua (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) (Trung Quốc), amoniac 25 % (Trung Quốc), acid L-ascorbic (Prolabo, Pháp), chitosan tan trong nước là sản phẩm của Trung tâm nghiên cứu và triển khai công nghệ bức xạ, Tp. Hồ Chí Minh, Rhodamin B (Trung Quốc), muối chì(II) nitrat (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (Ấn Độ) và các loại dung môi cần thiết khác.

### Các phương pháp phân tích vật liệu

Hình thái, cấu trúc của GO và RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được xác định bằng các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD-D8 advance Bruker-Đức), quang phổ hồng ngoại (FTIR-VERTEX 70-Bruker), TEM (JEOL- JEM-1400), SEM (JEOL- JSM -7001F).

Quá trình hấp phụ của Rhodamin B trên vật liệu RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được khảo sát thông qua việc xác định mật độ quang trên máy UV-VIS-NIR (V670).

Độ bền nhiệt của GO và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được khảo sát bằng TGA (QA500)

Diện tích bề mặt của vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt BET (NOVA 3200e- Quantachrome Instrument).

Độ bão hòa từ hóa của vật liệu được đo bằng từ kế mẫu rung VSM (GMW Magnet systems electromagnet).

### Tổng hợp graphit oxit

Graphit oxit được tổng hợp bằng phương pháp của Hummers [10]. Theo đó, 10 g graphite và 0,5 g NaNO<sub>3</sub> lần lượt được cho vào trong 300 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đậm đặc. Hỗn hợp được khuấy đều và làm lạnh ở 0 °C. Sau đó 35 g KMnO<sub>4</sub> được cho từ từ vào hệ (chú ý giữ nhiệt độ của hệ huyền phù không quá 20 °C). Sau đó, nhiệt độ của hệ được nâng lên đến 35 °C trong 2 giờ để phản ứng oxi hóa graphit xảy ra. Tiếp theo, 400 mL nước cất được thêm vào. Sau khi pha loãng, nhiệt độ của hệ được nâng lên 98 °C và giữ ở nhiệt độ này trong vòng 30 phút. Kết thúc 30 phút, huyền phù tiếp tục được pha loãng với 1,0 lít nước cất và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % được thêm vào hỗn hợp để khử MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> còn dư trong hỗn hợp. Sau khi xử lý bằng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hỗn hợp có màu vàng sáng. Cuối cùng sản phẩm được ly tâm, rửa nhiều lần bằng acetone và sấy khô ở 60 °C.

### Tổng hợp nanocomposit graphen/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

200 mL hỗn hợp hai dung dịch muối FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (chứa 0,0045 mol Fe<sup>2+</sup>) và FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (chứa 0,009 mol Fe<sup>3+</sup>) được khuấy đều bằng máy khuấy cơ (tốc độ khuấy cố định). Dung dịch NH<sub>3</sub> 25 % được thêm vào hỗn hợp dung dịch với tốc độ 1 giọt/giây. Khi hỗn hợp dung dịch đạt đến pH=10 cho thêm 50 mL dung dịch chitosan tan trong nước (nồng độ 6,66 mg/mL), giai đoạn này phản ứng diễn ra trong vòng 1 giờ, ở 80 °C.

Sau đó hạ nhiệt độ phản ứng xuống 25 °C và thêm 200 mL GO huyền phù (1 mg GO/mL H<sub>2</sub>O), phản ứng trong 1 giờ. Cuối cùng cho thêm 1,0 g acid ascorbic, nâng nhiệt độ phản ứng lên 95 °C trong 4 giờ. Hỗn hợp thu được sau phản ứng gồm kết tủa màu đen (RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) và các chất hòa tan. Sản phẩm sau đó được lọc, rửa bằng nước khử ion trên lọc, và sấy chân không ở 60°C cho đến khi trọng lượng không đổi.

Để so sánh hình thái và tính chất của RGO được tổng hợp riêng và RGO trong nanocomposite graphen/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, chúng tôi đã cô lập RGO trong nanocomposite bằng cách loại bỏ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bằng dung dịch HCl. Mẫu RGO tách từ nanocomposite graphen/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được ký hiệu là i-RGO.

### Ứng dụng nanocomposit RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trong hấp phụ Rhodamin B (RhB) - Khảo sát mô hình hấp phụ RhB trên RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Nồng độ của các mẫu được pha theo tỉ lệ như ở Bảng 1. RhB là chất bị hấp phụ, RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là chất hấp phụ. Quy trình khảo sát hấp phụ được thực hiện như sau: các mẫu được siêu âm trong vòng 1 phút (để tăng tính đồng nhất của hệ), sau đó để cân bằng trong 2 giờ. Sau 2 giờ, phần mẫu rắn được tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm vĩnh cửu. Dung dịch thu được sau hấp phụ được đo UV-VIS để xác định mật độ quang, từ đó suy ra nồng độ cân bằng của mẫu. Các kết quả sau đó được tính toán và xây dựng đồ thị.

**Bảng 1. Các thông số của thí nghiệm khảo sát mô hình hấp phụ RhB**

Số thứ tự mẫu	Nồng độ RGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (g/L)	Nồng độ RhB (mg/L)	Thể tích mẫu (mL)
1	0,14	1,5	10,0
2	0,14	2,0	10,0
3	0,14	3,0	10,0
4	0,14	3,5	10,0
5	0,14	4,0	10,0
6	0,14	4,5	10,0
7	0,14	5,0	10,0
8	0,14	5,5	10,0
9	0,14	6,0	10,0

### Khảo sát hiệu quả tái sử dụng của RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Mẫu RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (nồng độ 0,7 g/L) sau khi tiến hành hấp phụ RhB (nồng độ 5 mg/L) lần thứ nhất được giải hấp bằng dung môi etylen glycol. Mẫu sau khi được giải hấp lại được tiếp tục cho hấp phụ lần thứ nhì. Quá trình này lặp lại 4 lần. Nồng độ RhB cân bằng được xác định tương tự như những thí nghiệm trước. Các số liệu được xử lý và xây dựng đồ thị.

### KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

#### Tổng hợp graphit oxit

Do quá trình oxy hóa nên GO có các nhóm chức như epoxy, -OH, -COOH, hiện diện trong cấu trúc và kết quả FTIR cho thấy điều đó. Hình 1 cho thấy mũi ở số sóng 3376 cm<sup>-1</sup> là mũi của nhóm -OH của GO, và của nước hấp phụ và tạo

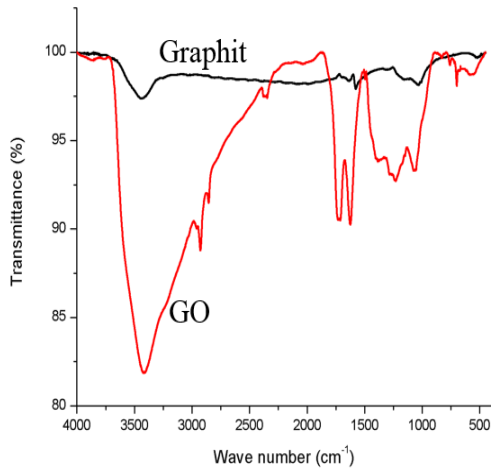
liên kết hydrogen giữa các lớp graphit. Mũi -OH có dạng bầu - đặc trưng của liên kết hydrogen liên phân tử. Đó có thể là liên kết giữa nhóm -OH của GO với nước hấp phụ trong khoang, hoặc giữa các nhóm -OH của GO với nhau. Mũi 2925 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động C-H của nhóm -

CH<sub>2</sub>, và -CH<sub>3</sub> tồn tại ở ngoài rìa các lớp graphit. Mũi ở số sóng 1727 cm<sup>-1</sup> là đặc trưng cho nhóm carbonyl của aldehyd hoặc acid hoặc ceton. Mũi 1613 cm<sup>-1</sup> tương ứng với O-H trong nước bị hấp phụ. Hai mũi ở 1225 cm<sup>-1</sup> và 1052 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động của C-OH của nhóm hydroxyl và C-O của epoxy.

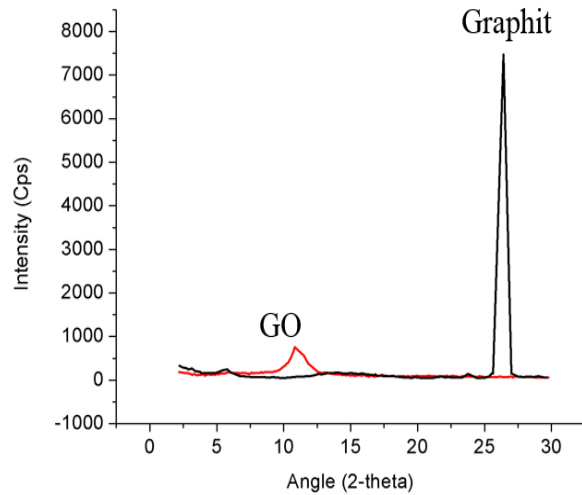
Sự hình thành các nhóm chức phân cực epoxy, -OH, -COOH đồng thời với sự có mặt

của nước ở giữa các lớp GO trong quá trình phân ứng, đã làm cho khoảng cách giữa các lớp GO lớn hơn so với graphite ban đầu. Kết quả XRD (Hình 2) chứng minh điều này. Bề rộng của mũi hẹp, cường độ mũi cao chứng tỏ graphite có cấu trúc lớp hoàn hảo với khoảng cách giữa hai lớp liên tiếp là 3,372 Å. Hình 2 cho thấy sau khi bị oxy hóa, mũi

đặc trưng của graphite (tại  $2\theta = 26,5^\circ$  với  $d = 3,372$  Å) đã biến mất, thay vào đó là sự xuất hiện của một mũi tại  $2\theta = 10,5^\circ$  ứng với  $d = 7,970$  Å chứng tỏ khoảng cách  $d$  giữa hai lớp GO đã rộng ra. Mũi khá bầu (trải dài từ  $2\theta = 9,5^\circ$  đến  $2\theta = 12,5^\circ$ ), cho thấy sự sắp xếp của các lớp không còn chặt chẽ như ban đầu.



của graphite và GO

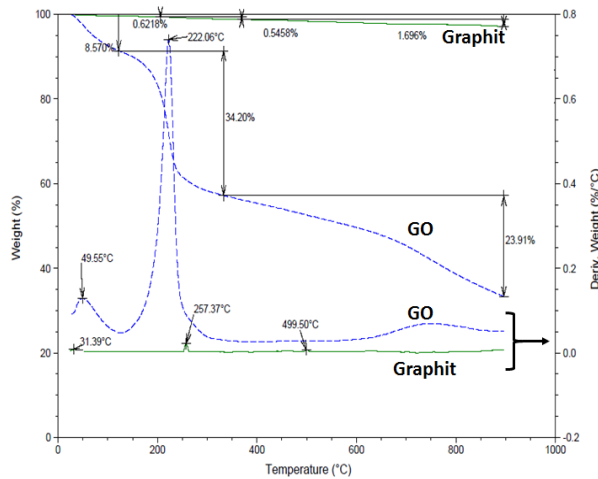


Hình 1. Phổ IR của graphite và GO

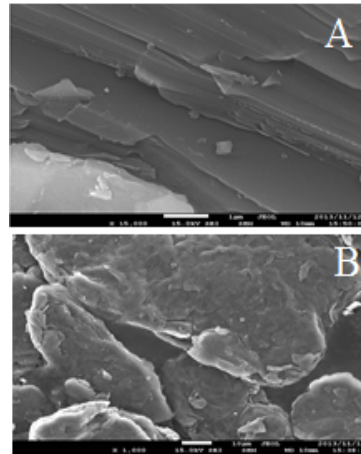
Hình 2. Giản đồ XRD

Các nhóm chức phân cực của GO giúp cho vật liệu có khả năng phân tán tốt trong nước ở dạng huyền phù. Với sự hỗ trợ của sóng siêu âm và với nồng độ GO/H<sub>2</sub>O thích hợp, huyền phù GO bền trong nhiều ngày. Tuy nhiên, các nhóm chức chứa oxy này sẽ bị phân hủy khi ở nhiệt độ cao. Chính điều này làm cho GO không bền nhiệt, đây là điểm khác biệt quan trọng so với graphite. Kết quả phân tích nhiệt TGA (Hình 3) cho thấy trong khoảng nhiệt độ từ 50 °C đến 120 °C, có sự sụt giảm 8,57 % khối lượng là do nước và aceton hấp phụ trong

không gian GO bay hơi. Từ 150 °C đến 375 °C, các nhóm chức chứa oxy bắt đầu phân hủy gây nên sự sụt giảm 34,20 % khối lượng. Sự sụt giảm khối lượng mạnh ở giai đoạn này cho thấy mức độ oxy hóa graphite cao. Lên đến 800 °C thì các nhóm chức hầu như được loại bỏ hoàn toàn, đồng thời xảy ra sự cắt mạch carbon. Ảnh SEM (hình 4) của graphite và GO, cho thấy sau khi oxy hóa GO vẫn còn cấu trúc lớp như graphite, tuy nhiên bề mặt có sự bong tróc và nhám hơn so với graphite.



Hình 3. Giải đồ TGA của graphit và GO



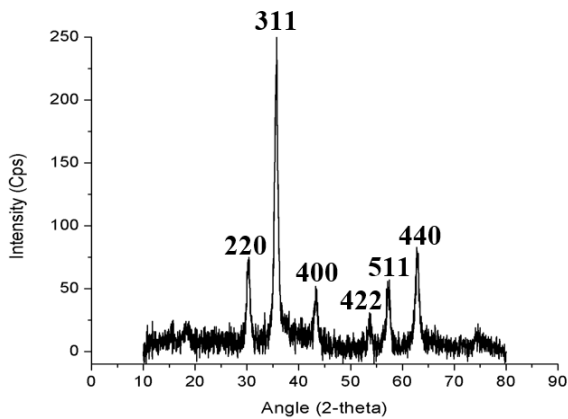
Hình 4. Ảnh SEM của (A) graphit và (B) GO

**Tổng hợp nanocomposit graphen/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

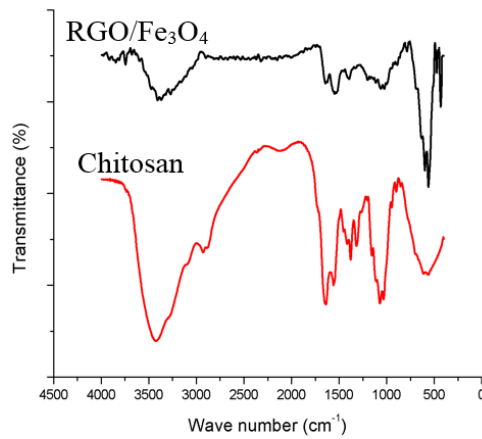
Hình 5 cho thấy các mũi nhiễu xạ tại 2θ= 30,1°; 35,5°; 43,1°; 57,0° và 62,6° được đánh dấu tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (511) và (440) tương ứng với giải đồ chuẩn đặc trưng cho cấu trúc tinh thể Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [6].

Hình 6 cho thấy các mũi dao động của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trong phổ FTIR. Mũi ở số sóng 3397,20 cm<sup>-1</sup> và

1725 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động –OH liên kết trên bề mặt hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và của nước. Mũi đôi 632 cm<sup>-1</sup> và 584 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động Fe–O. Khi có sự hiện diện của chitosan, các mũi đặc trưng cho các nhóm –OH, –NH<sub>2</sub> (3428 cm<sup>-1</sup>, 1637 cm<sup>-1</sup>, 1558 cm<sup>-1</sup>), –OCH<sub>3</sub> (1320 cm<sup>-1</sup>), –CH<sub>2</sub> (1420 cm<sup>-1</sup>), –C–O–C (1070 cm<sup>-1</sup>; 1032 cm<sup>-1</sup>) trên chitosan hiện rõ trên phổ đồ.

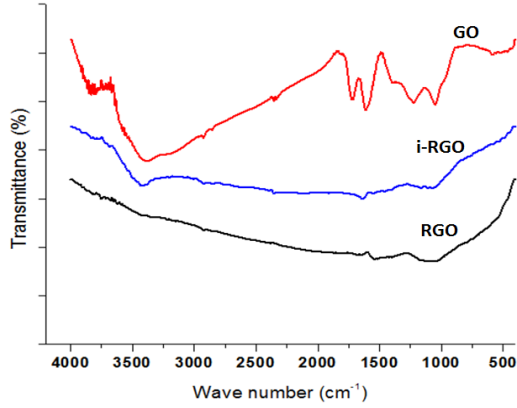


Hình 5. Giải đồ XRD của RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



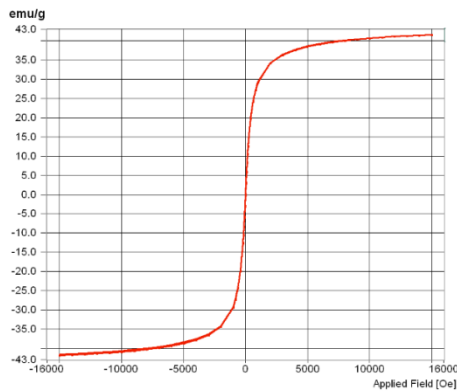
Hình 6. Phổ IR của chitosan và RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Phổ FTIR (Hình 7) cho thấy các nhóm chức chứa oxy như  $-OH$ ,  $-C=O$ ,  $-C-O$  trên GO đều bị khử. Mặc dù chúng không bị mất đi hoàn toàn nhưng cường độ mũi của chúng trên RGO giảm đi rõ rệt so với GO chứng tỏ hiệu quả khử của chất



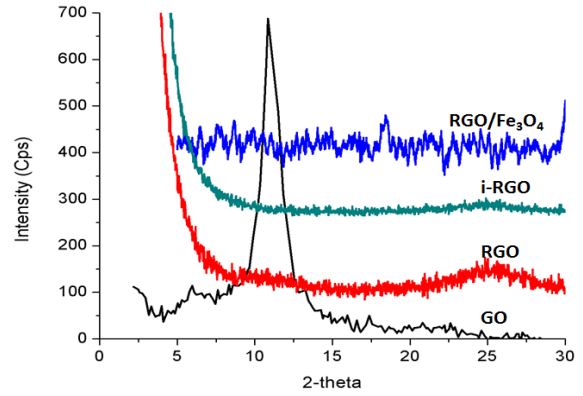
**Hình 7.** Phổ IR của GO, i-RGO và RGO

Hình 8 cho thấy sau khi bị khử, mũi đặc trưng  $d_{002}$  của GO ( $2\theta = 10,5^\circ$  ứng với  $d = 7,97 \text{ \AA}$ ) đã biến mất hoàn toàn. Như vậy có thể kết luận được rằng quá trình siêu âm đã biến graphit oxit (cấu trúc đa lớp) thành graphen oxit (cấu trúc đơn lớp). Tuy nhiên, quá trình khử loại bỏ các nhóm chức



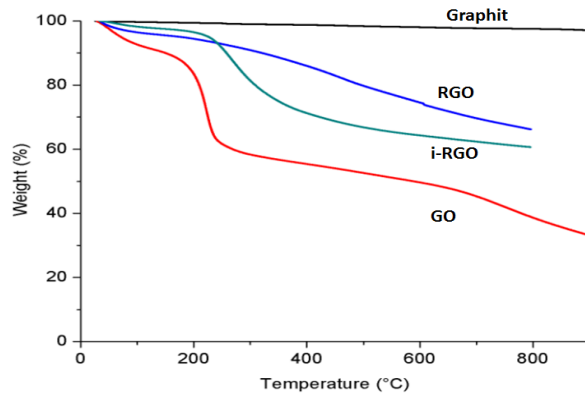
**Hình 9.** Đường cong từ hóa của mẫu RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và GO

khử là khá tốt. Không có sự khác biệt nhiều giữa mẫu RGO (khử riêng lẻ với sự không có mặt của oxit sắt từ) và i-RGO (mẫu RGO được tách từ mẫu RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).



**Hình 8.** Giảm độ XRD của RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, i-RGO, RGO và GO

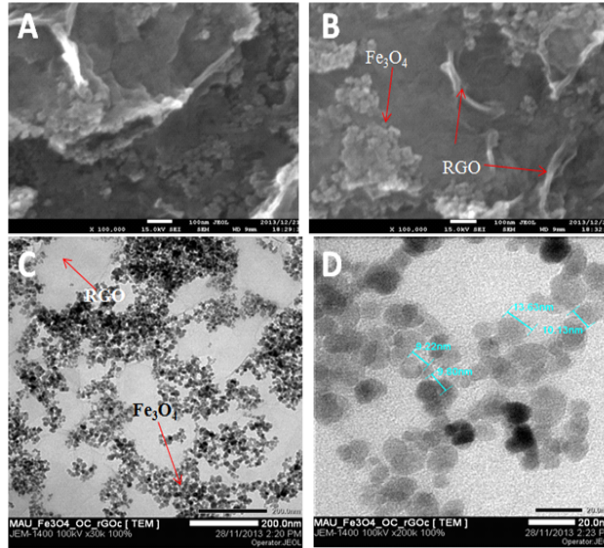
chứa oxy làm tương tác Van der Waals giữa các tấm RGO tăng lên, dẫn đến sự tụ tập về cấu trúc lớp ban đầu của graphit  $d_{002} = 26,5^\circ$ . Trong khi đó, trong mẫu nanocomposit RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hoàn toàn không có mũi tại vị trí  $d_{002} = 26,5^\circ$  chứng tỏ các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nằm trên các tấm RGO sẽ ngăn cản khuynh hướng kết tụ của RGO.



**Hình 10.** Đường cong từ hóa của mẫu RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và GO

Mẫu i-RGO tách từ mẫu RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kém bền nhiệt so với mẫu RGO đơn lẻ. Điều này có nghĩa là quá trình khử in situ (khử GO có mặt trong mẫu nanocomposit) ít hiệu quả hơn so với chỉ khử trực tiếp GO. Điều này cũng hợp lý khi quan sát vào các bước phân hủy nhiệt của i-RGO,

mặc dù bền nhiệt hơn GO nhưng hình dáng như của GO (Hình 9). Đường cong từ hóa của mẫu RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tổng hợp được có lực kháng từ và độ từ dư bằng không. Chúng tỏ rằng mẫu khảo sát có tính siêu thuận từ. Mẫu có độ từ hóa bão hòa đạt 42 emu/g (Hình 10).



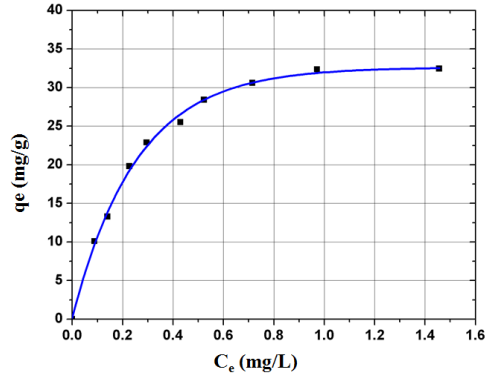
Hình 11. Ảnh SEM (A, B) và TEM (C, D) của mẫu RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Quan sát ảnh TEM nhận thấy mẫu nanocomposite tổng hợp được có đặc điểm là các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nằm xen kẽ trên các tấm RGO (Hình 11). Hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có kích thước nano (đ hạt khoảng 9-15 nm). Hàm lượng RGO thấp hơn nhiều so với hạt nano từ và RGO tồn tại ở dạng tấm với bề dày khoảng vài lớp.

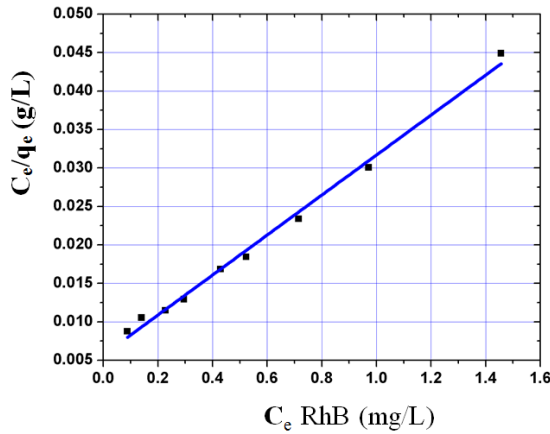
### Ứng dụng hấp phụ Rhodamin B

Quá trình hấp phụ đẳng nhiệt thể hiện mối

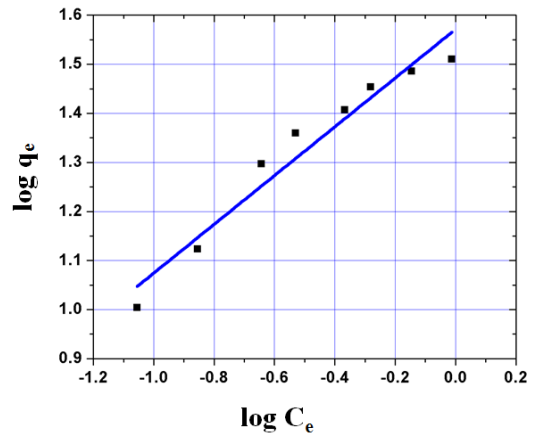
quan hệ giữa khối lượng của chất bị hấp phụ hấp phụ trên một đơn vị khối lượng của chất hấp phụ ( $q_e$ , mg/g) và nồng độ của chất bị hấp phụ trong dung dịch ở một nhiệt độ xác định trong điều kiện cân bằng ( $C_e$ , mg/L) (Hình 12). Để xác định các thông số liên quan đến quá trình hấp phụ RhB, các dữ liệu thực nghiệm được phân tích theo hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.



**Hình 12.** Đường hấp phụ đẳng nhiệt của RhB trên RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (pH = 7; 25°C). Nồng độ ban đầu của RhB thay đổi từ 1,5 đến 6,0 mg/L. Nồng độ của RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là 0,14 g/L, hấp phụ trong 2 giờ.



**Hình 13.** Đường hấp phụ đẳng nhiệt của RhB trên RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> theo mô hình Langmuir (pH = 7; 25°C).



**Hình 14.** Đường hấp phụ đẳng nhiệt của RhB trên RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> theo mô hình Freundlich (pH = 7; 25°C).

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir giả định rằng về mặt năng lượng thì bề mặt chất hấp phụ đồng nhất, hấp phụ đơn lớp và thuận nghịch. Mô hình này được biểu diễn theo phương trình: [1, 2, 4]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(Q_{max}b)} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (1)$$

Trong đó, q<sub>e</sub> độ hấp phụ cân bằng (mg/g);

C<sub>e</sub> là nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/L). Q<sub>max</sub> và b là hằng số Langmuir theo thứ tự là độ hấp phụ cực đại (mg/g) và năng lượng hấp phụ (L/mg). Đồ thị Hình 13 giúp xác định các hằng số trong phương trình Langmuir.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich được đề nghị theo phương trình: [1, 2, 4]

$$\log q_e = \log k + (1/n)\log C_e$$

2)



Trong đó,  $q_e$  là độ hấp phụ cân bằng (mg/g);  $k$  là hằng số Freunlich;  $n$  là hệ số có mối liên hệ với khối lượng và cường độ hấp phụ,  $n$  càng lớn thì sự tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ càng mạnh,  $C_e$  là nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/L). Đồ thị Hình 14 giúp xác định các hằng số trong phương trình Freunlich.

Các hằng số trong phương trình Langmuir và Freunlich được thể hiện ở Bảng 2. Các số liệu cho thấy quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir ( $R^2 = 0,99$ ) hơn là mô hình Freunlich ( $R^2 = 0,95$ ). Độ hấp phụ cực đại đạt được trong mô hình Langmuir là 38,46 mg/g.

Từ kết quả thí nghiệm hấp phụ, chúng tôi đã kiểm tra khả năng tái sử dụng của vật liệu (Bảng 3). Kết quả ở Bảng 3 cho thấy hiệu quả hấp phụ giảm dần sau mỗi lần tái sử dụng. Đến vòng hấp phụ thứ tư, mức độ loại bỏ còn khoảng 88 % so với lần thứ nhất. Như vậy khả năng tái sử dụng của vật liệu là khá tốt.

**Bảng 2.** Các giá trị hằng số hấp phụ Langmuir và Freunlich

Giá trị các hằng số hấp phụ	
Langmuir	Freunlich
$Q_{max} = 38,46$ (mg/g)	$k = 37,3$
$b = 4,5$	$n = 2,0$
$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,95$

**Bảng 3. Lượng RhB bị hấp phụ trên RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sau các lần hấp phụ lặp lại. Nồng độ đầu của RhB là 5 mg/L, của RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là 0,7 g/L**

Vòng hấp phụ	Lượng RhB bị hấp phụ (mg/g)
1	6,96
2	6,61
3	6,26
4	6,12

**KẾT LUẬN**

Đã tổng hợp được thành công vật liệu nanocomposit graphen/oxit sắt từ trong đó kích thước hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trung bình từ 9–15 nm, với độ phân tán khá hẹp. RGO tồn tại ở dạng tấm. Sự hiện diện của chitosan tan trong nước giúp mẫu nanocomposit ít bị sa lắng, phân tán tốt hơn trong môi trường nước. Đường hấp phụ đẳng nhiệt phù hợp với phương trình Langmuir, với  $Q_{max} = 38$  mg/g. Khả năng tái sử dụng của vật liệu hấp phụ là khá tốt, hiệu quả loại bỏ RhB còn khoảng 88 % sau bốn lần hấp phụ (so với lần hấp phụ đầu tiên).

# Synthesis of graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano composites

- Ho Thi Tuyet Trinh
- Mai Thanh Tam
- Ha Thuc Huy

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

*In this work, we have demonstrated a coprecipitation method combined in situ-reduction method for the synthesis of graphene/magnetite nanocomposites (MRGO) and for its application in dye removal from aqueous media for the environmental water treatment. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano particles were synthesized by coprecipitation method, and water-soluble chitosan was used as surface-active substances to help the dispersion stability of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano particles. In addition, graphene oxide (GO) was reduced into graphene by L-ascorbic acid. The structure, morphology, and magnetic characteristics of the nanosized composite were investigated by analysis*

*methods such as XRD, FTIR, TEM, SEM, VSM, TGA ... The synthesis method is efficient, scalable, green, and controllable. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in size of 9-15 nm were homogeneously dispersed onto graphene sheets. The saturated magnetization of MRGO is 41 emu/g. Adsorption isotherm of Rhodamine (RhB) onto RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites were studied in a batch system. The experimental results showed that the adsorption data were much fitted with Langmuir adsorption isotherms than with Freundlich isotherms. The maximum adsorption capacity of RhB on MRGO is 38 mg/g.*

**Keyword:** Graphene, nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nanocomposite, graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. L. Ai, C. Zhang, Z. Chen, Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *J Hazard Mater*, 192, 3, 1515-24 (2011).
- [2]. Roy, J. Bhattacharya, Removal of Cu(II), Zn(II) and Pb (II) from water using microwave-assisted synthesized maghemite nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 493-500 (2012).
- [3]. R. Strobel, S.E. Pratsinis, Direct synthesis of maghemite, magnetite and wustite nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Advanced Powder Technology*, 20, 2, 190-194 (2009).
- [4]. H. Sun, L. Cao, L. Lu, Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. *Nano Research*, 4, 6, 550-562 (2011).
- [5]. S. Park, R.S. Ruoff, Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*, 49, 3019–3023 (2011).

- [6]. K. Wonbae, et al. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta*, 94, 348– 352 (2012).
- [7]. Y. Yao, et al., Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ graphene nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 184, 326-332 (2012).
- [8]. Zhu, Y., et al., Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater*, 22, 35, 3906-24 (2010).
- [9]. Gao, J., et al., Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chemistry of Materials*, 22, 7, 2213-2218 (2010).
- [10]. W.S. Hummers, R.E. Offerman, Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6, 1339 (1958)